

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. 13.

30 Maart 1912.

9^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — A. VAN ROSSEM, scheik. ing., Synthetische rubber. — Boekaankondiging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Aanvulling Nederlandsche Bibliografie 1911. — Vraag en aanbod.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

TH. FIGEE, chem. cand., Hoogewoerd 37, Leiden,

Adresveranderingen:

A. M. VALETON, chem. cand., Oude gracht W.Z. 95bis, Utrecht.

J. G. POWW, T., Bagoes Koening bij Palembang, Sumatra.

W. VAN DORSSEN, scheik. a/d. Opiumfabriek, Kramat No. 1, Weltevreden.

Achtste Internationaal Congres voor Toegepaste Scheikunde.

De Secretaris van het Nederlandsche Comité maakt bekend, dat alle verhandelingen, die men wenscht in te zenden, uiterlijk 30 Juni in handen van het Amerikaansche Comité moeten zijn. De verhandelingen moeten in duplo worden ingediend, duidelijk zijn geschreven, bij voorkeur getypt; de bladen mogen slechts aan één zijde zijn beschreven en mogen niet grooter zijn dan 20 bij 30 centimeter. Verzending uit Holland moet dus uiterlijk begin Juni plaats hebben; aanteekenen verdient aanbeveling.

J. RUTTEN, T., *Secretaris*,

1 Trekvlietplein, 's-Gravenhage.

SYNTHETISCHE RUBBER.

DOOR

A. VAN ROSSEM.

— Hoewel BOUCHARDAT¹⁾ reeds in 1879 de polymerisatie van isopreen tot caoutchoucachtige stoffen waarnam, hebben de onderzoekingen van HARRIES²⁾ eerst den grooten stoot gegeven aan het vraagstuk van de rubbersynthese. Deze onderzoeker toch heeft de vermoedelijke structuur van het rubbermolecuul opgelost, waarna eerst synthese mogelijk was. Hierbij gaat men uit van onverzadigde koolwaterstoffen als butadiëen, isopreen e. a., doch deze stoffen zijn niet op te vatten als goedkoope grondstoffen, ook hun synthese is een vraagstuk, dat de volle aandacht vraagt.

Onze stof splitst zich dus in 3 hoofdstukken:

- I. de constitutie van het rubbermolecuul;
- II. de synthese van de onverzadigde koolwaterstoffen, die als uitgangspunt dienen voor
- III. de rubbersynthese in engeren zin.

Met den synthetischen rubber verwarre men niet een groep van vulstoffen en rubbersubstituenten, in Frankrijk bekend onder den naam caoutchoucs factices, hier soms ten onrechte synthetische rubbers geheeten.

I. DE CONSTITUTIE VAN HET CAOUTCHOUCMOLECUUL.

Het was eerst in 1904, dat HARRIES met behulp van zijn Ozonmethode tot de zeer waarschijnlijke constitutie van het caoutchouc-molecuul kwam.

Aanvankelijk had men zich beziggehouden met de studie van de afbouwproducten van den caoutchouc bij droge distillatie, om langs dien weg de constitutie van de caoutchouckoolwaterstof te vinden. Deze onderzoekingen gaan zelfs terug tot het einde van de 18^{de} eeuw.

Zoo verkreeg HIMLY³⁾ in 1838 het „kautschin”, dat identiek met dipenteen bleek te zijn. — Hetzelfde product werd later verkregen

1) BOUCHARDAT, Compt. rend. **89**, 1117 (1879).

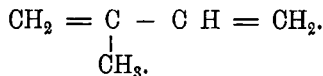
2) HARRIES, zie blz. 270.

3) HIMLY, Lieb. Ann. **27**, 41 (1838).

door WILLIAMS¹⁾, die bovendien bij die droge destillatie van den natuurlijke caoutchouc een andere koolwaterstof (kookp. 37—38°C) isoleerde, welke den naam van isopreen verkreeg.

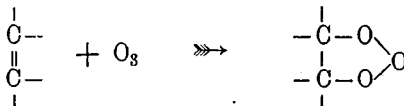
Uit onderzoekingen van FISCHER en HARRIES²⁾ bleek, dat de verhouding der verkregen koolwaterstoffen zeer afhankelijk is van druk en temperatuur.

Vooral het isopreen werd een onderwerp van studie, zooals wij zullen zien, hetgeen in 1897 dank zij IPATIEW en EULER tot de vaststelling van de constitutie voerde, die wordt voorgesteld door onderstaande structuurformule:

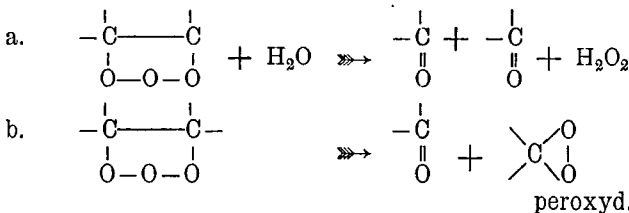


Doch de isoleering van producten der droge destillatie kon tenslotte geen uitsluitsel geven omtrent de constitutie van den caoutchouc; het molecuul wordt bij die hooge temperatuur geheel vernietigd. Het was daarom van bijzonder belang, dat HARRIES zijn ozonidmethode op den caoutchouc toepaste, nadat zijn pogingen om met kaliumpermanganaat tot resultaten te komen niet gelukt waren.

In het algemeen legt het ozon zich aan de dubbele binding en vormt een ozonid. Deze reactie kan men gebruiken om het aantal dubbele bindingen op te sporen, want de reactie verloopt quantitatief.



Bij de splitsing der ozonderivaten had HARRIES³⁾ aangenomen, dat water noodzakelijk was. Hij gaf het verloop van die splitsing weer volgens twee formules:



Bij deze laatste reactie meende HARRIES aanvankelijk, dat het water als katalysator dienst zou moeten doen, hetgeen later niet juist bleek, daar reactie b. in volkomen watervrije oplosmiddelen kon verlopen.

1) WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. London 10, 516 (1830).

2) FISCHER en HARRIES, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2162 (1902).

3) HARRIES Lieb. Ann. 374, 288 (1910).

De peroxyden zetten zich gemakkelijk tot isomere zuren om; ook geven ze met water gemakkelijk aldehyden en waterstofsperoxyd, dat dan weer secundair het aldehyd tot zuur kan oxydeeren.

In zijn ozonidtheorie bespreekt HARRIES ook de eigenschappen der ozoniden uitvoerig.

Zoo wordt een aliphatisch ozonid bij het ozoniseeren nooit uit het oplosmiddel afgescheiden; daarentegen scheiden de ozoniden van cyclische koolwaterstoffen (onverschillig hoe groot de ring) zich bijna zonder uitzondering af als een olie of als een gelatineuse massa.

De splitsbaarheid der ozoniden met kokend water is ook zeer verschillend. Zelfs zijn er een aantal onderzoeken verricht met het doel, uit de snelheid van splitsing met kokend water gegevens te verkrijgen omtrent de constitutie.¹⁾

HARRIES paste nu deze ozonidmethode toe op het caoutchouc-molecuul.²⁾ Een oplossing van pararubber in chloroform, behandeld met ozon gaf een typisch ozonid, oplosbaar in benzol en alcohol en explosief bij verhitting.

