

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

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

Nr. 38.

21 September 1912.

9^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Bibliotheek-Commissie. — Mededeelingen van den Redacteur. — Dr. A. J. ULTÉE, Sterinen uit Castilloa- en Ficuscaoutchouc. — Dr. I. J. RINKES, Over fluoranilinen en fluorphenolen. — Boekaankondigingen. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

Dr. C. VAN ROSSEM, Geestbrugweg 40, Rijswijk (Z.-H.).
C. A. KOPPEJAN, T., da Costakade 130^u, Amsterdam,

Verandering in de ledenlijst:¹⁾

Naam.		Titel.	Adres.	Positie.
SIEGER	J. G. W.	Dr.techn. Delft.	Frankfurt a/M., Niedenau 45 ^u .	Scheik. b.d. Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt.
DONK	A. D.	Dr.chem. Leid.	Utrecht, Mau- ritsstraat 43.	Directeur H. B. S. 3-j. c. en daaraan ver- bonden Handelssch.
HAMBURGER . .	L.	T.	Amsterdam, Huddestr. 1.	—
MENKE	J. B.	T.	Enkhuizen, Westerstr. 4-31.	—
DOORNBOSCH . .	H. J.	Chem. docts.	Groningen, Gr. markt 37.	Leeraar Gem. H. B. S. en Openbare Han- delsschool.
STEENBERGEN . .	H. D.	T.	Amersfoort, Nieuwe weg 5.	Leeraar a/d. Middel- bare Handelsschool.
VERSCHUUR. . .	R.	T.	Arnhem, Jacob Cremer- straat 65.	Leeraar a/d. Rijks Hooiere Land- Tuin- en Bosch- bouwschool.

¹⁾ Den leden wordt nogmaals dringend verzocht de ledenlijst na te zien en verbeteringen op te geven aan den Secretaris.

Vanaf 1 October 1912 treedt Dr. P. A. MEERBURG, Drift 14, Utrecht, als secretaris der Nederl. Chem. Vereeniging op. Men gelieve hiervan goede nota te nemen.

J. RUTTEN, T., *Secretaris*,
1 Trekvlietplein, 's-Gravenhage.

Bibliotheek-Commissie.

De leden der Bibliotheek-Commissie ontvangen eerstdaags een drukproef van het door hen bewerkte gedeelte der Boekenlijst. Hun wordt verzocht deze, na correctie, zoo spoedig mogelijk (ten einde vertraging in het afdrucken van het Jaarboekje te voorkomen) terug te zenden aan Dr. W. P. JORISSEN, Leiden.

Ook zal hun bij gedeelten worden toegezonden een drukproef der geheele lijst, ter opsporing eener foutieve plaatsing van boeken in de verschillende rubrieken en ter invoeging van mogelijk vergeten boeken. Ook deze drukproeven worden zoo spoedig mogelijk aan bovengenoemd adres terugverwacht (behalve de drukproef van de indeeling der lijst en de afkortingen, die behouden mag worden).

H. J. BACKER, *secr.*,
1 Hugo de Grootstraat, Leiden.

Mededeelingen van den Redacteur.

De schrijvers zijn verantwoordelijk voor den inhoud en de correctie hunner verhandelingen.

* *

Voor het gemak van hen, die nog op 't laatst een aanwijzing willen geven betreffende afdrukjes, enz., zij er op gewezen, dat de drukker van het Weekblad, de Heer C. DE BOER JR. te Helder, aan het telefoonnet is aangesloten (intercommunaal No. 50).

* *

Het Weekblad wordt steeds des Zaterdags tusschen 2 en 3 uur 's nam. ten postkantore te Helder bezorgd. In de meeste steden van Nederland behoort het dus Zaterdagsavonds besteld te worden. Mocht dit niet geregeld geschieden, dan gelieve men bij den postdirecteur ter plaatse te informeren, onder overlegging van het adresomslag.

* *

Met het „Bureau van dit Blad” in advertenties wordt bedoeld het bureau van den uitgever, niet dat van den redacteur.

De Redacteur kan adresveranderingen en andere, de administratie van dit Blad betreffende, kennisgevingen niet in ontvangst nemen.

STERINEN UIT CASTILLOA- EN FICUSCAOUTCHOU

DOOR

A. J. ULTÉE.

Uit de gecoaguleerde producten van enkele melksap-bevattende planten zijn in de laatste jaren verbindingen afgezonderd, welke tot de groep der sterine-achtige lichamen bleken te behooren, van welke groep men reeds vroeger meerdere vertegenwoordigers in het plantenrijk: in zaden, zaadschillen en secretieproducten van boomen, en enkele in het dierenrijk: in galsteen, wolvet en faeces had aangetroffen. ¹⁾

In het proefschrift van N. H. COHEN ²⁾ vindt men in een tabelarisch overzicht een vijftigtal stoffen opgenomen, welke tot de groep der sterine-achtige lichamen worden gerekend, worden de voornaamste eigenschappen der verbindingen genoemd en treft degene, die zijne kennis van deze, chemisch nog weinig onderzochte, stoffen wil verrijken, tal van gegevens aan.

In verband met onze verhandeling behoeven wij slechts te vermelden, dat VAN ROMBURGH ³⁾ uit enkele getahpertssoorten, N. H. COHEN ⁴⁾ uit een minderwaardige Afrika-rubber van overigens onbekende herkomst, sterine-achtige lichamen hebben geïsoleerd, dat echter onze voornaamste marktcaoutchouc-soorten n.l. Hevea-, Manihot-, Castilloa- en Ficuscaoutchouc nog nimmer systematisch in deze richting werden onderzocht.

Daar de z. g. harsen de eigenschappen van caoutchouc-artikelen beïnvloeden, is wellicht eene juiste kennis van den aard dezer stoffen voor de rubber-industrie van nut.

Nu is echter het harsgehalte van de eerste twee der door ons zoeven genoemde rubbersoorten gering en bedraagt in den regel slechts enkele procenten; daarentegen kan onder bepaalde omstandigheden het harsgehalte der laatstgenoemde twee soorten hoog zijn

¹⁾ Een onderscheid, naar het voorkomen in planten- en dierenrijk, tusschen „phytosterinen” en „cholesterinen” heeft allen zin verloren, sedert N. H. COHEN (Arch. der Pharm. 246, 592; 1908) uit een Afrika-rubber het iso-cholesterine van het wolvet isoleerde.

