

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Hetauteursrecht van den inhoud van dit blad wordt verzekerd volgens de Wet v. 28 Juni 1881, St. bl. N^o. 124

Nr. 9.

4 Maart 1911.

8^e Jrg.

INHOUD: W. SCHUT, chem. docts., Keteenen (verzamelreferaat). — Prof. Dr. R. H. SALTET, Keuringsdiensten van voedingsmiddelen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industriele mededeelingen, enz. — Ingekomen verhandeling. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

KETEENEN.

Verzamelreferaat

DOOR

W. SCHUT.

In de Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.¹⁾ publiceerden STAUDINGER en zijn medewerkers hunne, zoowel in theoretisch als experimenteel opzicht belangrijke onderzoekingen over eene tot nu toe onbekende klasse van verbindingen, die zij met den naam van „Keteenen” bestempelden.

Ik wil trachten een kort overzicht te geven van de uitgebreide mededeelingen, die zij over dit onderwerp in het licht deden zien en tevens wijzen op eenige interessante kwesties, die er mede in verband staan.

Keteenen zijn gekenmerkt door de groep $\text{>C} = \text{C} = \text{O}$. De vrije valenties kunnen beide of een van beide door H verzadigd zijn, of gelijke of ongelijke aromatische en aliphatische koolwaterstofresten binden.

Het eenvoudigste keteen, waarvan men alle andere kan afgeleid denken, is het $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{O}$. Is hierin 1 H door een koolwaterstofrest

(R) vervangen, zoodat de groep $\begin{array}{c} \text{>C} = \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ aanwezig is, dan noemt

¹⁾ De mededeelingen nummer ik van I—XIV en verwijfs door een nummer tusschen haakjes in den tekst naar de betreffende verhandeling.

I. Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **38**, 1735 (1905). II. Ibid. **39**, 968 (1906). III. Ibid. **39**, 3062 (1906). IV. Ibid. **40**, 1145 (1907). V. Ibid. **40**, 1149 (1907). VI. Ibid. **41**, 594 (1908). VII. Ibid. **41**, 906 (1908). VIII. Ibid. **41**, 1355 (1908). IX. Ibid. **41**, 1493 (1908). X. Ibid. **41**, 2208 (1908). XI. Ibid. **41**, 4461 (1908). XII. Ibid. **42**, 4213 (1909). XIII. Ibid. **42**, 4249 (1909). XIV. Ibid. **42**, 4908 (1908).

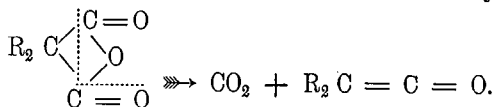
STAUDINGER deze „Aldoketeenen”; zijn beide gesubstitueerd door R dan spreekt hij van „Ketoketeenen”.

Men kan een aldoketeen beschouwen als een aldehyd, waarin de O door $C=O$ is vervangen, een ketoketeen als een keton, waarin dezelfde substitutie heeft plaats gehad.

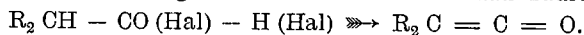
Alvorens de verschillende, door S. bereide, verbindingen te beschrijven, wil ik eerst de methoden noemen, die met min of meer succes ter verkrijging ervan werden toegepast:

1. Verreweg de voornaamste is deze: Met zinkspanen worden aan verbindingen:
$$\begin{array}{c} R_1 \backslash \\ R_2 \backslash \end{array} C \begin{array}{c} (Hal) / \\ C=O / \end{array} \quad 2 \text{ (Hal) onttrokken. De methode is zeer algemeen toepasbaar en geeft goede resultaten.}$$

2. CO_2 -afsplitsing bij derivaten van malonzuuranhydride:



3. H-(Hal) onttrekking met tertiaire aminen aan zuurhalogenen:



Deze methode is alleen mogelijk bij keteenen, die zich niet te snel polymeriseeren, en is daarom nog niet met succes toegepast.

A. Keto-keteenen.

Diphenylketeen (I, IV, VIII, IX, XIII).

STAUDINGER trachtte deze verbinding te bereiden volgens laatstgenoemde methode, doch volkomen analoog met WEDEKIND's ¹⁾ resultaten ontstond steeds een polymeer.

Meer succes had hij met de eerste methode:

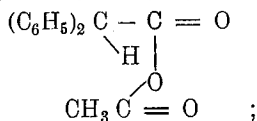
Aan een aetherische oplossing van $(C_6H_5)_2CCl - COCl$ werden zinkspanen toegevoegd, terwijl een CO_2 -stroom werd doorgeleid. Dadelijk na afloop der reactie werd het gevormde $ZnCl_2$ met petroleum-aether neergeslagen. Verzuimt men dit, dan gaat bij volgende destillatie in vacuo niets over en verharst de massa geheel.

Het aldus gevormde keteen, dat in gele kristallen verkregen werd, vertoont de volgende eigenschappen:

Het geeft met *zuurstof*: een dik vloeibaar product, met *water*: diphenylazijnzuur, met *alcohol*: diphenylazijnzurester, met *aniline*: diphenylacetanilide, met *ammoniak*: diphenylacetamide, met een

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 1631 (1906).

organisch zuur: gemengd anhydride, bijv. met azijnzuur:



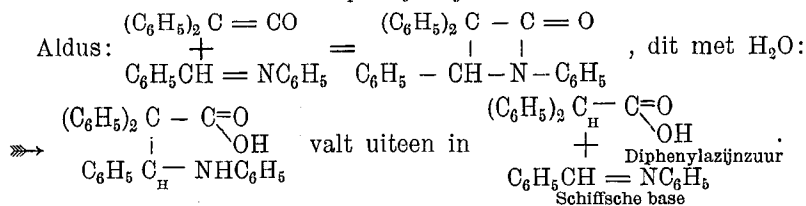
met *droog HCl*: diphenylacetylchloride, met *HCl en aether*: diphenylazijnester.

S. veronderstelt in dit laatste geval, dat eerst het zuurchloride ontstaat, dat zich met $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ vervolgens omzet in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ en ester. Dit is m.i. met 't oog op WEDEKIND's onderzoeken (loc. cit.) zeer waarschijnlijk. Deze had te doen met polymerisatieproducten der toen nog onbekende keteenen en vond (p. 1632 sub 4), dat in aetherische oplossing — vooral bij aanwezigheid van metaalchloriden — het oplosmiddel aan de reactie deelneemt onder vorming van aethylesters der overeenkomstige zuren. Als uitgangspunct had hij dus hetzelfde lichaam, dat nu S. als tusschenproduct aanneemt.

Met *tertiaire basen*, bijv. chinoline, ontstaan verbindingen, die 2 mol. keteen¹⁾ op 1 mol. chinoline bevatten. Zij zijn in chloroform sterk gedissocieerd, zoodat ze in dit oplosmiddel alle keteenreacties geven. Daar deze keteenbasen veel gemakkelijker te hanteeren zijn, dan de zoo uiterst gevoelige keteenen zelf, zijn ze van groot belang.

Iets uitvoeriger wil ik stilstaan bij de additie van *keto-keteenen* aan de $\text{C} = \text{N}$ - en $\text{C} = \text{O}$ -groep, het eerst bestudeerd bij het diphenylketeen (IV).

Bij additie van $\text{>C} = \text{N}$ — (bijv. Schiff'sche basen) ontstaat dan een β -lactam, zooals blijkt uit de ontleding — door koken met water en alcoholische kali — in diphenylazijnzuur en Schiff'sche base.

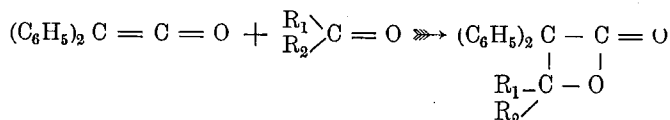


1) WEDEKIND vindt [Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 1269 (1909)] bij bereiding van polymeren van $(\text{CH}_2)_3\text{C} = \text{CO}$ volgens de boven besproken methode,

behalve $(\text{CH}_3)_2 = \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \end{array} \text{C} = (\text{CH}_3)_2$ ook nog zeer bestendige lichamen bestaande uit 1 mol. keteen op 1 mol. base, door hem *ketenium* verbindingen genoemd. Zij ontleden eerst bij verhitting met zoutzuur in toegesmolten buizen bij 130°.