Een elementair-analyse gepaard met moleculairgewichtsbepalingen volgens de methode der vriespuntverlaging leerde, dat de formule van dit ozonid $C_{10}H_{16}O_6$ was. Twee moleculen ozon waren geaddeerd, het molecuul bezat dus twee dubbele bindingen.

Kookt men dit ozonid met water, dan neemt men de volgende typische reactie's waar:

1. optreden van waterstofsperoxyd in de vloeistof;
2. sterke reductie van Fehlings-proefvocht en ammoniakale zilveroplossing;
3. bruinkleuring en verharsing met kaliloog;
4. met NH_3 in ijsazijn een intensieve pyrrolreactie;
5. stekenden reuk bij overvoering met waterdamp.

Uit deze gegevens mogen wij besluiten tot een γ -ketoaldehyd en inderdaad bleek de vloeistof laevulinealdehyd $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-C(=O)H$ te bevatten.

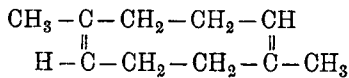
Behalve dit aldehyd werd ook laevulinezuur geïdentificeerd, en bovendien een peroxyd.

Het bleek HARRIES nu, dat, wanneer men zacht met water behandelt, men alleen laevulinealdehyd en laevulinesuperaldehyd verkrijgt; doch bij voortgezet koken wordt dit laatste ontleed in laevulinealdehyd en

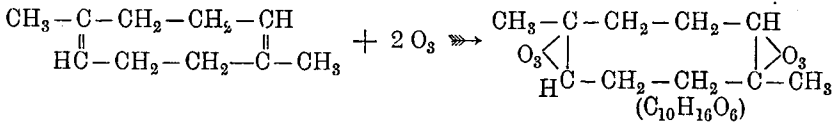
1) HARRIES en SPLAWA-NEYMANN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 3552 (1908).

2) HARRIES, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2708 (1904), **38**, 1195 (1905).

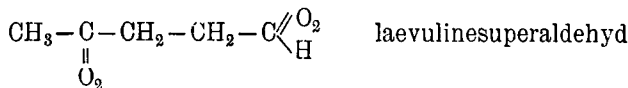
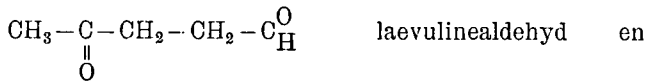
H_2O_2 , dat secundair een gedeelte van het aldehyd oxydeert tot laevulinezuur. Uit deze gegevens nu kon HARRIES afleiden, dat de formule van het caoutchouc-molecuul moest zijn een koolstofachtring met twee dubbele bindingen n.l. het dimethylcyclo-octadiën.



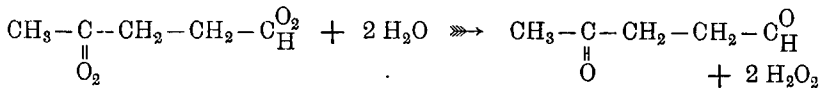
Het chemisme van de ozonidreactie met daaropvolgende ontleding door water verloopt nu als volgt:



Dit levert nu bij voorzichtige ontleding:



en dit laatste geeft met water:



en deze geven secundair $\begin{array}{c} CH_3-C-CH_2-CH_2-C \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ O \qquad \qquad \qquad OH \end{array}$ laevulinezuur.

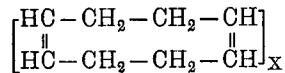
Het dimethylcyclo-octadiën stelt echter den monomeer voor: het caoutchouc-molecuul heeft een zeer hoog moleculairgewicht en moet dus zeer sterk gepolymeriseerd zijn. Dit kan ons niet verwonderen, wanneer wij bedenken dat het caoutchouc een typisch colloïd is en de meest colloïden een zeer hoog moleculairgewicht bezitten.

Hoe is dit dimethylcyclo-octadiën nu gepolymeriseerd? Dit is een lastig vraagstuk, hetwelk voorloopig nog niet opgehelderd is. Die polymerisatie moet van eenvoudigen aard zijn, anders is de depolymerisatie onder den invloed van ozon niet te verklaren. HARRIES wil die polymerisatie aannemen door opheffing van de dubbele binding, dus een binding van talrijke stukken dimethylcyclo-octadiën.

Verschillende onderzoekers verklaren nu ook uit deze demethylcyclo-octadiënformule de vorming van isopreen en dipenteen bij droge destillatie. Toch hebben deze verklaringen iets gezochts, want men moet verschillende keeren een waterstofatoom van plaats laten veranderen.

Volgens de methylcycloöctadiëenformule moet de caoutchouckoolwaterstof inactief zijn, en dit is tot nu toe steeds bevestigd geworden.

Een belangrijke bevestiging kreeg de formule van HARRIES uit de onderzoeken van WILLSTÄTTER¹⁾ over het cycloöctadiëen. Door afbouw van het pseudopelletierin (of methylgranatonin), een alkaloid dat voorkomt in den bast van den granaatboom, door voortgezet methyleëren kwam WILLSTÄTTER tot de grondkoolwaterstof van het caoutchouc n.l. cyclo-octadiëen. Slecht zij nog vermeld, dat WILLSTÄTTER aanvankelijk in zijn cyclooctadiëen een geconjugeerd systeem van dubbele bindingen aannam, in overeenstemming met het cyclopentadiëen. Doch HARRIES²⁾ pakte ook dit ringsysteem met ozon aan, teneinde de plaatsing der dubbele bindingen aan te toonen. Na de ontleding van het verkregen diozonid isoleerde hij uitsluitend barnsteenzuuraldehyd en barnsteenzuur, waaruit volgde, dat het cyclo-octadiëen geen geconjugeerd systeem van dubbele bindingen bezat maar dat de formule was:



De formule van HARRIES voor de caoutchouckoolwaterstof, het dimethylcycloöctadiëen wordt algemeen als de juiste beschouwd. Toch heeft HARRIES er op gewezen, dat deze formule geen absolute zekerheid biedt, zolang niet het synthetisch bewijs is geleverd. Het is dan ook niet onbelangrijk hier te wijzen op een andere theorie omtrent het caoutchouc-molecuul, in 1910 door PICKLES³⁾ opgeworpen. PICKLES verzet zich tegen den achtring. Daarentegen wil hij een formule waarin een gemakkelijke overgang tot isopreen is uitgedrukt. Hij neemt dan ook aan, dat het rubbermolecuul zou bestaan uit complexen $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$, die alle aan elkaar gebonden zouden zijn,



waarbij dan de dubbele binding naar 't midden verspringt. Het rubbermolecuul zou zodoende uit een lange keten koolstofatomen bestaan en zelfs wil PICKLES de verschillen der diverse rubbersoorten verklaren uit meer of minder van die isopreencomplexen.

PICKLES heeft geen experimenteele bewijzen voor zijn theorie bijgebracht, zoodat wij voorloopig ons aan de dimethylcyclo-octadiëenformule van HARRIES kunnen blijven houden.