²⁾ Lupeol, bijdrage tot de kennis der cholesterine-achtige lichamen, Utrecht 1906.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 3443 (1903).

⁴⁾ Arch. der Pharm. 246, 515 (1908).

en is het dus niet bezwaarlijk zich grootere hoeveelheden uitgangsmateriaal te verschaffen.

Ieder, die wel eens uit een mengsel van sterinen de verschillende bestanddeelen isoleerde, zal begrijpen, dat om die reden Castilloa- en Ficus-caoutchouc in de eerste plaats tot studie aanlokten.

I. ONDERZOEK VAN CASTILLOA-CAOUTCHOUK.

De door ons op de harsen verwerkte caoutchouc bestond grootendeels uit een product, dat uit eigen getapt melksap van Castilloa-boomen was bereid, verder uit van ondernemingen afkomstige monsters. Gemiddeld bedroeg het harsgehalte $\pm 20\%$.

In hoeveelheden van 100 gram werden deze fijnverdeelde monsters een tweetal malen met een Liter 96 $\%$ -igen alcohol gedurende eenige uren op het waterbad in een rondkolf met opgaanden koeler verhit, waardoor het overgrootste gedeelte der oplosbare stoffen werd geëxtraheerd.

Reeds tijdens het bekoelen zetten zich uit deze groote massa vloeistof geringe hoeveelheden kristallen af, welke in koude alcohol en aceton praktisch onoplosbaar bleken en dan ook terstond reeds nageoeg zuiver waren. Hun smeltpunt bedroeg $\pm 76^\circ$.

Uit ongeveer een half K.G. caoutchouc kon slechts weinig, nog geen gram van dit product, geëxtraheerd worden.

Grootere hoeveelheden konden later uit minderwaardige Ficuscaoutchouc worden gewonnen. Dit lichaam bleek echter geen sterineachtige verbinding te zijn, doch behoort tot de groep der wassen en zal later in eene andere mededeeling worden beschreven.

Voor het onderzoek op sterineachtige lichamen werden de gezamentlijke alcoholische extracten aanzienlijk ingedampt, waardoor bij bekoeling eene groote massa harsen werd verkregen. Hierin werd in de eerste plaats naar de aanwezigheid van β -amyrine-acetaat gezocht, welke stof door hare geringe oplosbaarheid in aceton betrekkelijk gemakkelijk is te isoleren.

Te dien einde werd een deel der kristal massa herhaaldelijk met aceton uitgetrokken, tot slechts een geringe rest was overgebleven.

Deze werd uit veel aceton omgekristalliseerd, waardoor zeer fraaie naalden, met een smeltpunt van $224-229^\circ$ werden verkregen. Door eene tweede kristallisatie uit hetzelfde oplosmiddel steeg het smeltpunt tot $233-234^\circ$, terwijl N. H. COHEN voor β -amyrine-acetaat 235 (ongecorrigeerd) vermeldt.

Met de zuivere verbinding vermengd, gaf onze stof een smeltpunt

van 234, zoodat het niet twijfelachtig is, dat uit Castilloa-caoutchouc het β -amyrine acetaat is afgezonderd.

De rest der kristalmassa, welke een groot smelttraject vertoonde, werd nu herhaaldelijk uit alcohol omgekristalliseerd. Het begin-smeltpunt steeg na enkele kristallisaties tot boven 180° , maar veranderde van nu af slechts zeer langzaam. Eerst na een dertigtal omkristallisaties, toen nog slechts een paar honderd mgr. stof werden terug-gewonnen, gelukte het eene verbinding met een smeltpunt van 213° te verkrijgen, welke met zuiver lupeolacetaat (sm. 214°) vermengd, geen smeltpuntsverlaging vertoonde, zoodat als tweede sterine-achtige stof uit Castilloa-caoutchouc lupeolacetaat was geïsoleerd.

Om de verbinding of verbindingen af te zonderen, welke blijkbaar met het lupeolacetaat waren vermengd, werden de verschillende moederloogen vermengd, tot bijna droog ingedampt en vervolgens met 5 0/0-ige alcoholische kali verzeept.

Nadat de alcohol grootendeels was afgedestilleerd, werd de rest in water uitgegoten, afgezogen, gewasschen, gedroogd en uit alcohol omgekristalliseerd. Reeds direct werden kristallen, met een smeltpunt van $180-184^\circ$, verkregen, hetwelk na een tweede kristallisatie tot $184-188^\circ$ was gestegen. Dit wijst alzoo op α -amyrine, smeltpunt 185° en inderdaad werd bij een mengproef met de zuivere verbinding geen verandering van het smeltpunt waargenomen. Als derde verbinding was dus uit Castilloa-caoutchouc α -amyrine verkregen, dat blijkbaar als zoodanig, dan wel als acetaat, in vrij groote hoeveelheid in de hars voorkomt. Op andere zuren dan het azijnzuur werd tevergeefs gereageerd.

Hiermede werd het onderzoek van de harsmassa, welke bij het indampen der oorspronkelijke alcoholische extracten was verkregen, als geëindigd beschouwd en werd in de moederloog naar andere sterine-achtige lichamen gezocht. De moederloog werd te dien einde nog verder geconcentreerd, totdat zich oliedruppeltjes vertoonden, welke eerst na meerdere dagen staan in eene vaste massa overgingen. Uit alcohol omgekristalliseerd, werden hieruit naaldvormige kristallen verkregen, welke een vrij klein smelttraject, n.l. van $98-110^\circ$ vertoonden, terwijl even boven de 100° opschuimen, blijkbaar door kristalwaterverlies veroorzaakt, werd waargenomen. Werden toch de kristallen eenigen tijd aan de lucht bewaard of eerst gedroogd bij 60° , dan werd bij het smelten het verschijnsel van opschuimen niet meer bemerkt. Door enkele omkristallisaties uit alcohol kon het smeltpunt tot $113-115^\circ$ worden opgedreven. Daar slechts eene uiterst geringe hoeveelheid

van dit product kon gewonnen worden, werd een verdere zuivering achterwege gelaten.