STAUDINGER werkte uitsluitend met cyclische, WEDEKIND met aliphatische stikstofbasen.

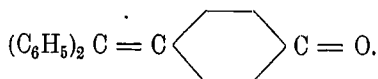
Bij additie aan $\text{>C}=\text{O}$ vormt zich een β -lacton (VIII)



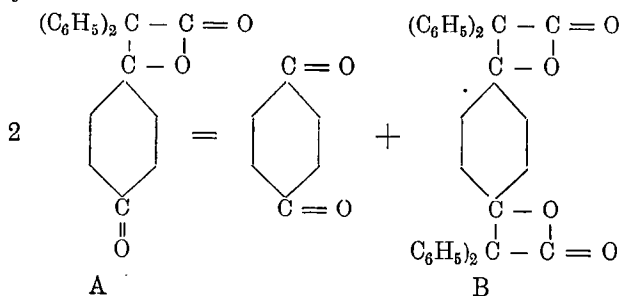
De reactie verloopt langzamer dan bij Schiff'sche basen. In 't algemeen reageert $\text{C}=\text{O}$ minder snel dan $\text{C}=\text{N}$. Bijv. benzophenon en benzaldehyde reageeren niet in de kou in verdunde oplossing; Schiff'sche basen echter wel.

Als voorbeeld van de werking van keteenen met de groep $\text{>C}=\text{O}$ onderzocht S. het additie-product van diphenylketeen aan:

1^e. *Chinon*. Hier ontstaan verbindingen van 1 mol. keteen op 1 mol. chinon. Zij verliezen bij verhitting, evenals alle ¹⁾ β -lactonen CO_2 en gaan over (bij verhitting tot 100° in vacuo) in



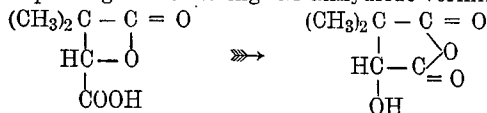
Verwarmt men tot de stof smelt, dan is 't verloop der reactie waarschijnlijk:



B verliest 2CO_2 en geeft $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C} \text{ (cyclohexadiene ring) } \text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Er is echter één bezwaar tegen deze verklaring der reactie: Men moet afsplitsing van keteen aannemen, dat zich dan weer aan de intact gebleven $\text{C}=\text{O}$ -groep van het andere mol. A addeert en B vormt. Nu zou eventueele keteenvorming met aniline gemakkelijk aan te toonen zijn (anilide!), doch dit is nooit gelukt.

¹⁾ Zie voor uitzondering Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 3270 (1900), waar in plaats van CO_2 -afplitsing verschuiving en anhydride-vorming plaats heeft:



en dat *invoering van andere groepen* in het mol. de reactie, onder invloed van gekruiste dubbele bindingen te voorschijn geroepen, geheel kan doen ophouden (tetrachloorchinon).

STAUDINGER heeft vooral den invloed van substituenten op het verloop der reactie uitvoerig nagegaan, zich daarbij natuurlijk beperkende tot verbindingen met een of meer dubbele bindingen. Hij gaat uit van :



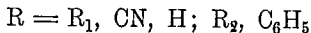
waarin R verschillende atomen en atoomgroepen voorstelt, R_1 en R_2 echter steeds dezelfde zijn

(n.l. $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} -$ en $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} - \text{CH} : \text{CH} -$).

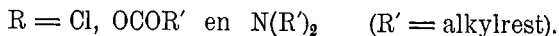
Onder dezelfde omstandigheden wordt nu de CO_2 -ontwikkeling gemeten en deze als een maat van de „Reactionsfähigkeit” der ketonen beschouwd.

Hij stelt hiertoe de hypothese op, dat de CO_2 -afsplitsing oneindig snel gaat in vergelijking van de eerste reactie. Het gelukte hem niet constanten te berekenen, omdat de reactie, zooals later bleek, niet alleen in den aangegeven zin verliep, maar zich bovendien keten addeerde aan de dubbele binding.

Het blijkt nu, dat diè verbindingen het *best* met keten reageeren, waarin

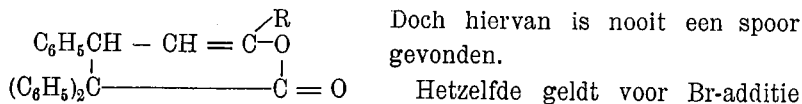


het *slechtst*, waarin



S. merkt op, dat dus, in tegenstelling met hetgeen HARRIES¹⁾ en VORLÄNDER²⁾ vonden, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}$ en CN *niet* de CO -groep haar Reactionsfähigkeit ontnemen.

Ook op de zoo algemeen toegepaste regel van THIELE omtrent additie aan geconjugeerde systemen ($\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} -$) biedt dit een uitzondering. Men zou n.l. bij additie van $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C} : \text{O}$ aan $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} : \text{CHC} : \text{OR}$ δ -lactonvorming verwachten.



Hetzelfde geldt voor Br-additie aan het zooeven genoemde open fulveen: het addeert niet op een wijze, zooals men dat van een geconjugeerd systeem (hier: gekruiste

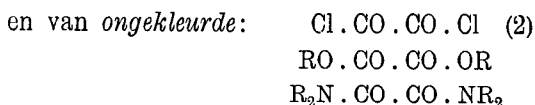
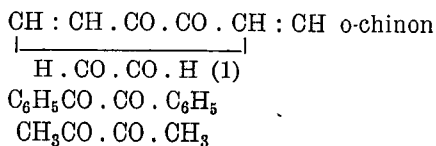
¹⁾ Liebig's Ann. **330**, 185.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Gesch. **36**, 1470 (1903); Liebig's Ann. **341**, 3.

De verbinding, als geheel beschouwd, moet een onverzadigd karakter hebben. Neemt men aan, dat werkelijk een dubbele binding nodig is, om CO reactionsfähig te maken en geen onbekende oorzaken den hoofdrol spelen, dan is ook te verwachten, dat het min of meer *onverzadigd zijn* der ingevoerde groepen (R) essentieel is. Dit laatste nu hangt volgens THIELE af van de grootte der partieele valenties.

Brengen we dit nu eens in verband met hetgeen bekend is over kleur en constitutie van organische verbindingen. Om kleurstof te zijn, moet een verbinding in de eerste plaats een *chromophore* d.i. een *onverzadigde* groep, zooals NO_2 , $\text{N} = \text{N}$, $\text{C} = \text{O}$ enz. bevatten en bovendien moet in het molekuul een auxochrome groep als NH_2 , SO_3H etc. aanwezig zijn. Het optreden van kleur hangt dus ten nauwste samen met de aanwezigheid van chromophore groepen. THIELE wees er 't eerst op, dat kleur en gekruiste dubbele bindingen samengaan. Bedenken we nu nog, dat de Reactionsfähigkeit van $\text{C} = \text{O}$ (chromophoor!) door zulk een groepeerings van dubbele bindingen versterkt wordt, dan ligt 't voor de hand eens na te gaan of dit parallelisme niet verder door te trekken is, of m.a.w. verbindingen, waarin $\text{C} = \text{O}$ gemakkelijker reageert, ook gekleurd zijn.

STAUDINGER neemt als voorbeelden van *gekleurde* verbindingen (XIII):



Is bovenstaande onderstelling juist, dan moet in de gekleurde verbindingen de carbonylgroep reactionsfähiger zijn, m.a.w. de verbindingen zelf minder verzadigd zijn dan de ongekleurde ¹⁾.

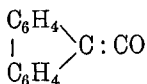
Tevens zou dan rekenschap gegeven zijn van het feit, dat glyoxaal (1) en oxalylchloride (2), zoo overeenkomend in bouw, toch zoo in kleur verschillen.

Bij de drie ongekleurde verbindingen valt het afwezig zijn van eigenschappen der carbonylgroep onmiddellijk op.

S. kondigt nadere onderzoekingen in deze richting aan.

¹⁾ Voor de verklaring, die STARK geeft, verwijs ik naar de oorspronkelijke literatuur: Jahrb. f. Radio-activität u. Electronik 5, 124; Physik. Zeitschr. 9, 481 en 661.

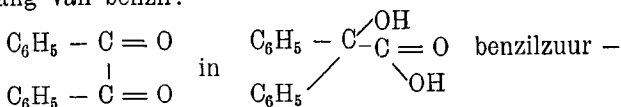
Diphenyleenketen (III).