¹⁾ WILLSTÄTTER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1975 (1905); **40**, 957 (1907); **41**, 1480 (1908); **43**, 1176 (1910).

²⁾ HARRIES, Ibid. **41**, 671 (1908).

³⁾ PICKLES, Journ. Chem. Soc. Trans. **97**, 1035 (1910). Zie ook FRANK BARROWS, India Rubber Journ. **41**, 1315 en 1353 (1911).

II. SYNTHESE VAN DE ONVERZADIGDE KOOLWATERSTOFFEN.

Het zijn voornamelijk 3 onverzadigde koolwaterstoffen, die in dit opzicht van groot belang zijn, te weten:

- a. $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ isopreen.
 b. $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ butadien of erythreen.
 c. $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$ dimethylbutadien.

Wij zullen deze achtereenvolgens bespreken, vooral uit een synthetisch oogpunt.

a. *Isopreen.*

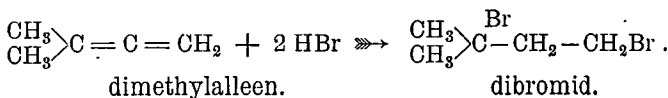
WILLIAMS¹⁾ geldt als de ontdekker van het isopreen, verkregen bij de droge destillatie van paracaoutchouc; hij maakte reeds de formule C_5H_8 waarschijnlijk.

BOUCHARDAT²⁾, die de eigenschappen van isopreen bestudeerde, bemerkte, dat onder bepaalde omstandigheden polymerisatie plaats had tot terpeen- en caoutchoucachtige lichamen. Als zoodanig mag BOUCHARDAT de ontdekker van den synthetischen caoutchouc genoemd worden.

TILDEN³⁾ vond in 1882, dat men isopreen ook kon verkrijgen door terpentijndampen te leiden door roodgloeiende ijzeren buizen. Het rendement was echter zeer gering, hoogstens 10% isopreen, en onder de destillatieproducten bevonden zich tal van stoffen als benzol, toluol, xylol, cymol etc.

TILDEN stelde ook de form. $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ als de meest waarschijnlijke op.

In 1897 verklaarden IPATIEW en WITTOFF⁴⁾ de constitutie van isopreen door middel van de additie van broomwaterstof in ijsazijn. Verkregen werd een dibromid, dat identiek bleek te zijn met het dibromid verkregen door additie van 2 molec. broomwaterstof aan het dimethylalleen.



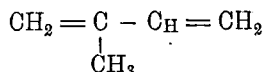
1) WILLIAMS, zie blz. 269.

2) BOUCHARDAT, Compt. rend. **86**, 1446 (1875); **89**, 1117 (1879).

3) TILDEN, Chem. News, **46**, 120 (1882).

4) IPATIEW en WITTOFF, Journ. prakt. Chem. **55**, 1 (1897).
 IPATIEW, Ibid. **55**, 4 (1897).

Daaruit volgde dus de constitutie van isopreen als te zijn:



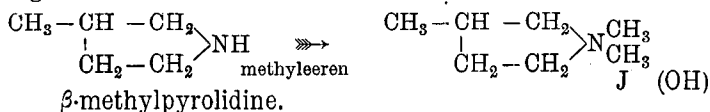
Deze twee dubbele bindingen blijken uit de additie van 2 moleculen HBr, doch hier vormen ze een geconjugueerd systeem, in tegenstelling van de alleenbinding. Bovendien toonden IPATIEW EN WITTORF aan, dat het isopreen, verkregen door droge destillatie van den pararubber, verontreinigd is met trimethylaethyleen.

Bijna tegelijkertijd, ook in 1897, leverde EULER¹⁾ het synthetisch bewijs voor de formule van isopreen, daarbij gebruik makende van de onderzoekingen van CIAMICIAN EN MAGNAGI.

Deze onderzoekers hadden door voortgezette methyleering van pyrrolidine een ringopening verkregen en bij destillatie vorming van butadiëen.

Het was dus aan te nemen, dat men uitgaande van het reeds bekende β -methylpyrrolidine zou komen tot een koolwaterstof van de vermoedelijke samenstelling van het isopreen.

Het chemisme van deze overgangen kan worden voorgesteld door de volgende reacties:



Dit J wordt vervangen door OH en bij destillatie krijgen wij dan:



Dit nu geeft bij distillatie met KOH onder afsplitsing van KI en ammoniak een koolwaterstof van de form. $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2$, die identiek bleek met isopreen.

De constitutieformule van het isopreen is dus bewezen.

Op die eerste synthese van EULER volgden meerdere syntheses voor het isopreen, waarvan wij o.a. willen noemen die van BLAISE EN COURTOT²⁾, in 1906 uitgaande van $\alpha\alpha$ -dimethyl- $\beta\gamma$ -dibroomboterzuur. Dit geeft bij destillatie onder uittreding van HBr het butyrolacton.

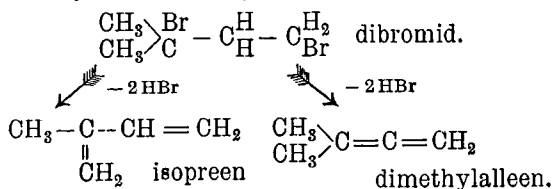


¹⁾ EULER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1989 (1897). Journ. f. prakt. Chem. 57, 131 (1897). ²⁾ BLAISE EN COURTOT, Bull. soc. chim. 35, 993 (1906).

Dit lacton werd met chinoline verhit, wat ten doel had om door uittreding van 1 HBr het onverzadigd lacton te verkrijgen. In plaats hiervan ontweek echter koolzuur en een vluchtige koolwaterstof, die als isopreen werd geïdentificeerd. Het mechanisme van deze reactie is nog in het duister gehuld.

Toen nu HARRIES¹⁾ met zijn polymerisatieproeven van het isopreen wilde aanvangen, zag hij zich geplaagd voor de noodzakelijkheid tamelijk groote hoeveelheden van deze koolwaterstof te bereiden. Hij onderwierp daarom de besproken methoden aan een kritiek, waaraan wij het volgende ontleenen.

Het dibromid van dimethylalleen, waaruit IPATIEW isopreen verkreeg, zal op twee wijzen 2 HBr afsplitsen, zoodat wij geen zuiver isopreen, maar ook dimethylalleen verkrijgen.

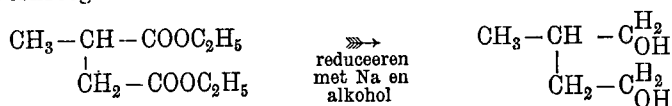


Dit gezichtspunt bleek later juist; de isopreenconstanten van IPATIEW wijken wat af van de later nauwkeurig vastgestelde constanten van zuiver isopreen. De syntheses van BLAISE en COUTROT en van EULER zijn lastig; men verkrijgt het isopreen slechts in geringe hoeveelheden.

HARRIES wilde dus langs een nieuwen weg het isopreen bereiden en stelde zich daartoe tot opgave een verbinding te maken van de form. $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \text{Br}$

$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{Br}$, want hieruit zal door afsplitsing van 2 molec. HBr uitsluitend isopreen ontstaan. De uitwerking van deze synthese liet HARRIES over aan NERESHEIMER, die gebruik maakte van een methode van BOUVEAULT en BLANC²⁾, die uit dicarbonsure esters door reductie met natrium en alcohol de overeenkomstige glycolen kregen.