Een acetaat kon worden bereid, dat reeds na een tweetal omkristallisaties uit alcohol bij $121-122^{\circ}.5$ smolt en zich als prachtige, schitterende blaadjes voordeed.

De eigenschappen en analyses van deze stof komen goed overeen met een schijnbaar „*einheitliche*” verbinding, welke N. H. COHEN ¹⁾ uit een Afrikaansche Euphorbia-rubber isoleerde.

Zijne verbinding, welke eveneens kristalwater bleek te bevatten en wel 2 moleculen, smolt, na eerst bij 60° te zijn gedroogd, bij 110° ; een daaruit bereid acetaat, eveneens in blaadjes kristalliseerend, smolt na zes maal uit alcohol te zijn omgekristalliseerd bij $117-122^{\circ}$.

Het gelukte echter COHEN de schijnbaar zuivere verbinding langs de benzoaten in een tweetal stoffen te splitsen, welke resp. bij $110^{\circ}.5-111^{\circ}$ en $115^{\circ}-117^{\circ}.5$ smolten, echter toen nog niet geheel zuiver waren.

De mogelijkheid lijkt ons niet buitengesloten, dat onze stof met de hoogst smeltende der twee identiek is. Helaas liet de geringe hoeveelheid product niet toe, ons door het bereiden van het benzoaat van de juistheid dezer veronderstelling te overtuigen.

Dr. DEKKER, directeur van het Koloniaal Museum, in welks laboratorium COHEN zijn onderzoek uitvoerde, was zoo bereidwillig mij mede te deelen, dat nog slechts een preparaat van 't onzuivere acetaat aanwezig was, hetwelk ter mijner beschikking werd gesteld. Daar echter de hoeveelheid slechts enkele m.g. bedroeg en zeer onzuiver bleek te zijn, gelukte het ook niet met behulp hiervan de identiteit vast te stellen.

Door verder indampen der moederloogen verkreeg men oliën, die niet tot kristallisatie waren te brengen. Hier heeft men zeer waarschijnlijk met de eigentliche harsen te doen. Verzeept met alcolische kali en uitgestort in water, gaven zuren in het filtraat een neerslag, dat wel uit harszuren zal bestaan, doch niet verder werd onderzocht.

II. ONDERZOEK VAN FICUS-CAOUTCHOUC.

Ook hiervoor werden harsrijke monsters, uit eigen getapt melksap bereid, gekozen, welke op dezelfde wijze werden geëxtraheerd.

Het wasachtige lichaam, smeltpunt 76° , dat zich bij bekoeling uit de alcoholische extracten afzette, bleek identiek te zijn aan de ver-

binding, welke bij *Castilloa-caoutchouc* werd geïsoleerd. Door zeer minderwaardige caoutchouc, verkregen uit jonge takken, te extraheren, kon een grootere hoeveelheid worden verkregen, zoodat een verder onderzoek mogelijk geworden is.

Door indampen van de alcoholische extracten werd een kristal-massa verkregen, waaruit na zeer dikwijls omkristalliseeren ten slotte een verbinding met het smeltpunt 218° werd verkregen. Gemengd met zuiver α -amyrine-acetaat, smeltpunt 220° , smolt het mengsel bij 219° , zoodat de aanwezigheid van α -amyrine-acetaat was vastgesteld.

Het gelukte niet uit de kristal-massa een andere verbinding te isoleeren, zeer waarschijnlijk heeft men met een mengsel van α -amyrine en het acetaat te doen. Wordt toch het geheel verzeept, dan werden zeer gemakkelijk groote hoeveelheden zuivere α -amyrine gewonnen, terwijl het afzonderen van acetaat veel moeite had gekost.

Andere zuren dan azijnzuur konden weer niet worden aangetoond.

In vergelijking met *Castilloa-rubber* is bij *Ficus-caoutchouc* het aantal sterinen dus zeer gering.

HARRIES ¹⁾ heeft bij het onderzoek van *Ficus-elastica*-melksap, van boomen op Sicilië afkomstig, geen amyrine gevonden, daarentegen wel een lichaam, dat bij 185° begint te sinteren om bij 195° te smelten. Aan een mengsel van α -amyrine en het acetaat kan niet gedacht worden: de analyses wijken te veel af en de moleculair-gewichtsbepalingen wijzen op een lager moleculair-gewicht.

Naar deze verbinding, die HARRIES zonder moeite afzonderde, heb ik tevergeefs gezocht, zoodat niet anders kan worden verondersteld, dat het melksap van *Ficus-elastica* in gematigde luchtstreken eene afwijkende samenstelling bezit.

Het onderzoek van *Castilloa-caoutchouc* werd, met medewerking van den Heer W. v. DORSSSEN, te Salatiga uitgevoerd, terwijl schrijver dezes gedurende een kort verblijf in Europa in het Organisch Chemisch Laboratorium der Utrechtsche Universiteit gastvrijheid genoot, om den arbeid te voltooien.

Djember (Java), Juli 1912.

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Ges. 37, 3846.

OVER FLUORANILINEN EN FLUORPHENOLEN,

DOOR

I. J. RINKES.

In aansluiting met mijne onderzoekingen over de monochloor-, monobroom- en monojooodanilinen en de monochloor-, monobroom- en monojooodphenolen ¹⁾, scheen het mij van belang, ook de zuivere monofluoranilinen en monofluorphenolen te bereiden en enkele physische constanten van deze verbindingen vast te stellen.