Om deze verbinding te bereiden, ging STAUDINGER uit van phenanthreenchinon $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}=\text{O}$ en KOH, waardoor — analoog met de

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}=\text{O} \end{array}$$

bekende overgang van benzil:



onder H_2O -opname: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \diagup \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \\ | \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$ gevormd wordt.

We vinden dus hier de algemeene eigenschap van aromatische aldehyden en ketonen, om met KOH alcohol en zuur te geven, terug.

Het aldus gevormde oxyzuur werd bij zeer lage temperatuur met behulp van PCl_5 en CHCl_3 omgezet in $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CClCOCl}$, dat op de be-

kende wijze met Zn behandeld, het gevraagde keteen gaf.

Het vertoont de bij diphenylketen besproken reacties, alleen zijn de anhydriden moeilijker te verkrijgen, door hun groote neiging om in zuren over te gaan.

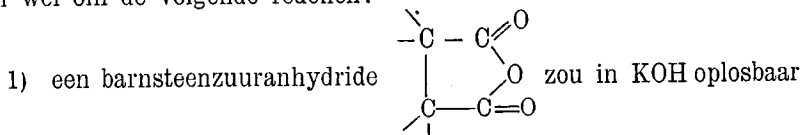
Met *zuurstof* ontstaat een kleurloze verbinding van 2 mol. keteen

+ 1 O, waarvan waarschijnlijk

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_4 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C} = \text{O} \\
 | \quad \quad | \\
 \text{O} = \text{C} - \text{C} \\
 \quad \quad | \\
 \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4
 \end{array}$$

de formule is,

en wel om de volgende redenen:



zijn, wat niet 't geval is,

2) een O-diketon zou volgens 't bovenstaande gekleurd moeten zijn.

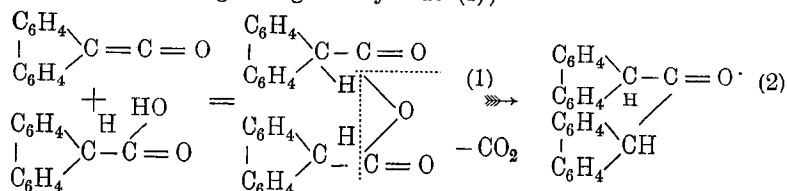
Van de additie-producten met tertiaire basen: tri-aethylamine, pyridine, chinaldine en chinoline, die door hun groote gevoeligheid voor waterdamp moeilijk te hanteeren zijn, werd dat met *chinoline* nader onderzocht.

Het gedraagt zich t.o.v. water, alcohol, aniline als 't keten zelf, doch reageert niet met de zuurstof uit de lucht.

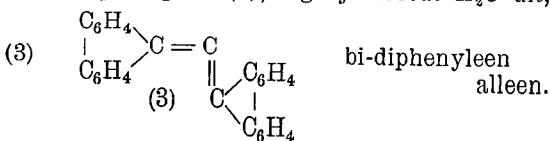
Door verhitting met *diphenylazijnzuur* ontstaat een helroode koolwaterstof, identiek met die, welke langs anderen weg door VORLÄNDER ¹⁾ is bereid.

Haar vorming kan men zich aldus voorstellen:

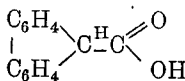
(Zooals we reeds opmerkten (blz. 175) geeft een keteen met een organisch zuur een gemengd anhydride (1))



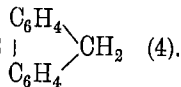
Bij verhitting verliest dit CO_2 en geeft (2); tegelijk treedt H_2O uit, onder vorming van (3)



Als bijproduct vormt zich fluoreen (4), daar het vrijkomende water (1) omzet in twee mol.

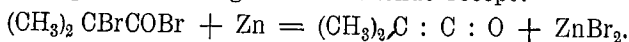


Deze verliezen onder invloed van chinoline ²⁾ CO_2 en vormen 2



Dimethylketeen (II).

De bereiding is weer volgens het bekende recept:

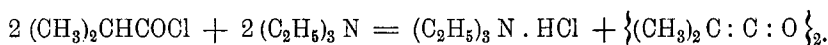


Ook hier wordt de anilidevorming gebruikt om het ontstaan van keteen aan te toonen. Daar dit laatste zeer vluchtig is en met aether overdestilleert, werd naar een ander oplosmiddel gezocht. Azijnester bleek voor dat doel geschikt te zijn, indien men bij zeer lage temperatuur werkte [destillatie van -20° naar -80° bij 15 à 16 mM.]. Door herhaalde fractioneering gelukte het hem een lichtbeweeglijke vloeistof, die bij -20° onder atmosfeerdruk bestendig is, af te zonderen.

Bij verwarmen polymeriseert zij zich en geeft een diketon, dat volgens de analyses identisch is met dat van WEDEKIND, verkregen door het zuurchloride met een tertiair amine te behandelen:

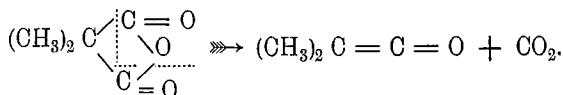
¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 1024 (1906).

²⁾ Chinoline- en pyridinezouten van organische zuren verliezen bij verhitting veel gemakkelijker CO_2 dan de zuren zelf. Diphenyleenazijnzuur gaat boven 225° eerst over in fluoreen, terwijl het chinolinezout reeds bij $160-170^\circ$ daarin omgezet wordt.

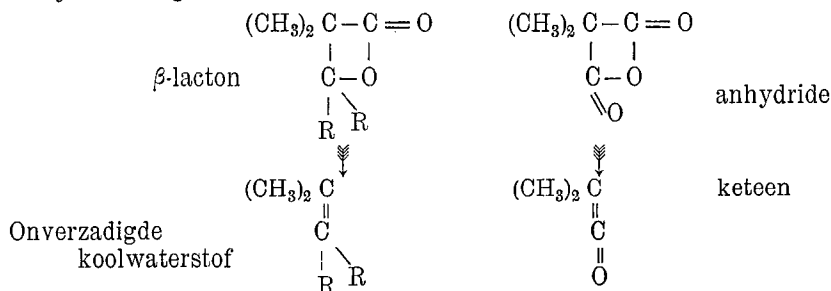


Ook volgens de tweede methode gelukte het dit keteen te bereiden:

(X) Verhitting van dimethylmalonzuuranhydride geeft onder CO_2 -afsplitsing het verlangde keteen:



Dat de malonzuuranhydriden (de *diaethyl*binding gedraagt zich n.l. analoog) in tegenstelling met andere anhydriden zoo licht CO_2 verliezen, schrijft STAUDINGER toe aan de aanwezigheid van een β -lactonring, die, zooals bekend, zeer onstabiel is en onder CO_2 -afsplitsing onverzadigde koolwaterstoffen geeft. Hij neemt dan natuurlijk aan, dat de substitutie van H of alkyl door O die eigenschap opheft, m. a. w. hij beschouwt het anhydride eenvoudig als een lacton, waarin 2 R door O zijn vervangen:

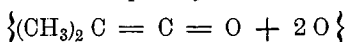


Het anhydride werd door STAUDINGER verkregen (X) uit het half-chloride: $(\text{CH}_3)_2 \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{COCl} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ door destillatie in vacuo bij zoo laag mogelijke temperatuur.

Het di-aethylmalonzuurhalfchloride en 't malonzuurhalfchloride zelf leveren geen anhydride op deze manier.¹⁾

Het volgens de laatste methode bereide dimethylketeen is bestendiger dan dat, hetwelk men volgens de meer algemeene bereidingswijze verkrijgt. Het vertoont dezelfde reacties als de boven genoemde keteenen, is echter bijzonder gevoelig voor zuurstof. Komt het hiermee in aanraking, dan ontstaat een wit poeder, dat alleen in aceton oplost en zeer explosief is.

Waarschijnlijk is het een superoxyde:



¹⁾ Voor bereiding zie Liebig's Ann. 359, 145; Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 1222 (1906).

Met tertiaire basen ontstaan bestendige verbindingen, die de keteen-eigenschappen niet meer vertoonen (V). Een bepaling der zuiverheid gelukte hem door het keteen door middel van zuivere stikstof in een gloeiende verbrandingsbuis te drijven en op de gewone manier de verhouding C:H te bepalen. Aanwezigheid van zuurstof moet natuurlijk zorgvuldig vermeden worden.