Zoo verkreeg NERESHEIMER uit:

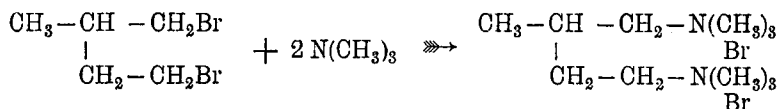


en dit glycol leverde met HBr het gewenschte dibromid. Verhitte men dit dibromid met chinolin, dan werden wel 2 molec. HBr afgesplitst

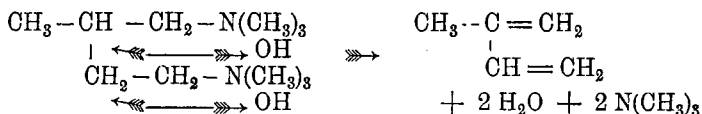
¹⁾ HARRIES, Lieb. Ann. **383**, 157—227 (1911).

²⁾ BOUVEAULT en BLANC, Bull. soc. chim. **31**, 669, 1203 (1904).

maar het isopreen liet toch aan zuiverheid te wenschen over. Betere resultaten werden verkregen door het dibromid te verhitten met een alcoholische oplossing van $N(CH_3)_3$ in toegesmolten buizen bij $100^\circ C$.

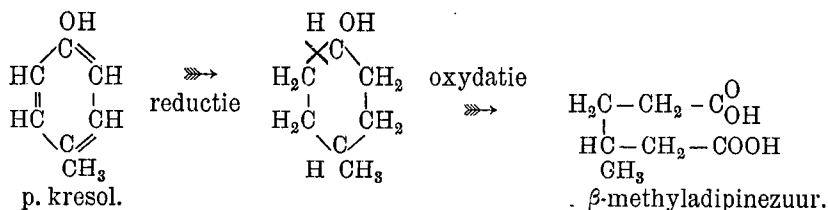


Dit wordt met $AgOH$ omgezet in de basis en deze nu levert bij droge destillatie zeer zuiver isopreen.



De genoemde methoden ter bereiding van isopreen zijn zeer duur en dus technisch onuitvoerbaar. Wil men ooit uit isopreen kunstmatigen caoutchouc winnen, die in prijs kan wedijveren met den natuurlijke caoutchouc, dan zal men voor de bereiding van isopreen van een goedkope grondstof moeten uitgaan. Vandaar dan ook, dat in technische kringen zeer ijverig naar de oplossing van dit vraagstuk is gezocht.

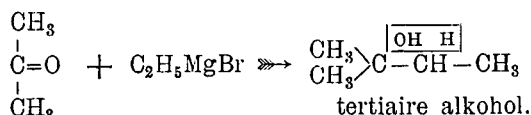
Dr. FRITZ HOFMANN van de Elberfelder Farbenfabriken heeft de steenkoolteer als uitgangsmateriaal genomen. Hij isoleert hieruit p-kresol, reduceert dit volgens SABATIER-SENDERENS; bij de oxydatie van dit verkregen reductieproduct heeft ringopening plaats en vorming van β -methyladipinezuur.



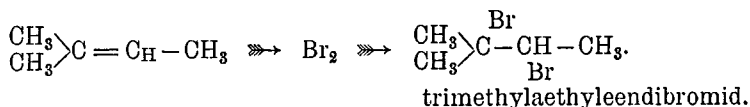
Van deze stof komt HOFMANN langs reeds vroeger genoemde wegen tot een zuiver isopreen. Of deze methode inderdaad technisch wordt toegepast, is mij onbekend.

HARRIES heeft zich ook op het gebied der technische methoden zeer verdienstelijk gemaakt.

Hij ging uit van alcohol als grondstof, voerde dit over in aceton en dit met de Grignardsche synthese geeft een tertiaire alcohol van de form.:



Onttrekt men hieraan water, dan krijgt men trimethylaethyleen, dat door opname van Br_2 overgaat in trimethylaethyleendibromid.



Dit zou men nu volgens IPATIEW weer in isopreen kunnen overvoeren, maar HARRIES vond een technisch veel bruikbaarere methode.

Hij liet dit trimethylaethyleendibromide druppelen op natronkalk, die van te voren met koolzuur verzadigd en op 600°C verhit was. Nu distilleert over een gasmengsel, dat zeer rijk is aan isopreen; het natriumhydroxyd schijnt de hallogeenwaterstofzuren in statu nascendi te onttrekken. Deze methode is ook bruikbaar voor homologe koolwaterstoffen, b.v. om uit butyleendibromid het butadiëen te verkrijgen.

Het slagen van dit proces is afhankelijk van den poreuzen aard van de natronkalk en van de temperatuur. Gevonden werd, dat de beste temperatuur 600°C bedroeg en dat het rendement aan isopreen steeg, wanneer men eerst het NaOH met CO_2 verzadigde. Men zou dus schijnbaar ook natriumcarbonaat kunnen gebruiken, doch het schijnt dat juist de poreusheid van het op deze wijze verkregen natriumcarbonaat grooten invloed heeft.

HARRIES construeerde voor deze methode ook een toestel. Het is eigenlijk slechts een destilleertoestel van messing of ijzer. Op den bodem bevindt zich de natronkalk, daarop ligt een ijzerdraadgaas, terwijl nog twee stukken ijzerdraadgaas zich staande in het toestel bevinden. Rondom deze bevindt zich ook weer natronkalk. Het toestel wordt verzadigd met CO_2 , vervolgens op 600°C verhit en nu laat men het dibromid druppelsgewijze toevloeiën. Het isopreen distilleert over en wordt gecondenseerd. Het rendement bedraagt 60–75%.

Met GOTTLÖB samen hield HARRIES¹⁾ zich ook bezig met den overgang van terpentijnoliedampen in isopreen volgens de methode van TILDEN in roodgloeiende buizen. Deze methode is gebrekkig, levert weinig en bovendien zeer onzuiver isopreen. HARRIES en GOTTLÖB namen nu inplaats van gloeiende ijzeren buizen een gloeiende platina-spiraal en bovendien werd het toestel zoo ingericht, dat de niet

1) HARRIES en GOTTLÖB, Lieb. Ann. 383, 228 (1911).

omgezette terpentijndampen door middel van een terugvloeiakoeler weder gecondenseerd werden, terwijl het gevormde isopreen door den koeler ontwijkt en in een ontvanger wordt gecondenseerd. Zij noemden het zoo ingerichte toestel den „isopreenlamp”. Uit de proeven van deze beide onderzoekers bleek verder, dat het gehalte van de terpentijnolie aan dipenteen eigenlijk de grondslag was voor een goede opbrengst van isopreen.

Langs anderen weg kwamen STAUDINGER en KLEVER¹⁾ tot soortgelijke proeven en konden de resultaten van HARRIES en GOTTLÖB volkomen bevestigen.

De isopreenlamp schijnt dus technisch een zeer eenvoudig middel om isopreen te verkrijgen.