Dat de gegevens hierover nog zeer onvolledig zijn, blijkt b. v. uit de opgaven van WALLACH en HEUSLER, ²⁾ waarin zij van het parafluoraniline, dat zij in koolzuur en aether tot stolling hebben gebracht zeggen: „Das krystallisirte p-Fluoranilin schmilzt aber bei Zimmer-temperatur sofort wieder.” Het parafluorphenol werd door hen in zoo geringe opbrengst uit parafluoraniline verkregen, dat zij zelfs het smeltpunt van genoemde verbinding niet konden bepalen: „p-Fluorphenol ist bei gewöhnlicher Temperatur fest.” ³⁾ Van het orthofluoraniline is alleen bekend, dat de aceetverbinding bij 80° smelt. ⁴⁾

Als uitgangsprodukt voor de bereiding van ortho- en parafluoraniline was het gewenscht, de overeenkomstige nitroverbindingen te gebruiken. Daar orthofluornitrobenzol op geenerlei wijze uit orthonitraniline ontstaat, door vervanging van de amidogroep door fluor, was de eenige weg — om in eenigszins belangrijke hoeveelheid orthofluornitrobenzol te verkrijgen of tenminste een vloeistof, die veel van die verbinding bevatte — fluorbenzol te nitreeren. Er ontstaat volgens opgaven van A. F. HOLLEMAN ⁵⁾ bij deze nitratie een produkt, dat 87.4 % van de para- en 12.4 % van de orthoverbinding bevat. Daar het orthoderivaat in geringe hoeveelheid ontstaat en wegens zijn laag smeltpunt (— 8°) en zijn gemakkelijke ontleedbaarheid moeilijk uit het nitratieprodukt in zuiveren toestand te bereiden zou zijn, leek het mij a priori gewenscht, de zuivering van het orthofluornitrobenzol slechts zoo lang voort te zetten, als dat zonder

¹⁾ Rec. trav. chim. **30**, 48 [1911].

²⁾ Lieb. Ann. **243**, 223 [1888].

³⁾ Lieb. Ann. **243**, 223 [1888].

⁴⁾ A. F. HOLLEMAN, Rec. trav. chim. **25**, 331 [1906].

⁵⁾ Rec. trav. chim. **24**, 146 [1905].

aanzienlijk verlies van materiaal kon geschieden en dan na reductie het orthofluoraniline verder te zuiveren.

De groote hoeveelheden fluorbenzol, die ik voor mijn onderzoek noodig had, verschaftte ik mij volgens het voorschrift van M. HOLLEMAN. ¹⁾ Het benodigde aniline verwerkte ik bij portie's van 182 gram, totdat ik in het bezit was van $1\frac{1}{2}$ Kilo bij 85° kokend fluorbenzol. Deze hoeveelheid werd genitreerd door het bij portie's van 20 gram te laten druppelen in een mengsel van 50 cM³. salpeterzuur (s. g. 1.48) en 10 cM³. (s. g. 1.52), terwijl ik er uitdrukkelijk voor zorgde, dat de temperatuur van het nitreerende mengsel nooit boven 0° steeg, om verdere nitratie van orthofluornitrobenzol te voorkomen. Kristallisatie van het nitratieprodukt, eerst bij kamertemperatuur en later bij 0° , en wassing van de fijn gewreven kristallen met ligroïne leverde mij parafluornitrobenzol van een stolpunt 26.1° .

PARAFLUORANILINE.

Parafluornitrobenzol werd bij portie's van 60 gram gereduceerd met ijzerpoeder en zeer verdund zwavelzuur en, na toevoeging van natriumhydrocarbonaat tot alkalische reactie, werd het parafluoraniline overgeblazen met stoom. Het nog zwak gele produkt destilleerde constant bij 19 mM. en 85° , werd door herhaalde vacuumdestillatie kleurloos en stolde bij -2.1° . Ter verdere zuivering werd het sulfaat omgekristalliseerd uit kokend water, waarna het geregeneerde parafluoraniline scherp bij -1.9° stolde. De zuiverheid van deze verbinding bleek nog tevens door van de gedeeltelijk gestolde massa het vloeibare af te gieten en van de overgebleven kristallen opnieuw het stolpunt te bepalen. Dit bleek weer -1.9° te zijn.

Het parafluoranilinechloorhydraat, verkregen door in de tetrachloor-koolstof-oplossing van parafluoraniline droog chloorwaterstof te leiden, destilleerde constant bij 27 mM. en 167° .

PARAFLUORPHENOL.

24 Gram parafluoraniline werd gediazoteerd volgens GATTERMANN ²⁾ en het ijskoude diazoteeringsprodukt werd gedruppeld op een mengsel van 1 volumedeel zwavelzuur en 1 volumedeel water, waardoor een krachtige dampstroom werd geblazen, zoodat het ontstane parafluorphenol onmiddellijk uit het mengsel van met elkaar reageerende stoffen werd verwijderd. De opbrengst was, in tegenstelling met de opgaven

¹⁾ Rec. trav. chim. **24**, 28 [1905].

²⁾ Die Praxis des organischen Chemikers, 6e Auflage, pag. 205.

van WALLACH en HEUSLER, zeer goed. Uit 24 gram parafluoraniline ontstond 18 gram in vacuo gedestilleerd parafluorphenol. Dit stonde bij 41.4° en was nog geel gekleurd. Na vier keer omkristalliseeren uit ligroïne, was het produkt onberispelijk wit en stonde bij 46.0° , welk stolpunt door een nogmaals herhaalde kristallisatie niet meer werd verhoogd. Het parafluorphenol destilleerde volmaakt constant bij 13 mm. en 81.5° en had een geur, die geheel aan de andere paragehalogeeneerde phenolen herinnerde. Het fluorgehalte werd bepaald volgens de methode van MEYER en HUB.¹⁾

259.9 mgr. $\text{p.C}_6\text{H}_4\text{OH}$ gaven 87.0 mgr. calciumfluoride. Gevonden fluoorgehalte 16.3%. Berekend 16.96%. Het iets te laag gevonden fluorgehalte kan niet als argument tegen onvoldoende zuiverheid van het geanalyseerde produkt worden aangevoerd, daar fluorbepalingen gewoonlijk te laag uitvallen. Men beschouwe b. v. de analyse-getallen in de pas geciteerde verhandeling van MEYER en HUB of die van BEEKMAN.²⁾ Merkwaardig is, dat parafluorphenol een hooger stolpunt heeft dan parachloorphenol, ofschoon anders de fluorverbindingen bij lagere temperatuur stollen dan de overeenkomstige chloorverbindingen.

ORTHOFLUORANILINE.