Ten slotte moet nog het

Diethylketeen (X)

vermeld worden, dat verkregen is door langzame verhitting van diaethylmalonzuuranhydride tot 180°.

In een gekoelden ontvanger condenseert dan het verlangde keteen als een gele vloeistof (k.p. 91–92° bij 749 m.M.), donkerder van kleur en bestendiger dan het dimethylketeen. Ook polymeriseert deze zich minder snel. Met zuurstof reageert het sterk.

Van de gemakkelijke anilidevorming wordt partij getrokken ter bepaling der polymerisatiesnelheid.

Voor ik nu overga tot de bespreking der „aldo”keteenen – dus die, waarin slechts één der overblijvende valenties der >C=C=O -groep door R is verzadigd – wil ik in 't kort de eigenschappen der *keto*-keteenen resumeeren:

Zij zijn gekleurd (geel) en autoxydabel.

Zij geven keteenbasen met pyridine en chinoline (2 keteen + 1 base).

Zij addeeren zich aan C = N en C = O onder β -lactam-, resp. β -lactonvorming.

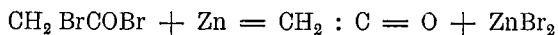
Zij addeeren zeer gemakkelijk water, alcohol, aminen en halogenen.

Zij polymeriseeren zich.

B. Aldo-keteenen.

Keteen (VI).

De eenvoudigste representant dezer groep wordt verkregen volgens de eerste methode:



als een *kleurlooze*, onbestendige, sterk riekende verbinding, die bij –151° smelt en bij –56° kookt.

Het polymeriseert zich ¹⁾ uiterst gemakkelijk onder invloed van metaalchloriden, tertiaire basen en zwavelzuur.

¹⁾ De opvatting van CHICK en WILSMORE (Journ. Chem. Soc. 93, 946), dat men voor het dimoleculaire polymeer van keteen moet schrijven:

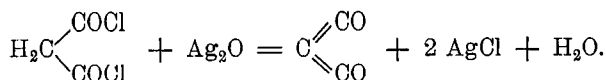
Evenals de keto-keteenen reageert 't met water, aniline en phenylhydrazine onder vorming resp. van azijnzuur, acetanilide en -hydrazide.

In tegenstelling met de vorige groep, vertoont het keteen:

geen additie aan de dubbele binding: niet aan chinon en benzyli-deenaniline ($C_6H_5 - CH = NHC_6H_5$); evenmin aan pyridine en chinoline (onder invloed van deze twee laatstgenoemde lichamen ontstaan polymeren) en reageert *niet* met zuurstof.

Een poging, om het via malonzuuranhydride uit malonylchloride te bereiden, had geen succes (XI).

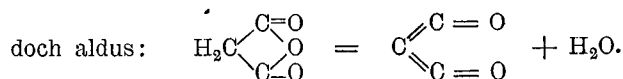
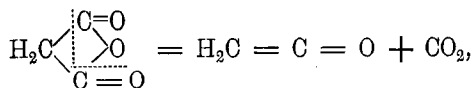
Uitgaande van $H_2C \begin{smallmatrix} \diagup COCl \\ \diagdown COCl \end{smallmatrix}$ hoopte STAUDINGER met metaaloxiden tot het verlangde keteen te komen, doch verkreeg koolstofsboxyde (C_3O_2), volgens de vergelijking:



De beide Cl-atomen werden dus niet, zooals hij verwachtte, door O uit Ag_2O vervangen, doch dit laatste werkte blijkbaar HCl-onttrekkend.

Malonzuuranhydride zelf heeft men niet af kunnen zonderen, maar 't was zeer goed mogelijk, dat STAUDINGER de intermediaire vorming ervan door het optreden van keteen zou kunnen bewijzen (naar analogie van hetgeen we bij de di-gesubstitueerde anhydriden zagen).

Nu bleek echter, dat het anhydride niet op de aangegeven wijze uiteenvalt:



Om de gelijktijdige aanwezigheid van water en koolstofsboxyde plausibel te maken, kan men aannemen, dat een tweede molecuul anhydride wateronttrekkend werkt, daarbij in malonzuur overgaand.

Men moet echter wel in 't oog houden, dat C_3O_2 veel minder gevoelig is voor H_2O , dan men zou verwachten. Uit een verdunde aetherische oplossing, waarin weinig water aanwezig is, kan men het gedeeltelijk afdestilleeren.

$\begin{smallmatrix} CH_3CO \\ H \end{smallmatrix} C : CO$, dus een acetylketeen, d.w.z. een *aldoketeen*, gaat niet op, want zoo'n lichaam zou zich zeer snel moeten polymeriseeren en met alcohol reageeren, wat dit *niet* doet.

Het bleek, dat bij een bereiding van keteen uit halogeenvverbindingen, het een aanmerkelijk onderscheid maakt, *welke* der halogenen in de verbinding voorkomt (XII).

Hij vond, dat Cl veel vaster is gebonden dan Br.

Ook gedraagt de substituent in de alkylgroep zich anders dan die in de carboxylgroep. Wil men een nieuw keteen maken langs dezen weg en is bijv. $R.BrCOBr$ niet toegankelijk, dan is $R.BrCOCl$ altijd beter dan $R.ClCOBr$. Het schijnt, dat Cl in de CH_2Cl -groep vooral minder gemakkelijk reageert, want van de vier volgende lichamen: $CH_2BrCOBr$, $CH_2BrCOCl$, $CH_2ClCOBr$ en $CH_2ClCOCl$ geven *alleen* de eerste twee (die dus CH_2Br bevatten) keteen.

Het behoeft haast wel geen betoog, dat men ook hier zeer voorzichtig moet zijn met het trekken van algemeen geldende conclusies, waar nog zoo weinig feitenmateriaal ter beschikking staat.

Methyl- en Aethylketeen (VII).

Beiden worden verkregen volgens het bekende voorschrift:

$CH_3(C_2H_5)CHBrCOBr + Zn = CH_3(C_2H_5)CH : CO + ZnBr_2$,
doch in slechtere opbrengst en nog niet zuiver. Dit wordt veroorzaakt door hun groote polymeriseerbaarheid en geringere vluchtigheid. Het kookpunt ligt n.l. dicht bij dat van aether en bij -40° is reeds in geconcentreerde oplossing polymerisatie waar te nemen. Bij gewone temperatuur geschiedt dit momentaan.

In eigenschappen vertoonen ze groote overeenkomst met keteen:

Zij reageeren *niet* met zuurstof.

Polymeriseeren zich met chinon.

Geven geen keteenbasen met tertiaire aminen en zijn *niet* gekleurd.

Vergelijkt men nu eens de eigenschappen der *aldoketeenen* met die der *ketoketeenen*, dan valt het groote onderscheid direct in 't oog:

<i>aldo</i>	<i>keto</i>
kleurloos,	gekleurd,
<i>niet</i> autoxydabel,	autoxydabel,
<i>geen</i> keteenbasen met chinoline,	<i>wel</i> keteenbasen,
pyridine, enz.,	
<i>geen</i> additie aan $C=O$ en $C=N$,	<i>wel</i> additie aan $C=O$ en $C=N$,
polymeriseeren zich zeer snel,	polymeriseeren zich.

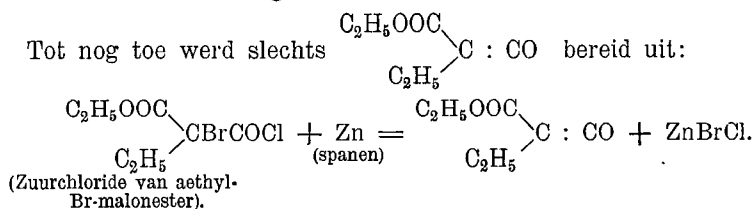
Beiden addeeren water, alcohol, aminen en halogeën.

Een scheiding in twee groepen is dus zeker gerechtvaardigd; de voorvoegsels „aldo” en „keto” mogen echter — zooals uit 't boven-

staande blijkt — geen aanleiding zijn een overeenkomst te zien met aldehyden eener- en ketonen anderzijds.