Het isopreen, zoowel als de beide andere voor den synthetischen rubber zoo belangrijke koolwaterstoffen, het butadien en dimethylbutadien, heeft belangrijke eigenschappen. Ze bezitten alle een geconjugeerd systeem van dubbele bindingen, hetwelk o. a. uit een spectrochemisch oogpunt van zooveel belang is. Juist de onderzoekingen van BRÜHL e. a. bewegen zich gedeeltelijk op dit gebied, doch het zou mij te ver voeren hier nader op in te gaan.

b. Butadien of Erythreen.

Bij het butadien zoowel als bij het dimethylbutadien kunnen wij korter stilstaan; zij zijn minder belangrijk en ook minder het onderwerp van studie geweest.

HENNINGER²⁾ nam in 1886 waar dat het butadien $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ontstaat bij verhitting van erythriet met mierenzuur, vandaar den naam erythreen.

Interessant is de methode van WILLSTÄTTER³⁾ door voortgezette methyleering van aminocyclobutaan.

Ook zij opgemerkt, dat BERTHELOT⁴⁾ heeft meenen te constateeren, dat een mengsel van acetyleen en aethyleen door gloeiende buizen geleid butadien levert.

HARRIES⁵⁾ gebruikte twee methoden ter bereiding van het butadien:

1. de methode van de Elberfelder Farbenfabriken analoog aan isopreen: phenol \rightsquigarrow reduceeren, daarna het gevormde reductieproduct oxydeeren, dan ontstaat adipinezuur.

1) STAUDINGER en KLEVER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 2212 (1911).

2) HENNINGER, Ann. chim. phys. (6) **7**, 216 (1886).

3) WILLSTÄTTER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1992 (1905).

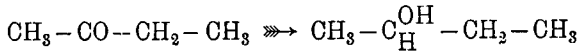
4) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (4) **9**, 466 (1867), geciteerd naar HARRIES.

5) HARRIES, Lieb. Ann. **383**, 157-227 (1911).

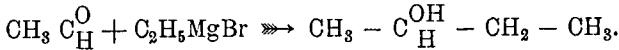
Dit zuur overvoeren in amid \rightsquigarrow amin \rightsquigarrow methyleeren, dan ontstaat bij destillatie butadiëen.

2. De 2^{de} methode sluit zich nauw aan bij de pyrogene methode van HARRIES ter bereiding van isopreen. Uitgangsmateriaal is de secundaire butylalkohol, die men verkrijgt:

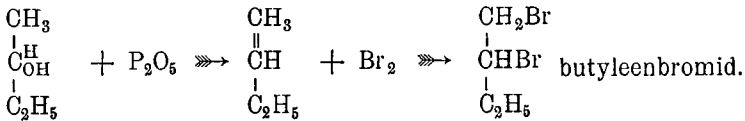
of door reductie van methylaethylketon



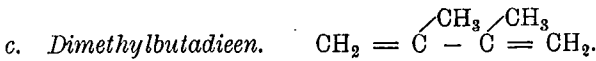
of door inwerking van $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ op acetaldehyd



Aan deze secundaire butylalkohol wordt nu met behulp van H_2SO_4 , watervrij oxaalzuur of P_2O_5 één molec. H_2O onttrokken en het zoo ontstane butyleen wordt gebromeerd.



Dit wordt nu met de pyrogene natronkalkmethode bij 600°C . in butadiëen overgevoerd. Het verkregen butadiëen is vrij onzuiver.



Door CONTURIER¹⁾ werd deze koolwaterstof verkregen uit pinakon door wateronttrekking met behulp van H_2SO_4 .

KONDAKOW²⁾ verhitte het dichlorid van pinakon met alcoholische kali bij 150°C .; dit dichlorid had hij verkregen door inleiden van HCl in sterk gekoeld pinakon. Hij nam bij deze bereiding een polymerisatie van het dimethylbutadiëen waar, die voerde tot caoutchoucachtige lichamen.

HARRIES gebruikte ook als uitgangspunt pinakon, dat gemakkelijk uit aceton en magnesiumamalgaam wordt verkregen. Een moeielijkheid is echter de afsplitsing van water uit dit pinakon, omdat dit laatste zich onder den invloed van zuur zoo gemakkelijk omzet tot pinakoline.

Tenslotte zij vermeld, dat de Elberfelder Farbenfabriken dit vraagstuk zoowel wetenschappelijk als technisch schijnen opgelost te hebben, zoodat ze een zeer goed patent bezitten voor de bereiding van het dimethylbutadiëen.

1) CONTURIER, Ann. chim. phys. (6) 26, 435 (1892).

2) KONDAKOW, Journ. f. prakt. Chem. 62, 169 (1900).

III. DE CAOUTCHOUCSYNTHESE IN ENGEREN ZIN.

Wij zagen reeds, dat BOUCHARDAT in 1879 de eerste geweest is, die de polymerisatie van isopreen onder den invloed van HCl tot caoutchoucachtige lichamen heeft waargenomen.

In 1882 volgde TILDEN¹⁾, die op twee manieren een polymerisatie van isopreen kon bewerken.

- 1°. met behulp van HCl in gasvorm;
- 2°. door het isopreen te laten staan, m. a. w. door vrijwillige polymerisatie.

HARRIES kon door middel van deze laatste methode geen polymerisatie tot caoutchoucachtige lichamen verkrijgen en twijfelt aan de juistheid van TILDEN's proeven; doch deze vinden bevestiging in een mededeeling van PICKLES²⁾ van 1910, die waarnam dat een isopreenpreparaat, dat 3 jaar oud was, kleine hoeveelheden caoutchouc bevatte, die dus door vrijwillige polymerisatie daarin waren ontstaan.

WALLACH³⁾ had in 1885 waargenomen, dat isopreen in toegesmolten buizen ook onder den invloed van het licht een polymerisatie ondergaat tot caoutchoucachtige lichamen, hetgeen bevestigd werd door proeven van TILDEN en WEBER.

Deze oudere waarnemingen zijn van minder belang, vergeleken met de meer systematische onderzoekingen der laatste jaren.

In 1909 kwamen de Elberfelder Farbenfabriken met een patent van HOFMANN, dat verrassend eenvoudig is: Verhit isopreen of zijne homologen in een autoclaaf, waarbij men tijd en temperatuur moet regelen en er heeft polymerisatie plaats.

HARRIES⁴⁾, die zich in bijzonderheden met het vraagstuk van den synthetischen rubber bezig hield, vond in dat zelfde jaar nog een methode om de koolwaterstof te polymeriseeren.

Hij verhitte bij 100° C. in toegesmolten buizen isopreen met ijszijn.

Bij de autopolymerisatie van het isopreen ontstaan vermoedelijk nog kleine hoeveelheden van een anderen caoutchouc, want bij de ontleding van het daaruit bereid ozonid ontstonden nog andere splitsingsproducten, dan die van den natuurlijke caoutchouc. HARRIES vermoedt dat wij hier te doen hebben met isomeren van den gewonen caoutchouc, die hun dubbele bindingen op andere plaatsen in het molecuul hebben.

1) TILDEN, Chem. News **46**, 120 (1882).