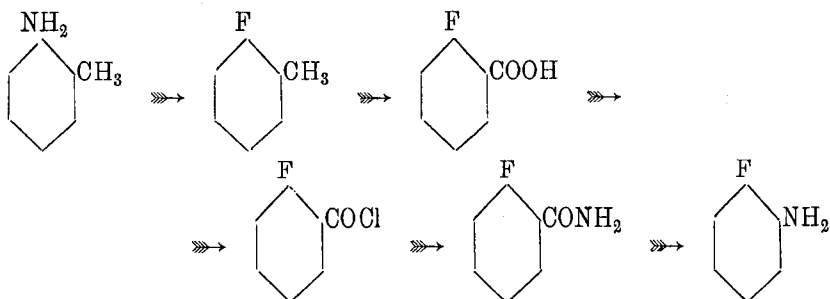
Het mengsel van ortho- en parafluornitrobenzol, dat door kristallisatie bij 0° reeds van een groote hoeveelheid der paraverbinding was bevrijd, werd geruimen tijd op -15° gehouden. De moederloog werd van het zich afscheidende parafluornitrobenzol door zuiging aan den waterstraalluchtpomp gescheiden en vertoonde een eindstolpunt van -27° . De mogelijkheid bestaat, dat mengsels van zuiver ortho- en parafluornitrobenzol een iets hooger eindstolpunt bezitten, daar in de moederloog van het nitratieprodukt onzuiverheden zich hebben opgehoopt (metafluornitrobenzol, eventueel gevormde hooger genitreeerde produkten). Bovengenoemde vloeistof werd tot -27° afgekoeld en de moederloog zoo snel mogelijk van het vaste parafluornitrobenzol gescheiden. Door deze bewerking nog eens te herhalen, kreeg ik een filtraat, dat ongeveer de samenstelling had van het eutecticum van ortho- en parafluornitrobenzol, terwijl op het filter een mengsel achterbleef, dat zooveel para-isomeer bevatte, dat het bij kamertemperatuur vast bleef. Het filtraat, dat naar schatting dus nog wel 25% van de paraverbinding bevatte en 220 gram woog, werd gereduceerd met ijzerpoeder en zeer verdund zwavelzuur. Het

¹⁾ Monatshefte f. Chem. **31**, 933—938 [1910].

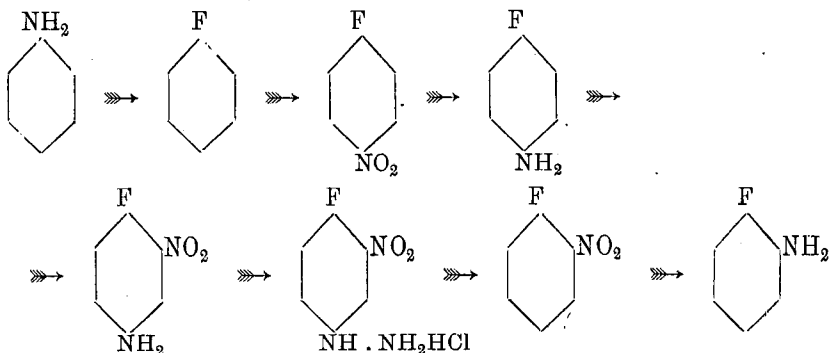
²⁾ Acad. Proefschrift, blz. 35.

verkregen onzuivere orthofluoraniline werd in vacuo uit een kolf van LADENBURG aan gefractioneerde destillatie onderworpen. De eerste fractie, die onder 22 mM. druk van 81°–84° destilleerde, werd door mij afzonderlijk opgevangen. Aanvankelijk had ik aan eenige voorproeven met mengsels, die rijker waren aan parafluoraniline, reeds gemerkt, dat kristallisatie van het pikraat uit 96% alcohol, welke methode bij de zuivering van orthochloor- en orthobroomaniline goede diensten bewijst, het orthofluoraniline niet in zuiveren toestand levert. Door een afzonderlijke proef kon ik aantoonen, dat parafluoraniliepikraat bij kamertemperatuur zeer weinig in 96-procentigen alcohol oplosbaar is. Ook de zuivering door kristallisatie van het oxalaat uit water, welke met succes bij de bereiding van zuiver orthotoluidine is toegepast, bleek mij hier niet doelmatig. Wanneer ik een nog eenige procenten paraverbinding bevattend orthofluoraniline omzette in het oxalaat en uit de oxalaatkristallen en uit de moederloog, na regeneratie van het aniline, de aceetverbinding bereidde, dan bleek de eerste na vacuumsuïmatie een stolpunt te bezitten van 72.7°, de tweede van 74.8°. De aceetverbinding uit de kristallen bevat dus blijkbaar meer para-isomeer dan die uit de moederloog. Ofschoon nog andere wegen openstonden tot scheiding van de beide isomeren (gefractioneerde sublimatie in vacuo van de zoutzure zouten of van de aceetverbindingen), geleek mij de gefractioneerde vacuumdestillatie van de basen zelf nog de eenvoudigste methode. De fractie, die bij 22 mM. en 81°–84° destilleerde, werd uit een kolf van LADENBURG in vacuo opnieuw gedestilleerd en telkens ongeveer $\frac{1}{5}$ of $\frac{1}{10}$ gedeelte van de totale hoeveelheid als residu achtergehouden. Na 5 destillatie's was het kookpunt bij 21 mM. 80°–81.5°, terwijl het stolpunt bij –40.2° lag. 1 gram van dit produkt werd met 2 cM³. azijnzuur en 1 cM³. azijnzuuranhydride op het waterbad ingedampt en de aceetverbinding in vacuo gesublimeerd. Deze smolt in een capillair buisje bij 77°, dus nog iets lager dan het voor zuiver orthofluoracetanilide opgegeven smeltpunt, n.l. 80°. Uit azijnzuurhoudend water kristalliseerde de stof in groote plaatjes. Na ieder volgende destillatie van het orthofluoraniline, waarbij weer ongeveer $\frac{1}{10}$ als residu achterbleef, werd het stolpunt bepaald. Na de 8° destillatie was het –35.0° geworden, na de negende –34.6°. Dit kan dus als het stolpunt van zuiver orthofluoraniline beschouwd worden, te meer, daar de stof bij volmaakt constante temperatuur destilleerde n.l. 68.5° bij 14 mM. Het zuivere orthofluoraniline, waarvan ik ten slotte 4 gram in handen had, is kleurloos en heeft een zwakke anilinegeur.