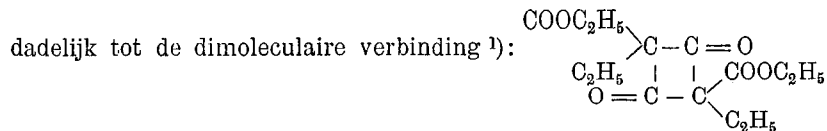
Keteencarboonzure esters (XIV).

Volledigheidshalve noem ik nog deze door STAUDINGER bestudeerde esters. Zij zijn te beschouwen als keteen, waarin een der H's of beide door RCOO— zijn vervangen en werden op volkomen analoge wijze als de keteenen verkregen.



Het vrije zuur is waarschijnlijk niet te krijgen, want met organische zuren geeft een keteen, zooals we zagen, gemengde anhydriden.

Tracht men dit keteen op de vroeger aangegeven wijze zuiver te verkrijgen (dus door het ZnBrCl met petroleumæther neer te slaan en het oplosmiddel af te destilleeren), dan polymeriseert het zich

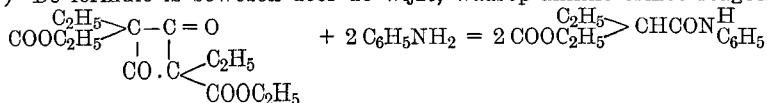


Dit ontleedt zich bij destillatie onder 15 m.m. druk in het monomoleculaire product (k.p. 48°).

Het vertoont nu niet, zooals men zou verwachten, de eigenschappen van een *keto-keteen* (immers beide H's zijn vervangen in H₂C=), doch van een *aldo-*, want het is:

niet gekleurd,
autoxydeert zich niet,
geeft met chinoline geen keteenbase en
addeert geen chinon.

1) De formule is bewezen door de wijze, waarop aniline ermee reageert:

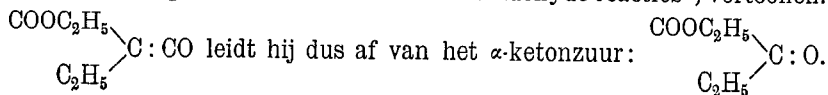


naar analogie van DIECKMANN's onderzoekingen over β -diketonen (Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 2670 (1900)).

Het vertoont groote overeenkomst met (CH₃)₂C : C = O Diketo-tetramethyl-cyclo-butaan, een polymeer van (CH₃)₂C : C : O. Dit geeft bij 200 à 220° met 2 mol. C₆H₅NH₂ het isoboterzure anilide ((CH₃)₂CHCONHC₆H₅).

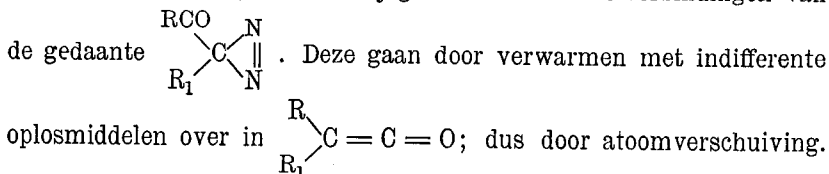
Het blijft voorloopig een open vraag, of door het invoeren der RCOO-groep het karakter der lichamen zóó sterk is veranderd, dat zij niet meer tot bovengenoemde reacties in staat zijn, dan wel of deze slechts door de zooveel grootere polymerisatiesnelheid aan de waarneming ontsnappen.

STAUDINGER vergelijkt deze verbindingen met de α -ketonzuren, die ook aldehyde-eigenschappen hebben, n.l. groote neiging tot polymeriseren en vorming van Schiff'sche basen en aldehyde-reacties¹⁾ vertoonen.

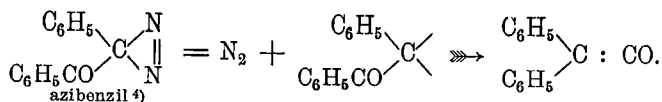


Daar er nog verschillende andere voorbeelden bekend zijn, waar uit een cyclo-butaanderivaat een onverzadigd lichaam onstaat²⁾ — in ons geval dus een keteen-carboonzure ester — is dit misschien een nieuwe weg om tot keteenen of hun derivaten te komen.

Hoewel niet behoorende tot het werk van STAUDINGER c.s., wil ik toch ten slotte nog een bereidingswijze van keteenen noemen, die door SCHROETER³⁾ is uitgewerkt. Hij gaat uit van diazo-verbindingen van



Zoo werd bijv. diphenylketeen verkregen door verhitting van azibenzil met benzol op 50 à 60° in een CO₂-stroom en afdestilleeren onder verminderden druk. Aldus:



SCHROETER wijst in zijne verhandeling op het groote belang van deze bereidingswijze en stelt haar boven de door STAUDINGER gevolgde.

Daar een bespreking van deze interessante onderzoekingen mij te ver zou voeren, moet ik mij tot de hier gegeven aanwijzing beperken.

Katwijk a/Zee, Augustus 1910.

1) C. BÖTTINGER, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1599 (1881).

2) Litteratuuropgaven, Ibid. **42**, 4911 (1900).

3) Ibid. **42**, 2345 (1909).

4) Ibid. **22**, 2161 (1889).

KEURINGSDIENSTEN VAN VOEDINGSMIDDELEN.

Naar aanleiding van de praeadviezen ¹⁾, uitgebracht door Dr. A. LAM, directeur-scheikundige van den gemeentelijken keuringsdienst voor voedingsmiddelen te Rotterdam, van Dr. H. G. RINGELING, directeur van den gemeentelijken gezondheidsdienst te Amsterdam en Dr. L. TH. REICHER, scheikundige-botanicus bij dien dienst, en van Mr. A. L. SCHOLTENS, en tevens in verband met de discussie ²⁾, die plaats vond in de vergadering van het Nederlandsch Congres voor Openbare Gezondheidsregeling ³⁾, schrijft Prof. SALTER in „Gemeentebelangen” ⁴⁾ in hoofdzaak het volgende:

„Ik zie nu af van elke waardeering van juridische of staatsrechterlijke beschouwingen, die door de Heeren, die hierboven genoemd zijn, in hun praeadviezen zijn ten beste gegeven, en die in de discussie vooral door Prof. VALCKENIER KIPS en Mr. VAN ZANTEN zijn geuit. Ik laat dit niet alleen na, omdat ik, als niet-jurist, over deze zijde van het vraagstuk geen oordeel heb, maar ook, omdat ik overtuigd ben, dat als de doelmatigheid van maatregelen in het belang der bevolking maar eenmaal vaststaat, staatsrecht en rechtspraak zich daaraan op den duur wel aanpassen.

„Het komt er dus allereerst op aan na te gaan, wat er volgens het oordeel der deskundigen te bereiken is met het onderzoek der voedingsmiddelen en hoe dit door hen wordt beproefd.

„M.i. bestaat er geen groot verschil in de praktijk van dit onderzoek zooals dit te Amsterdam, met den oudsten dienst, en te Rotterdam geschiedt, althans veel minder dan de lezer uit de praeadviezen en de discussie zou meenen te mogen afleiden.

„Rotterdam wil vervalsching van voedingsmiddelen tegengaan en tevens een minimum-gehalte aan voedingstoffen waarborgen. Amsterdam daarentegen is eigenlijk tevreden met een behoorlijke samenstelling en bekommert zich minder om de vraag of het oorspronkelijk zeer goede voedingsmiddel door bijvoeging van een onschadelijke stof tot op het eenmaal aangenomen minimale, maar toch nog behoorlijke gehalte is gebracht. Eigenlijk alleen bij de melk treedt dit verschil van opvatting op den voorgrond. Men kan door het gehalte der melk aan vet en aan andere voedingsstoffen te bepalen uit hunne verhouding berekenen of er met de melk geknoeid is. Het kan dus zijn, dat melk

¹⁾ Tijdschr. v. soc. hyg. 1910, afl. 7, 8 en 9.

²⁾ Ibid. 1911, afl. 1.

³⁾ Zie ook: Chem. Weekbl. 7, 807, 890, 930 (1910).

⁴⁾ 1 Febr. 1911.

met een nog hoog gehalte toch door Dr. LAM veroordeeld wordt, terwijl men in Amsterdam die melk ongemoeid zou laten. Maar als men nagaat wat er in de praktijk voorkomt, dan zou er, zooals de Heer VAN KETEL voor de Amsterdamsche gezondheidscommissie heeft uitgerekend, maar heel zeldzaam een melksoort worden aangetroffen, die men in Amsterdam wel en in Rotterdam niet goedkeurde of omgekeerd.