2) PICKLES, Journ. Chem. Soc. Trans. **97**, 1086 (1910).

3) WALLACH, Lieb. Ann. **227**, 292 (1885).

4) HARRIES, Lieb. Ann. **383**, 157-227 (1911).

In 1910 deed HARRIES nog een zeer belangrijke waarneming. Hij vond, dat de butadieenkoolwaterstoffen gepolymeriseerd worden, wanneer men ze behandelt met natriumdraad. Zoo gaat butadieen bij kamertemperatuur na eenige uren en isopreen bij 60° C. in ± 50 uur over in caoutchoucachtige lichamen, zonder belangrijke vorming van terpeenachtige bijproducten. Naar het uiterlijk zou men deze soort van caoutchouc identiek kunnen verklaren met de tot nu toe besprokene, doch dit blijkt uit de ozonidmethode niet het geval te zijn. Niet-tegenstaande talrijke bemoeiingen is het niet gelukt de natuur van deze splitsingsproducten vast te stellen; zeker is evenwel, dat ze geheel van die van de gewone caoutchoucozoniden verschillen.

Vandaar dan ook, dat HARRIES twee groepen van synthetische caoutchouclichamen onderscheidt:

1. normale caoutchoucachtige lichamen;
2. natriumcaoutchouc.

Het vergelijkend onderzoek en de identificatie van verschillende rubbersoorten is zeer lastig. Dit is begrijpelijk, want de lichamen zijn colloidaal en karakteristieke derivaten als nitrosiet en bromid bieden groote moeilijkheden. Ze laten zich lastig reinigen en goed vaststelbare smeltpunten vindt men niet; zelfs treedt dikwijls reeds voor het bereiken van het smeltpunt ontleding in. Over de waarde van deze derivaten voor quantitative bepalingen heerscht dan ook groote verdeeldheid.

De zekerste methode voor identificatie blijft de ozonidmethode, die tevens een inzicht opent in de structuur van het caoutchoucmolecuul. De voornaamste van de „normale” lichamen is de:

Isopreencaoutchouc.

HARRIES verhit in toegesmolten buizen het isopreen met een gelijk volume ijsazijn op 100° C. gedurende 8 dagen. Uit de oplossing scheidt zich een olie af, die met alcohol gewassen in een vacuum-exsiccator vast wordt. De hoeveelheid ijsazijn mag sterk wisselen, de temperatuur moet tusschen $95-122^{\circ}$ C. liggen. Van den op deze wijze verkregen kunstmatigen caoutchouc werd een elementair-analyse uitgevoerd, die des te beter overeenkwam met de formule $C_{10}H_{16}$, wanneer de polymerisatie in een koolzuur atmosfeer plaats had.

HARRIES vermoedde daarom dat een deel van den caoutchouc zou worden geoxydeerd in tegenwoordigheid van lucht. De verkregen synthetische caoutchouc werd in de kou ge vulkaniseerd ($2\frac{1}{2}$ % opl.

van S_2Cl_2 in CS_2) en leverde een caoutchouc van goede kwaliteit, die veel overeenkomst met de echte para bezat.

HARRIES achtte verder het tetrabromid van den caoutchouc een ongeschikt derivaat ter vergelijking, maar het zg. nitrosiet C werd door hem bereid van den natuurlijken zoowel als van dezen kunstmatigen rubber en had geheel identieke eigenschappen.

Ten slotte gedroeg deze synthetische isopreencaoutchouc zich t.o.v. de ozonidmethode geheel als de natuurlijke; ook hier dezelfde splitsingsproducten bij koking met water van het ozonid. Bovendien wist HARRIES nog een splitsingsproduct te isoleeren, dat nog niet nader geïdentificeerd is; dit zou dus op een isomere bijmenging duiden.

Van de beide andere normale synthetische lichamen, de butadiëen-caoutchouc en de dimethylbutadiëencaoutchouc valt minder te vermelden.

Men kan de polymerisatie ook weer bewerkstelligen, hetzij door verhitting op zichzelf, hetzij met behulp van HCl, doch de reactie verloopt veel trager dan bij het isopreen.

Natriumcaoutchouc.

In deze groep is de natriumbutadiëenchaoutchouc de belangrijkste; deze werd het eerst ontdekt en bezit vermoedelijk de grootste beteekenis.

Bij de reeds genoemde proef van HARRIES (verhitting van butadiëen met Na-draad 3 uur bij $35-40^\circ C.$) zette zich om het draad een bruine gelatineuze massa, die met alcohol gewasschen geel werd en een zeer goede, in dunne lagen doorzichtige, caoutchouc bleek te zijn. Terpeenachtige nevenproducten zijn nauwelijks waarneembaar.

De ozonidmethode toont nu duidelijk, dat wij hier met een zeer afwijkende stof te doen hebben. Behandelt men de chloroformoplossing van Na-butadiëencaoutchouc met verdunde ozon (6-7%), dan verkrijgt men een olieachtig ozonid, behandelt men de oplossing met sterke ozon (12-14%), dan verkrijgt men een ozonid, dat zich als een vast wit neerslag afzet, dat zeer explosief is. Wat deze ozoniden precies voorstellen, is nog niet uitgemaakt; evenmin is men over den aard der splitsingsproducten van dit ozonid met water tot klaarheid gekomen; de splitsingsproducten der normale ozoniden waren echter niet aanwezig. De natriumbutadiëencaoutchouc moet dus van sterk afwijkende structuur zijn.

De polymerisatie van isopreen met Na-draad is trager. Ook hier krijgt men een caoutchouc van anderen aard dan de normale, zooals de ozonidmethode wederom doet zien.

Tot zoover gaan de door HARRIES gepubliceerde uitkomsten omtrent

zijn synthese van rubber, die grootendeels bevestigd worden door een publicatie van C. B. LEBEDEV.¹⁾ Doch ook in technische kringen heeft men niet stil gezeten. Vooral de groote Deutsche fabrieken, de Badische Anilin- und Sodafabrik en de Elberfelder Farbenfabriken hebben de laatste jaren onder aanvoering van wetenschappelijke krachten rusteloos gewerkt aan de verwezenlijking van den synthetischen rubber. En ook zij kunnen op uiterst belangrijke resultaten wijzen, helaas niet toegankelijk voor belangstellenden. Van belang in dit opzicht is de mededeeling in dit tijdschrift van 13 Januari 1912, dat door de Continental Caoutchouc- und Gutta-Percha-Compagnie te Hannover bij wijze van proef van den Elberfelder synthetischen rubber o. a. vervaardigd zijn auto- en fietsbanden. De Elberfelder fabriek maakt tegenwoordig groote hoeveelheden synthetischen rubber, daarbij uitgaande van dimethylbutadieen, dat verkregen wordt door wateronttrekking aan pinakon.²⁾ Het zou zeer interessant zijn hieromtrent bijzonderheden mede te deelen, doch deze zijn mij niet bekend.

De Rubbertentoonstelling te Londen in den zomer van 1911 bracht helaas in dit opzicht geen stellige resultaten. Er waren twee inzenders van synthetischen rubber van The Caoutchouc Syndicate Ltd. en The Silberrad Research Laboratory, terwijl in de uitstalling van de firma WEISE en Co. ook een stukje synthetische rubber lag.