De beschreven weg, om tot zuiver orthofluoraniline te komen, moge lang zijn, toch lijkt ze me nog de beste, daar het onuitvoerbaar is, om van orthotoluidine tot orthofluoraniline te komen volgens nevenstaand schema:



Blijkens opgaven van MEYER en HUB¹⁾ levert orthofluorbenzamid namelijk geen orthofluoraniline, maar wordt, voor zoover het niet verharst, onveranderd of als fluorbenzoëzuur teruggewonnen. De methode, om volgens onderstaand schema via zuiver orthofluornitrobenzol²⁾ tot orthofluoraniline en orthofluorphenol te geraken, leek mij als bereidingsmethode weinig geschikt wegens de kleine hoeveelheid orthofluornitrobenzol, die men in handen krijgt.



ORTHOFLUOROPHENOL.

10 Gram orthofluoraniline van het stolpunt -35.0° trachtte ik op dezelfde manier, als bij de paraverbinding beschreven is, om te zetten in orthofluorphenol. Bij het ontleden van het diazoteeringsprodukt trad echter in tegenstelling met het gedrag van het para-isomeer en van de overige orthohalogeenanilinen sterke verharsing op.

Bij vacuümdestillatie gingen slechts enkele met water verontreinigde

1) l. c.

2) M. HOLLEMAN, Rec. trav. chim. **24**, 29 [1905].

druppels over, die den kenmerkenden geur van de orthohalogeëenphenolen bezaten, maar waarvan de hoeveelheid te klein was, om er met nauwkeurigheid physische constanten van te bepalen. Toen ik de proef herhaalde met 24 gram orthofluoraniline, dat enkele procenten paraverbinding bevatte en de concentratie van het zwavelzuur, waarop ik het diazoteeringsprodukt liet druppelen, nog iets sterker nam, bleek mij, dat de verharsing nog zeer aanzienlijk was. Bij vacuumdestillatie ging de hoofdmassa van het phenol onder 14 mM. druk van 81° – 84° over, d. i. ongeveer bij het kookpunt van parafluorphenol, terwijl eenige druppels waterhoudende voorloop bij lager temperatuur destilleerden. Deze vertoonden de kenmerkende orthohalogeëenphenolgeur, terwijl de hoofdmassa, door enting bij kamertemperatuur met parafluorphenol, terstond stolde onder temperatuurstijging tot 32° . Hieruit blijkt dus, dat bij het ontleden van het diazoteeringsprodukt de aanwezige orthoverbinding bijna geheel was verharst, terwijl de verontreinigende paraverbinding in het overeenkomstige phenol was overgegaan.

Apeldoorn, Chem. Laboratorium der Koninklijke H.B.S., Sept. 1912.

Boekaankondigingen.

Boiler and Boiler Control. A handbook for firemen and boiler engineers by JOHN B. C. KERSHAW, Lecturer on smoke prevention etc. With an introduction by E. W. HOPE, M. D., D. Sc., Professor of public health, Univ. of Liverpool. Illustrated by 17 figures. London, Davis Bros, 1911, 59 p.p.

Dit boekje is een uitvloeisel van een reeks artikels, die het licht zagen in „Technics” van 1905, en van eenige voordrachten.

Als eerste inleiding tot het behandelde onderwerp mag het als zeer geslaagd beschouwd worden. Ook menig chemicus, die zich in de praktijk denkt te begeven, zal 't als zoodanig welkom zijn. W. P. J.

Engineering Chemistry. (A manual of quantitative chemical analysis for the use of students, chemists and engineers). Fourth edition.

By THOMAS B. STILLMAN, M. Sc., Ph. D., Late Professor of engineering chemistry in the Stevens Institute of Technology. With one hundred and seventy-four illustrations. Easton, Pa., Chemical Publishing Co., 1910, 744 p.p.; 5 dollars.

Gaarne wordt, al is 't wat lang na 't verschijnen, de aandacht gevestigd op dit belangrijke boek, dat, in een wel wat willekeurige volgorde, niet alleen een groot aantal technische analyses behandelt, maar ook gegevens

vermeldt over tal van technische zaken. Zoo wordt bijv. besproken de zuivering van voedingswater, het benutten van heete verbrandingsgassen, de bereiding en samenstelling van watergas, oliegas (Pintsch, Keith,) het gebruik van natuurgas, vloeibare brandstoffen en hoogovengas, de efflorescentie van steenen, enz. Ter aanvulling van hetgeen men in de meestgebruikte Deutsche boeken vindt, is dit werk van groote waarde.

W. P. J.

Inorganic Chemistry by F. STANLEY KIPPING, Ph. D., Sc. D., F. R. S., Professor of Chemistry, University College, Nottingham, and W. H. PERKIN, Ph. D., Sc. D., L. L. D., F. R. S., Professor of Chemistry, Victoria University, Manchester. Edinburgh, W. & R. CHAMBERS, Ltd., 1911, 751 p.p., cloth., 7/6.

Hun, die belast zijn met het geven van elementair onderwijs in de chemie, wordt dit boek ter kennismaking aanbevolen. Wellicht geeft het menigeen aanleiding, een wijziging in de indeeling van de door hem behandelde stof te brengen, de behandeling van een of ander onderwerp te herzien, of een experimenteele toelichting over te nemen.

W. P. J.

Progressive Problems in General Chemistry by CHARLES BASKERVILLE, Ph. D., Professor of Chemistry and W. L. ESTABROOKE, Ph. D., Instructor in Chemistry, College of the City of New York. D. C. HEATH, & Co., Publishers, Boston, New York, Chicago, 1910, 243 p.p.

Bepaalde voordeelen boven de talrijke andere chemie-vraagstukkenboekjes heeft dit werkje niet, tenzij door het groote aantal der vraagstukken, dat bijna 2500 bedraagt. Van een inleiding of toelichting zijn zij niet voorzien.

W. P. J.

The Chemistry of the Radio-Elements by FREDERICK SODDY, F. R. S., Lecturer in Physical Chemistry and Radioactivity in the University of Glasgow. LONGMANS, GREEN and Co., London, 1911, 92 p.p., 2 s. 6 d.