„Een tweede verschilpunt is de behandeling van genotmiddelen, azijn, bessensap, peper, cacao, enz. LAM heeft de neiging ook daarbij streng tegen vervalsching of minderwaardigheid op te treden. Hij maakt b.v. procesverbaal op tegen den verkooper van azijn van te laag gehalte. In Amsterdam onderzoekt men deze genotmiddelen even geregeld als LAM en publiceert men evenals hij de resultaten, maar men is er minder geneigd om een vervolging uit te lokken en overlegt meer, dat er door het publiek ook tweede en derde qualiteit wordt verlangd, en dus door den kooper zelf op minderwaardigheid van het geleverde wordt gerekend. Tegen sterkere graden van vervalsching worden te Amsterdam evengoed maatregelen genomen, maar daarbij wordt meer de kracht gezocht in waarschuwing en vernietiging, dan in procesverbaal.

„Het derde verschilpunt is de behandeling der winkeliers. Dr. LAM adviseert deze kooplieden, de Amsterdammers daarentegen beschouwen hen als deskundigen, die verantwoordelijk zijn voor hun koopwaar. Schiet hun eigen warenkennis te kort, dan behooren zij zich, zoo is hun systeem, door particuliere onderzoeksbureau's, of door het, ten behoeve van den middenstand, ingerichte rijksbureau van onderzoek te laten inlichten. Ik kan hier al dadelijk mededeelen, dat deze opvatting ook door mij in 1892 met groot succes is verdedigd bij de reorganisatie van dezen dienst. Het was toch aan de vroeger werkzame deskundigen herhaaldelijk gebleken, dat de handelaars monsters lieten onderzoeken, die prachtig van samenstelling waren, het verkregen schriftelijk rapport in hun winkels aanplakten, om daardoor het publiek te lokken en dan minderwaardig goed verkochten. Ook heeft het adviseeren van kooplieden in daden van koophandel door de overheid m.i. altijd een bijsmaak van oneerlijke concurrentie met de particuliere onderzoeksbureau's en is dus dit advies op sanitair gebied liever achterwege te houden. De stadsadvocaat is er toch ook niet om gratis de burgerij bij geschillen te adviseeren.

„Eindelijk komt het groote verschil van opinie, hetwelk alle andere minder groote afwijkingen der meeningen op doet zwellen tot schijnbaar principieele beschouwingen. De deskundigen, die te Rotterdam, Den Haag, Leiden, Dordrecht werkzaam zijn, zijn analytische schei-

kundigen van zeker welverdiende reputatie. Zij werken zelfstandig en staan dus, waar het geldt uit te maken of iets schadelijk of niet schadelijk is, veel vaker voor een heet vuur dan de Amsterdamsche dienst, die onder de leiding staat van een geneeskundig opgevoed hygiënist en waaraan bovendien een bekwaam veearts is verbonden. De informatie is dus in Amsterdam veel vollediger en dat wordt ook niet dan zeer ten deele verholpen als, naar Dr. LAM mededeelt en ik gaarne geloof, nu en dan bij twijfel andere deskundigen worden geraadpleegd. De neiging der scheikundige hoofden van diensten tot onderzoek van voedingsmiddelen is dus het laten vaststellen van grenscijfers en zij streven dus naar een codex alimentarius, waarin van overheidswege bepaald wordt hoeveel percent van een of ander bestanddeel nog kan worden toegelaten. De verantwoordelijkheid van die vaststelling willen zij laden op den Centralen Gezondheidsraad. Zij zullen door de analytische methoden, welke zij beheerschen, dan wel zien of het een of ander voedings- of genotmiddel onder of boven de maat is. Hun is, en ik neem het hun allerminst kwalijk, het wikken en wegen van den hygiënist onsympathiek; ze willen meer houvast, zonder verantwoordelijkheid evenwel.

„Deze, nu weder, lang niet alleen in Nederland, optredende strooming is oud. Telkens heb ik vroeger b.v. in Duitsche vergaderingen waargenomen hoe analytici trachtten naar vaststelling van grenscijfers bij het onderzoek van drinkwater, waarbij toch en de bacteriologie en de afkomst van het water zoo'n groote beteekenis voor het oordeel hebben. Tot de opstelling van grenscijfers voor loodgehalte van drinkwater, van koolzuurgehalte der kamerlucht, van het aantal bacteriën in water, enz., heeft men zich ook wel laten verleiden, maar niet tot roem van degenen, die met de analytici zijn medegegaan. Want het bleek later nogal vaak, dat er zooveel uitzonderingen moesten worden geaccepteerd, dat deze den regel niet bevestigden, maar omstootten.

„Ook spreekt bij de schadelijkheid van een voedingsmiddel meer en meer de bacteriologie mede. Er zijn natuurlijk wel vergiftigingen geconstateerd, die de analyticus kan vinden, maar het meerendeel der ongesteldheden, die door het voedsel veroorzaakt worden, is het gevolg van lagere organismen of hun producten en daarbij is de medicus, die zich op de hygiëne heeft toegelegd, een beter raadsman dan de scheikundige. Het is nu wel waar, zooals mijn geachte collega WIJSMAN in de discussie opmerkte, dat de hygiëne veel te danken heeft aan niet-medici: ik zou zelfs zijn lijstje nog wel met eenige namen kunnen

aanvullen. En eveneens is volmondig toe te stemmen, dat de bacteriologie niet een geneeskundig domein is. Maar eensdeels moet men toch bedenken, dat geleerden, zooals de chemicus PASTEUR, de toepassing van hun vondsten op sanitair gebied wijselijk aan geneeskundigen hebben opgedragen en anderdeels dat de veelzijdig geïnformeerde hygiënist, die medisch is opgevoed, eerder dan een ander den schadelijken invloed zal vinden, als die niet door den analyticus geconstateerd is. Vroeger schermde men b.v. veel met kopervergiftigingen. PANUM, BOLLINGER, GAERTNER, GAFFKY, VAN ERMENGEM, LEHMANN, allen medici, hebben ons pas geleerd hoe de voedselvergiftigingen of infecties van het leven der mikroben afhangen en hoe onschadelijk kleine koperbismengselen zijn.

„Ten slotte kwam, begrijpelijkerwijze, de „volksvoeding” op het tapijt. De Heer VAN DER LAAN vooral besprak dit punt. Het is hem duidelijk, dat er aan het gehalte aan voedingsstoffen in een voedingsmiddel een groote beteekenis voor de volksvoeding gehecht moet worden en hij geeft cijfers van prijs en gehalte aan vet van margarine en boter. Hij rekent dan uit hoeveel vet men in goede en slechte waar voor zijn geld krijgt, waarbij de goede waar het goedkoopst blijkt. Ook noemt hij de, m.i. zeer verdienstelijke, dissertatie van MOQUETTE, waaruit echter niet blijkt, zooals MOQUETTE en VAN DER LAAN na hem beweren, dat de Nederlandsche werkman slecht gevoed is. Wij weten („wij” sluit de beste autoriteit op dit gebied MAX RUBNER in) nog veel te weinig van de volksvoeding, om zoo iets aan te nemen. De sterke vermeerdering van ons volk (met ± 1.5 pCt. per jaar) en de toenemende lengtemaat (BOLK) maken algemeen onvoldoende voeding niet waarschijnlijk. Dat er onvoldoend gevoede Nederlanders bestaan en dat er soorten van werklieden zijn, die niet genoeg verdienen om zich en hun gezin goed te voeden, is hiermede natuurlijk niet ontkend.

„Ook in andere uitingen, b.v. van den voorzitter, komt de economische zijde van dit vraagstuk voor den dag. Ik geloof, dat men van een keuringsdienst niet veel heil voor de economie heeft te verwachten. Het is wel waar, dat men, het gehalte aan voedingsstoffen bepalende, goede en slechte waar kan onderscheiden, en de jaarverslagen der keuringsdiensten geven hiervan vele voorbeelden. Maar de hoofdzaak van het bedrog, hetwelk de burgerij van de distributeanten moet verdragen, ligt hierin niet, maar wel in te gering gewicht, maat of getal, hetwelk de verkooper aan den koper levert.”