The Caoutchouc Syndicate Ltd. vertoonde in hare afdeling groote stukken synthetischen rubber, gemaakt volgens het patent van Dr. HEINEMANN. Daarbij zou worden uitgegaan van zeer eenvoudige en goedkope grondstoffen, als zaagsel, suiker en aardappelmeel. Als tusschenproducten werden vertoond isopreen en andere stoffen en zelfs zouden voor een groot aantal deskundigen proeven plaats vinden ter bereiding van den synthetischen rubber. Doch hiervan kwam niet veel terecht en in de vakbladen verschenen dan ook humoristisch getinte beschrijvingen.

Ook de inzending van The Silberrad Research Laboratory boezemde niet veel vertrouwen in; hier kleinere monsters en nog wel in verzegelde fleschjes.

Ook in de patentliteratuur duiken steeds berichten op over nieuwe methoden ter bereiding van synthetischen rubber, doch de volgende bloemlezing maant tot voorzichtigheid:

Patent van BLUM en CARPENTER: Zij verkrijgen isopreen door „fermentatie” van turf bij 60° C. in den vorm van een slijm. Nu

¹⁾ C. B. LEBEDEV, Journ. d. Russ. phys. chem. Ges. 42, 949 (1910), geciteerd naar den Gummikalender 1912.

²⁾ Zie blz. 279.

kookt isopreen bij 37° C., dus weten wij zeker dat genoemde „onderzoekers” geen isopreen verkrijgen. Aan dit isopreen voegen zij nu toe „een stikstofderivaat van iron, het ruikend principe van den iriswortel”, waardoor ontstaat paracaoutchouc!

Patent van CHAUMET: Deze kiest als uitgangsmateriaal droge vijgen, glucose, gelatine, talk, zwavel, was, vernis en zwijnespek en toch gelukt het hem synthetischen rubber te verkrijgen!

Wanneer wij thans aan het eind van deze uiteenzetting een terugblik werpen op de wetenschappelijke resultaten, die reeds op dit gebied zijn bereikt, dan geloof ik met gerustheid een schoone toekomst van den synthetischen rubber tegemoet te kunnen zien.

Utrecht, Februari 1912.

Boekaankondiging.

Bulletin van het Koloniaal Museum te Haarlem. No. 49, December 1911. Inhoud: De scheikundige en physische beoordeeling van caoutchouc (prijsvraag van het Koloniaal Museum 1909--1910). Met afbeeldingen. Uitgave van het Museum, 1911; 98 blz., f 1.—

In Bulletin No. 42 (blz. 21) treft men de prijsvraag aan, waarop vóór 31 December 1909 twee antwoorden inkwamen, beide in de Duitsche taal. Het eene, waaraan de gouden medaille werd verleend, bleek een verhandeling te zijn van Prof. Dr. F. W. HINRICHSEN te Friedenau; het tweede, geschreven door Prof. K. MEMMLER en den Heer A. SCHOB, ingenieurs van het Kön. Materialprüfungsamt te Gross-Lichtenfelde West, verkreeg de zilveren medaille. Beide, resp. getiteld „Physikalisch-chemische Kautschukstudien” en „Die mechanische Weichgummiprüfung und die ringförmige Probe”, zijn in Bulletin No. 49 afgedrukt, het laatste na weglating van een groot gedeelte van het cijfermateriaal.

De verhandeling van HINRICHSEN omvat de hoofdstukken: I. Zur Frage der Molekulargrösse der Kautschuks im Latex. II. Zur Kenntnis der Kautschukharze. III. Zur Kenntnis der Kaltvulkanisation; die van MEMMLER en SCHOB de volgende: I. Versuche mit feststehenden und über die Einspanrollen wandernden Proberingen. II. Versuche über die Beeinflussung der Festigkeitsergebnisse durch Herausstanzen voor ringförmigen Probekörpern. III. Welchen Einfluss können die Abmessungen des Ringes (verschiedene Ringbreite und -dicke, verschiedene Durchmesser) bei Anwendung des gleichen Herstellungsverfahrens der Ringproben auf den Ausfall der Festigkeitsergebnisse ansüben?

Vermeld zij nog dat de jury bestond uit Prof. Dr. P. VAN ROMBURGH, den Heer J. MERENS, caoutchoucfabrikant te Haarlem, en Prof. Dr. G. VAN ITERSON JR.

W. P. J.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

De Minister van Binnenlandsche Zaken heeft voor het tijdvak van 1 April tot en met 31 December benoemd tot assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden (anorg. chem. lab.) de Heer J. L. M. VAN DER HORN VAN DEN BOS.

Dr. T. VAN DER LINDEN, assistent van den hoogleeraar Dr. A. F. HOLLEMAN bij diens onderwijs in het organisch-chemisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam, heeft uit die betrekking eervol ontslag aangevraagd, ingaande 1 April e.k.

Bij beschikking van den Minister van Binnenlandsche Zaken, is met ingang van 1 April, op zijn verzoek eervol ontslag verleend aan den Heer H. W. DE BOER, als assistent bij de artsenijscheidkunde aan de Rijksuniversiteit te Groningen, en is, voor het tijdvak van 1 April tot en met 31 December als zoodanig benoemd de Heer J. J. HANSMA, apotheker, aldaar.

Aan het Gymnasium en de H.B.S. m. 5-j. c. van de St. Willebrordusstichting te Amsterdam, Hobbemakade 51, wordt gevraagd een tijdelijk leeraar in de scheikunde en de wiskunde. Salaris volgens Amsterdamsche regeling; aantal uren les ± 22; stukken en bezoeken worden ontvangen door den Rector van het Gymnasium, dagelijks van 6—7 uur aan bovenstaand adres.

Het aantal lesuren, gegeven door Dr. F. W. RAABE, leeraar in de scheikunde aan de R. H.B.S. te Gouda, die tegen 1 Sept. a.s. eervol ontslag heeft aangevraagd, bedraagt 20 lesuren plus 3 laboratoriumuren. Bovendien geeft hij 2 lesuren aan het gymnasium.

Het hoofdcmité voor het in 1914 te houden Rubbercongres is, naar het Soerab. Handelsblad mededeelt, samengesteld uit de Heeren LOVINK, eerevoorzitter, DE VOOGT, voorzitter, Dr. VAN HALL, Dr. GORTER, Dr. TROMP DE HAAS, DE KRUYFF en VAN HASSELT als leden. De secretaris is nog niet benoemd.

In het Centraalcomité, dat zich gevormd heeft ter jongste vergadering, waarin de Heer JOHN LOKE zijn plannen uiteenzette inzake titaanijzer, hebben thans definitief zitting genomen de Heeren: F. M. PANTHALEON, Baron VAN ECK, sectie-ingenieur van de Maatschappij tot Exploitatie van Staatsspoorwegen te Rotterdam; C. G. J. W. KOOPMAN, districts-ingenieur der Maatschappij tot Exploitatie van Staatsspoorwegen ter standplaats Amsterdam, wonende te Scheveningen; A. VOSMAER, ingenieur te 's-Gravenhage; J. H. JURIAANSE, lid der firma WIJNMALEN & HAUSMANN, te Rotterdam, en J. H. MÜLLER, oud-ingenieur in den Oranje-Vrijstaat, terwijl de Heer LOKE optreedt als adviseur. (N. R. Ct.)