Het is een gelukkig denkbeeld van Prof. A. FINDLAY geweest, den stoot te hebben gegeven tot de verschijning van een reeks monografieën, in de eerste plaats bestemd voor studenten. Van deze reeks is bovengenoemd beknopt boek het eerste; de bewerking was, zooals niet nader behoeft aangeduid te worden, in goede handen.

Aangekondigd zijn o.a. nog geschriften over: de electrolytische dissociatietheorie, de perzuren en hun zouten, den osmotischen druk, de physische chemie der vlammen, verbindingen tusschen metalen, indicatoren, katalyse van gasreacties, katalyse in vloeibare stelsels.

W. P. J.

Die Chemie der Radio-Elemente von FREDERICK SODDY. Deutsch von MAX IKLÉ. Leipzig, Verlag von JOHANN AMBROSIOUS BARTH, 1912, 178 p.p., M. 4.— (geb. M. 4.80).

Zij, die aan het lezen van Duitsch de voorkeur geven boven dat van

Engelsch, vinden in deze goede vertaling het gewenschte. De oorspronkelijke uitgaaf is echter goedkoop.

W. P. J.

An Experimental Course of Physical Chemistry by JAMES FREDERICK SPENCER, D.Sc. (Liverpool), Ph.D. (Breslau), Assistant Lecturer of Chemistry, Bedford College (University of London). Part I: Statical Experiments (228 p.p.). Part II: Dynamical Experiments (256 p.p.). London, G. BELL and Sons, Ltd., 1911, 3/6 each.

Zij, die een fysisch-chemisch practicum te leiden hebben, zullen in deze handleiding een zeer bruikbaren grondslag vinden. Vrijwel het geheele gebied der fysische chemie wordt doorloopen. Een slothoofdstuk bevat een aantal proeven betreffende de verschijnselen der radio-activiteit. De beschrijvingen zijn beknopt doch duidelijk.

W. P. J.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Te 's-Gravenhage is herbenoemd tot tijdelijk leerares in de scheikunde aan de H. B. S. v. meisjes Mejuffrouw Dr. A. PRINS.

Tot leeraar aan de Middelbare Koloniale Landbouwschool te Deventer is benoemd de Heer B. H. VAN RUYVEN, scheik. ing., leeraar aan de H. B. S. te Zalt-Bommel.

Aan de Gem. H. B. S. met 5-j. cursus te Zalt-Bommel wordt gevraagd een leeraar in de scheikunde en natuurlijke historie. Aantal lesuren 16. De jaarwedde wordt geregeld naar het aantal lesuren en dienstjaren (het aantal dienstjaren, elders doorgebracht, telt voor de helft mede) en bedraagt voor 16 lesuren bij eerste aanstelling f 1800.—. Na 5 dienstjaren kan de jaarwedde worden verhoogd tot f 1980.—, na 10 dienstjaren tot f 2160.—.

Geheel of gedeeltelijk bevoegden worden uitgenodigd zich vóór of op 25 September 1912, bij op zegel geschreven rekwest, te wenden tot den Burgemeester, die 26 September a.s. van 's v.m. 11 's.n.m. 12 uur en van 's.n.m. 1½ tot 3 uur, ten Stadhuijze te spreken zal zijn.

De Septemбераflevering van „Ons Maandblad”, orgaan der Vereeniging tot bevordering der belangen van slechthoorenden, bevat een goed portret van wijlen Dr. J. TH. MOUTON (geb. 17 Febr. 1840, overl. 4 Aug. 1912), vergezeld van een waardeerend artikel van de hand van Mr. P. L. BAUDET.

Aan een artikel, door den Heer R. A. VAN SANDICK, c. i., hoofdredacteur van „De Ingenieur”, in dat blad over Dr. A. KUYPER geschreven, ontleenen wij het volgende:

„Dr. A. KUYPER richtte den 1sten Maart 1902 een schrijven tot den toenmaligen directeur der Polytechnische School Prof. J. KRAUS, c. i., waarbij aan hem de indiening eener memorie werd verzocht, met eenige volledigheid uiteenzettende op welke wijze de Polytechnische School in een Technische Hoogeschool ware om te zetten.

„Hiermede was door Dr. KUYPER het initiatief genomen, waarop de Nederlandsche technische wereld 39 jaar lang had gewacht. Want van af de totstandkoming van de Wet op het Middelbaar Onderwijs is steeds van deskundige zijde tevergeefs de eisch gesteld, dat de Polytechnische School zou worden losgemaakt uit het knellende verband van deze wet.

„Na het initiatief had Dr. KUYPER het doorzettingsvermogen. Het eerste

verzoek aan Prof. KRAUS werd spoedig gevolgd door een tweede ministerieele opdracht tot het opmaken van een eerste-concept-ontwerp van Wet. En niet welke voortvarendheid is gewerkt, blijkt uit het feit, dat reeds in September bij den aanvang der zitting 1902—1903 der Staten-Generaal in het ontwerp tot wijziging en aanvulling der wet op het hooger onderwijs een volledige regeling der omzetting van de Polytechnische School in de Technische Hoogeschool werd aangetroffen.

„De wet van 22 Mei 1905, Staatsblad No. 141, tot regeling van het hooger onderwijs gaf de definitieve oplossing van het vraagstuk.

„Toen op 10 Juli 1905 de Technische Hoogeschool te Delft plechtig door H. M. de Koningin in persoon werd geopend, was de Minister van Binnenlandsche Zaken, Dr. KUYPER, niet aanwezig. Het kabinet was demissionair. Slechts noode misten wij hem bij deze plechtigheid, want hij was de man, wiens arbeid op dezen dag bekroond werd.

„Bij de nieuwe wet was een doctoraat in de technische wetenschappen ingesteld. Toen op den 8sten Januari 1907 aan de Technische Hoogeschool de eerste promotie van doctoren honoris causa plaats had, was Dr. A. KUYPER de eerste, aan wien die eertitel werd verleend.”

In het Aprilnummer van The Journal of the American Chemical Society, dat ons eerst nu in handen kwam, treft men een belangwekkende voordracht aan, door ARRHENIUS te Chicago gehouden, over de wijze waarop de theorie der electrolytische dissociatie tot stand is gekomen.