„Breng in die oneerlijkheid eens verandering door een keuringsdienst. En economisch is deze, naar mijn overtuiging, van veel grooter

beteekenis dan het gehalte aan voedingsstoffen, die de keuringsdiensten kunnen vaststellen. Wat kunnen zij er verder tegen doen als uit eenzelfde vat b.v. reuzel van eerste en tweede kwaliteit wordt verkocht, naar het begrip hetwelk de winkelier heeft over den „economischen toestand” van den koper?

„Ik geloof dat uit de discussie is af te leiden, dat men wel zeer voorzichtig moet zijn met het besteden van groote sommen uit de openbare kassen aan het keuren van voedingsmiddelen in officieele laboratoria, dat men zich moet beperken tot grof werk en zich vooral niet moet verbeelden, dat men de volksvoeding zal verbeteren door, meer dan tot nu toe geschiedt, de economische zijde van het vraagstuk ter hand te doen nemen door de chemici alleen. Wil men discipline brengen in de bevolking en afzetterij tegengaan, dan wordt dat voor Nederland zoo'n omwenteling, dat ik mij niet kan denken, dat eenig minister deze taak zal „aandurven”. En zonder dat is de rest maar informatie voor het publiek, niet te versmaden, maar ook allesbehalve tot een „Staatsaktion” op te blazen.

„Dit laatste brengt mij tot het eind van mijn opstel, de mededeeling der overwegingen, die mij geleid hebben bij het inrichten van den gezondheidsdienst voor zoover het den keuringsdienst betreft. Met een chemicus, een bacterioloog en voldoende assistenten kon ik natuurlijk alles wat methodiek aangaat vertrouwen. De opzet was nu deze. Er zou onderzocht worden op schadelijkheid, zoo noodig, en op gehalte. Schadelijkheid zou vervolgd worden, bedorven waar zou worden vernietigd, juist zooals het vroeger geschiedde, en de samenstelling der voedingsmiddelen zou worden openbaar gemaakt met de namen der leveranciers, een gunstige reclame voor hen vormend of een waarschuwing voor het publiek. In gemeenteverslagen en andere deftige stukken van dien aard constateert men slechts, men betoogt niet. Ik verwachtte, dat de dagbladen deze verslagen zouden bespreken en dat hun speciale deskundigen zich dan eventueel door mij of door REICHER of RINGELING zouden doen inlichten. Dat ging ook in het begin heel goed. Dr. PIJNAPPEL, die toen evenals nu over de hygiëne in het „Handelsblad” schrijft, maar toen, meer dan nu, laag bij den grond bleef, versmaadde ons jaarverslag niet. Eens evenwel bleek, dat wij buiten den waard, in casu de gerechtelijke actie, hadden gerekend, want de vermelding van een geval van knoeierij met boter met opgave van den naam van den vervalscher, bezorgde den Handelsbladschrijver een vervolging wegens smaadschrift. Wij begrepen wel niet, en ik begriip het nog niet, waarom wel Dr. PIJNAPPEL en

niet de gemeente Amsterdam, die de mededeeling in het jaarverslag had laten drukken, vervolgd werd, maar ondertusschen had hij er last van en moest hij met behulp van twee advocaten zich verdedigen, hetgeen gelukte. De zaak eindigde met vrijspraak, maar de animo was er uit. Een latere poging van de „Telegraaf”, die de namen der goede en slechte melkslijters volgens de officieele lijsten van den gezondheidsdienst publiceerde, werd eveneens gestaakt, naar voorgeven, omdat de Rotterdamsche berekening van de vervalschte waar hier niet werd nagevolgd, naar mijn vermoeden, omdat het blad onder zijn klanten te veel tegenstand ondervond. Publicatie van overheidswege door aanplakking op lange lijsten zou ook al niet veel helpen. Wie leest die? Zeker nog minder menschen dan nu het gemeenteverslag inzien.

„Evenmin had een andere door mij voorgestane maatregel veel succes. De particulieren, die bij den kleinhandel alhier gekocht hadden, konden voor weinig geld (f 0.50) hun voedingsmiddelen laten onderzoeken. Zij kwamen in zeer gering aantal, onbeteekenend voor het beoogde doel. Zij dachten zeker dat zij liever de f 0.50 moesten behouden en van leverancier veranderen. Instellingen van weldadigheid kunnen alles laten onderzoeken, ook al hebben zij hun waar van buiten betrokken. Zij doen dat ook vrij geregeld, als zij door eigen personeel opmerkzaam zijn gemaakt op fouten van den leverancier en een officieel stuk noodig hebben om tegen hem te ageeren. De uitkomsten van deze groep onderzoekingen maken dus een meer ongunstigen indruk dan gewettigd is door den toestand, omdat de goed geachte en meestal ook goede waar zeldzaam tot onderzoek wordt opgezonden.

„En eindelijk gaf de eindelooze moeite om gevolg te verkrijgen van een opgemaakt proces-verbaal ook al niet veel voor de verbetering van den handel in voedingsmiddelen en oordeelden de kantonrechters nu eens zoo, dan weer in, voor ons niet-juridisch begrip, volkomen gelijke omstandigheden anders. „Die 't schriklijkst *hiervan* zwijght, heeft allerbest gezeyt.”

„Er blijft natuurlijk over het nut, hetwelk het jaarverslag oplevert voor de lezers van het Gemeenteverslag en de leering, die de leden van de gezondheidscommissie en het publiek kunnen trekken uit de, alle drie maanden, in de openbare zitting besproken kwartaalsverslagen. Maar krachtig en flink werkt het instituut niet ten goede van de burgerij en om de boven aangevoerde argumenten kan dit ook niet door dit of eenig ander officieel bureau van onderzoek verbeterd worden, wel schijnbaar, maar niet in werkelijkheid.”

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

Het adres van het candidaat-lid J. C. HARTJENS is *tijdelijk* Mydahove te Wageningen.

Het adres van het lid J. L. VAN GLJN, T., benoemd Directeur van de te stichten Rijksvakhschool voor de leerlooierij en schoenmakerij te Waalwijk, is *tijdelijk* 30 Heemraadsplein, Rotterdam.

JAN RUTTEN, T., *Secretaris*,
1 Trekvlieplein, 's-Gravenhage.

Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraal examen in de scheikunde de Heeren J. VERMEULEN en J. W. TERWEN.

Aan de Mijnakademie te Freiberg is, na verdediging van een proefschrift over de hydrologische verhoudingen in de provincie Noord-Holland, bevorderd tot dr. ing. de Heer P. J. M. E. WINTGENS, mijn-ingenieur te Spekholzerheide, Kerkrade.

Met ingang van 1 Maart is aan den Heer W. GROOTERS, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als assistent voor de anorganische en physische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft. Voor het tijdvak van 1 Maart tot en met 31 Augustus 1911 is als zoodanig benoemd de Heer C. J. VAN NIEUWENBURG, te Delft.

In de buitengewone algemeene vergadering van aandeelhouders der naamlooze vennootschap „Rotterdamsche Chemicaliën-Handelsvereeniging“, gevestigd te Rotterdam is besloten de vennootschap te ontbinden en tot liquidatie over te gaan.

„Handelsberichten“ van 23 Februari bevat een mededeeling over ampas als mogelijke grondstof voor de papierfabricage in Nederl. Indië.

De Leeuwarder Stroocartonfabriek wordt in den loop van Maart verkocht.

De St.-Ct. bevat de statuten der volgende naaml. vennootschappen:

Poelahan Rubber Maatschappij, te Amsterdam. Doel: het exploiteeren voor rubber en andere cultures, enz., enz., het verwerken en ten uitvoer en ten verkoop geschikt maken der te verkrijgen producten, enz. Kapitaal: f 500.000, verdeeld in 500 aandelen van f 1000, waarvan 150 geplaatst.

Balata Compagnie „Suriname“ te Rotterdam. Doel: het winnen en exploiteeren van balata, van delfstoffen, enz., in Suriname en elders, het planten en exploiteeren van balata, rubber- of andere producten leverende boomen en planten, het verwerken, vervoeren en verkoopen dergewonnen producten, enz., enz. Kapitaal: f 2.000.000, verdeeld in 2000 aandelen van f 1000, splitsbaar in onderaandelen van f 100. Bij de oprichting der vennootschap is f 1.300.000 geplaatst, waarvan f 250.000 in contanten volgestort en f 1.050.000 volgestort door inbreng van in Suriname gedreven balata-ondernemingen, enz.

Ingekomen verhandeling.

W. REINDERS, Over de constitutie der photohaloiden.

Vraag en aanbod.

Ter overname gevraagd:

Chemisch Weekblad 1910, afl. 2.

Ter overname aangeboden:

Chemisch Weekblad 1909 (f 2.—).

Hygiënische Bladen, I—V (1898—1902), geb. (f 7.50).

Tijdschrift voor Wijsbegeerte, I (1907).

Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. 5 (1890).

Codex alimentarius No. 2 (spijsvetten en kaas).

Tijdschrift der Maatschappij van Nijverheid 1906—1910, in afl. (f 5.—).

Album der Natuur 1886 en 1892, geb.

Revue gén. des sciences 1897, in afl.

Journ. Chem. Soc. 1896, in afl.

Pharm. Weekbl. 1902—1910, de eerste 3 jaarg. geb., de andere 6 in afl. (f 10.50).

Lux, Geïllustreerd tijdschrift voor fotografie 1906 tot en met 1910, in afl. (f 5.—).

Chem. Zentralbl. 1905 II, in afl.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894 tot en met 1902 I geb. (half leder), rest van 1902 in afl.

Brieven aan de Redactie te zenden.

Adresverandering:

J. J. VAN LAAR, *Clarens* près de Montreux, Maison les Brayères (vanaf 15 Maart). Adres van 9—14 Maart: poste-restante *Clarens*.

Correspondentie.

M. te G. Het vernissen van geel koper is door mij niet vermeld, omdat dit het werk van den instrumentmaker is. Toch wil ik gaarne mededeelen, hoe ik de door U bedoelde gas- en waterkranen behandel.

Met behulp van een lap, alcohol en zand worden de kranen blank geschuurd, de hoekjes en moeilijk te raken gedeelten worden meteen puntig houtje bewerkt. Daarna wordt met water afgespoeld en met een zeemlap gedroogd. Vervolgens wordt met poetspomade gepoetst en met fijn krijt nagewreven. Daarna wordt met een spirituslampje verwarmd totdat waterdamp niet meer zichtbaar is (aanbeveling verdient het de waterleiding af te sluiten); vervolgens wordt met een rond dasharen penseel, b.v. No. 12 (verkrijgbaar in elken papier- en teekenhandel), dun met blank spiritusvernis bestreken. Dit vernis, dat niet duur is, kan men in elken verfwinkel en bij iederen drogist verkrijgen. U kunt dit vernis ook zelf bereiden door schellak op te lossen in alcohol en daarna te filtreren.

Voor instrumenten gebruikt men platte dasharen penseelen. Het door U gevraagd metaalvernis is o.a. verkrijgbaar bij de N. V. v.h. B. PFLATZER, Kloveniersburgwal 99, Amsterdam. De penseelen moeten na gebruik met alcohol worden uitgewassen.

J. D.

J. te L. schrijft: Het Jaarverslag van het Staatstoezicht op de Volksgezondheid over 1909 is onlangs verschenen. Zou wellicht een der lezers van het Chem. Weekbl. het voor den chemicus belangrijke uit dat verslag in het kort willen behandelen?

A. te W. Drie van de zes gevraagde afleveringen zijn U gezonden. Wellicht heeft de Heer CENTEN de andere nog voor U.

v. H. te U. De door U gevraagde afl. is niet meer aanwezig. Wellicht heeft de Heer CENTEN nog een exemplaar voor U.

D. V. te E. De gewenschte afl. is U toegezonden.

B. te H^o. Een der 3 ontbrekende afl. kon U nog worden toegezonden.

Q. B. te H^m. Dank voor de toezending der overcomplete afleveringen van het Chem. Weekblad. De drie gevraagde afl. zijn U toegezonden.

W. te S. „Ons Orgaan” — waarin de voordracht van den Heer DE GRAAFF voorkomt — is het tijdschrift, uitgegeven door de Algemeene Nederlandsche Pharmaceutische Studentenvereniging (adres der redactie: van Eeghenstraat 191, Amsterdam).

Chamottesteen

voldoende aan de hoogste eischen van

Vuur- en Zuurvastheid

voor de Chemische en Electrochemische Industrie.

Kaolin. Glashafenthon. Kwarts.

Pfälzische Chamotte- und Thonwerke A. G., Grünstadt (Rheinpfalz).

Jena'sch Glas



Kolven Bekerglazen
Retorten Reageerhuizen

BUIZEN van
Verbonden glas - Durax glas

Zeer goed bestand tegen groote en plotse-
linge temperatuursverandering en tegen de
inwerking van chemicaliën.

Glaswerk Schott & Gen., Jena.

In Nederland verkrijgbaar:

In AMSTERDAM bij J. B. DELIUS & Co.

- > Instrumenthandel v/h G. B. SALM, Keizersgracht 644.
- > DELFT > P. J. KIPP & ZONEN, J. W. GILTAY, opvolger, Voorstraat 73.
- > UTRECHT > N.V. Fabrik en Magazijn van Wetenschappelijke Instru-
menten, v/h. J. C. Th. MARIUS.

F. SCHMIDT, Stoomketelfabriek, Halle a. S., Duitschland.

Filiaal van Sangerhäuser Akt.-Masch. Fabrik und Eisengiess. vorm. Hornung & Rabe.

Homogene Loodbekleeding.
Homogeen met loodbekleede toestellen, slangen, buizen, enz.,
voor de Chemische Industrie.

Referentiën van den eersten rang.

Gegarandeerd zuivere Reagentia en nauwkeurige gestelde Vloeistoffen voor Maat-analyse

Koninklijke

Pharmaceutische Handelsvereniging

Fabriek van Chemische en Pharmaceutische Producten.

— **AMSTERDAM**

Nestler's Rekenlat voor Chemici.

De voordeelen hiervan zijn: bruikbaar op elk chemisch gebied; groote tijdsbesparing, tabellen zijn overbodig; rekenfouten zijn buitengesloten.

Prijs, inclusieve etui en korte gebruiksaanwijzing. . . **f 7.00**

N.V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instrumenten

1/2 J. C. Th. MARIUS, Ganzenmarkt 4-10, UTRECHT.

GEDENKBOEK VAN BEMMELEN.

Den 3den November 1910 is aan Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN, ter gelegenheid van zijn 80sten verjaardag een Gedenkboek aangeboden, bevattend — behalve een biografie van dezen geleerde en eene bibliografie van zijne geschriften (beiden door Dr. W. P. JORISSEN) — een 60-tal verhandelingen, waarvan de titels zijn vermeld op blz. 953—955 van dit Weekblad.

Van dit boek wordt slechts een ZEER BEPERKT aantal in den handel gebracht.

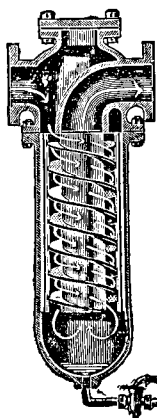
Het werk is gedrukt in royaal 8° formaat, op zwaar papier en bevat 490 bladzijden voorzien van een portret (reproductie naar een schilderij van M. KAMERLINGH ONNES).

Prijs: f 7.50 ingenaaid en f 8.25 gebonden in linnen stempelband.

Franco per post met 20 cent verhooging.

Helder.

C. DE BOER



Ontolieër van afgewerkten stoom „EXCELLENT”

is voortreffelijk gebleken daar, waar de afgewerkte stoom voor **verhitting** of **droging** of het condenswater als ketelvoedingswater gebruikt wordt. **VRAAG PROSPECTUS. Prinz Carlshütte,**

IJzergieterij en Machinenbouw-Maatschappij
Directie en kantoren zijn gevestigd **HALLE a. S.,** Yorkstrasse 78, Telefoon 1452, waar wij alle brieven verzoeken.



Voor den afgelopen Jaargang van dit Blad is een

Linnen Stempelband

met vergulden titel op rug en plat verkrijgbaar à 75 cts.

Op ontvangst van postwissel à 80 cts. volgt franco toezending.

Met het inbinden der ex. kan ik mij niet belasten.

Op verlangen kunnen nog banden van vroegere Jaargangen vervaardigd worden.

P.S. De bestelde banden zijn verzonden.

D. B. CENTEN.