Verschenen is de rede over „de voetstappen der wetenschap”, door Prof. ZWAARDEMAKER gehouden bij de herdenking van het 25-jarig bestaan der vereeniging „Het Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres”.

Het „Weekblad v. gymn. en middelb. onderwijs” van 12 September 1912 bevat de voordracht van Dr. C. J. ENKLAAR (’s-Gravenhage) te Breda gehouden op de 47^{ste} algemeene vergadering van de „Vereeniging van leeraren bij het middelbaar onderwijs” over „de praktisch-heuristische methode bij het onderwijs in de chemie”.

De „Nederlander” deelt mede, dat de Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel een wettelijke regeling ter voorziening tegen vervalsching van levensmiddelen ter hand heeft genomen en dat een wetsvoorstel in bewerking zou zijn.

Blijkens het verslag van de directie der Centrale Guano-Fabrieken te Rotterdam over het boekjaar 1911—1912, bedraagt de exploitatiewinst, inclusief f 1466 saldo van het vorig jaar, f 378.783 (v. j. f 308.011). Aan aandeelhouders kan weder 8% dividend worden uitgekeerd. De reserve-rekening bedraagt thans f 235.436.

Correspondentie.

S. te A. In het „Tarief voor chemischen arbeid”, dat vastgesteld is op de Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging van 3 April 1907, kan de Redactie van het Chem. Jaarboekje niet eigenmachtig veranderingen aanbrengen. Het is dan ook weder onveranderd afgedrukt in het Chemisch Jaarboekje, dat in December van dit jaar zal verschijnen.

E. te S. Het vraagstuk der bereiding van „kunstmatige caoutchouc” vindt U behandeld in het werkje van DITMAR, „Die Synthese des Kautschuks” (zie Chem. Weekbl. 1912, 476).

Naar het door U genoemde werkje over natuurlijke caoutchouc WOLF-CZAPPEK, Der Kautschuk, seine Gewinnung und Verarbeitung (1912), heb ik geïnformeerd.



Gebruikt steeds voor Uwe **scheikundige proeven**
het Rheinische Laboratoriumglas, beter en goedkooper dan
het bekende JENAGLAS
der Rheinische Glashütten Act. Gesellsch. te Köln, Ehrenfeld.

Monsters ten dienste!

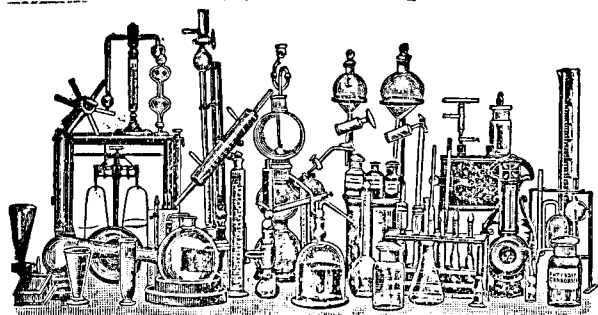
Vraagt prijs!

Alléénverkoop voor NEDERLAND en KOLONIËN: **M. SANDWIJK.**

Fabriek van Natuurkundige Instrumenten - Jonker Fransstraat 122, ROTTERDAM.

EN GROS.

EN DETAIL.



Thermometers, areometers, glazen buizen, verdeelde glazen toestellen, demonstratie-toestellen voor universiteiten, onderzoekings-toestellen en laboratorium-benoodigdheden voor wetenschappelijke en industriële laboratoria, dienende voor het onderzoek van suiker, melk, bier, wijn, oliën en vetten, voederstoffen, meststoffen, cement, ijzer, goud, buskruit, explosiëstoffen, zuren en chemische producten v. elken aard.

Toestellen op het gebied der chemie, bacteriologie en physica.

ADALBERT LANGGUTH, ILMENAU IN THUR. Duitschland.

FABRIEK VAN LABORATORIUM-BENODIGDHEDEN.

Jena'sch Glas



Kolven Bekerglazen
Retorten Reageerbuizen

BUIZEN van

Verbonden glas - Durax glas

Zeer goed bestand tegen groote en plotselinge temperatuursverandering en tegen de inwerking van chemicaliën.

Glaswerk Schott & Gen., Jena.

In Nederland verkrijgbaar:

In AMSTERDAM bij N. V. Glas- en Exporthandel v/h. 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 Instrumenten, v/h. J. C. Th. MARIUS.

PHARMACIA'S STERIELE VOEDINGSBODEMS VOOR BACTERIOLOGIE.
PHARMACIA'S OPLOSSINGEN VOOR BACTERIOLOGISCH ONDERZOEK.

Koninklijke

Pharmaceutische Handelsvereniging

Fabriek van Chemische en Pharmaceutische Producten.

— AMSTERDAM.

De September-aflevering onzer

„Aanteekeningen”

bevat een volledige beschrijving met afbeeldingen van **alle**

Winkelmicroscopen.

Dit nummer wordt op aanvraag *gratis* en *franco* toegezonden

N.V. v/h. J. C. TH. MARIUS, UTRECHT.

E. de HAËN Chemische Fabrik „List”

Seelze bij Hannover,

G. m. b. H.

beveelt aan:

**GEGARANDEERD ZUIVERE REAGENTIA, NORMAALOPLOSSINGEN,
INDIKATOREN, KLEURSTOFFEN, ENZ., ENZ.**

Speciale Prijscouranten ten dienste.



Fig. 79.
Berlijnsche vorm.

Men wordt verzocht
op het fabrieksmerk, een
blauwe pijl

W. Haldenwanger

**Haldenwanger-Porcelainen
KROESJES**

voor analytisch gebruik,
uitnemend, weerstand
biedend tegen sterke
temperatuurswisselingen.



Fig. M. F.
Meissen-
sche vorm.

onder het glazuur, te
letten.

**Porceleinfabriek
SPANDAU.**

Quarzschnelze

Dr. Voelker & Comp. G.m.b.H

Beuel-Bonn o. Rhein

Muffenrohre f. Oefen, Recupe-
ratoren, Versatzrohre

Quarzbläserei