Het Pharm. Weekbl. van 23 Maart ontleent het volgende voorschrift, nopens het vervaardigen van potlooden om op glas te schrijven, aan „Druggist Circular” van Dec. 1911: Meng gesmolten was met een ongeveer gelijke hoeveelheid talkpoeder (talcum venetum), waarbij als kleurmiddel is gevoegd zwartsel, zinkwit, chromaatgeel of vermillioen. Rol de massa uit tot dunne staven.

Naar de „N. R. Ct.” verneemt zal aan de algemeene vergadering van aandeelhouders in de Nederl. Gist- en Spiritusfabriek, te Delft, worden voorgesteld het dividend over 1911 te bepalen op 21 0/0, evenals het vorig jaar.

In „Ons Orgaan” van 15 Maart komt een artikel voor van den Heer J. J. L. ZWIKKER over „Een regel voor het vermengen van alcoholoplossingen.”

Volgens Mining and Engineering World, No. 4, 1912 was de productie van ruwe aardolie in vaten van 42 gallons (1 gallon = 4.543 ltr.) in:

	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911 (geschat)
Nederl.-Indië . . .	7849896	8180657	9982597	10283357	11041852	11080620	7000000
Rumenie	4420987	6378184	8118207	8252157	9327278	9722958	11092000
Rusland	54960270	58897311	61850734	62186447	65970950	70336574	66627000
Verenigde Staten terwijl de wereld- productie was .	134717580	126493936	166095385	178527355	183170874	209556048	217000000
	215040917	212912860	264249119	285096615	298338573	327490256	338885000

De opbrengst in 1000 Ltr. der Nederl.-Indische eilanden bedroeg:

Sumatra	—	724097	879235	909716	1196720	886505	—
Java	—	129228	165900	158974	162346	165345	—
Borneo	—	429275	541948	566210	455922	701853	—

Volgens officieele gegevens bedroeg in Nederl.-Indië de opbrengst aan ruwe aardolie in de eerste 9 maanden van 1911 3.6 miljoen vaten tegen 5.6 miljoen vaten in hetzelfde tijdvak van 1910, eene niet onbelangrijke vermindering dus. Daarentegen vermeerderde in 1911 in Rumenië — in welk land voor het overgrootste gedeelte door Nederlandsche maatschappijen aardolie gewonnen wordt — de opbrengst met 1.3 miljoen vaten.

Nederl.-Indië levert ca. 3.4%, Rumenië ca. 3%, Rusland ca. 21.4% en de Ver. Staten ca. 64% der wereldopbrengst aan aardolie.

De „St.-Ct.“ bevat de statuten der volgende naaml. vennootschap:

Chemische Industrie Amsterdam, te Amsterdam. Doel: het fabriekmatig vervaardigen van caoutchouc en andere producten uit visch, en het verkopen dier producten met alles wat tot een en ander in den ruimsten zin des woords kan gerekend worden te behooren. Kapitaal: f 500.000, verdeeld in 330 cumulatief preferente en 670 gewone aandeele van f 500, waarvan geplaatst en volgestort 280 cumulatief preferente en 670 gewone aandeele.

Aanvulling Nederlandsche Bibliografie 1911.

- L. G. LANGGUTH STEUERWALD, Over de incrusteerende kleurstof van het suikerriet. Meded. v. h. proefst. v. d. Javasuikerind. No. 12.
- J. BÖESEKEN, L'action catalytique V: Contribution à la connaissance de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS. Rec. trav. chim. **30**, 381.
- J. BÖESEKEN et A. VAN ROSSEM, Etudes sur la configuration des systèmes annulaires. Ibid. **30**, 392.
- A. F. HOLLEMAN, Zweierlei Behandlungsweise des Problems von der Substitution im Benzolkern. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 3556.
- P. VAN ROMBURGH and G. BARGER, Preparation of the betaine of tryptophan and its identity with the alkaloid hypaphorine. Journ. Chem. Soc. Trans. **99**, 2068.
- F. W. J. BOEKHOUT u. J. J. OTT DE VRIES, Ueber den Einfluss pathologischer Milch auf die Käsefabrikation. Zentralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt. **31**, 559.
- G. ROMIJN, Die Bestimmung des Ferroions mit Jod. Chem. Ztg. **35**, 1421.
- M. J. VAN BALKOM, Calorimetrische Rechenschieber. Journ. f. Gasbeleucht. **54**, 1273.
- G. L. VOERMAN u. C. BAKKER, Untersuchung einiger Proben echten Honigs. Zeitschr. f. öffentl. Chem. **17**, 461.

Vraag en aanbod.¹⁾

Ter overname aangeboden:

Chem. Weekblad 1910 en 1911.

J. SCHMIDT, Jahrbuch der organischen Chemie, Jahrg. I tot en met IV (1907, 1908, 1909 en 1910).

Brieven aan de Redactie te zenden.



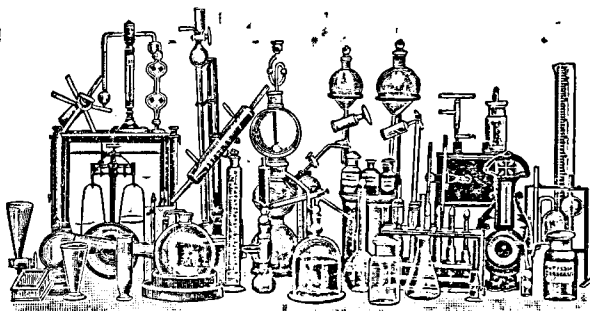
Gebruikt steeds voor Uwe **scheidingsglas**, beter en goedkoper dan het bekende JENAGLAS der Rheinische Glashütten Act. Gesellsch. te Köln, Ehrenfeld.

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-benodigdheden voor wetenschappelijke en industriële laboratoria, dienende voor het onderzoek van suiker, melk, bier, wijn, oliën en vetten, voederstoffen, meststoffen, cement, ijzer, goud, buskruit, explosiestoffen, zuren en chemische producten v. elken aard.

Toestellen op het gebied der chemie, bacteriologie en physica.

ADALBERT LANGGUTH, ILMENAU IN THUR. Duitsland.

FABRIEK VAN LABORATORIUM-BENODIGDHEDEN.

Jena'sch Glas



Kolven **Bekerglazen**

Retorten **Reageerbuizen**

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 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. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instru-
menten, v/h. J. C. Th. MARIUS.

gestelde **Vloeistoffen** voor **Maat-analyse.**

Koninklijke

Pharmaceutische Handelsvereniging

Fabriek van Chemische en Pharmaceutische Producten.

— **AMSTERDAM.**

Het Maartnummer van de „Aanteekeningen”
der Firma J. C. Th. MARIUS, te UTRECHT,
bevat een uitvoerige beschrijving over

Becker's Sons Balansen,

welke bij haar tegen origineele prijzen te bekomen zijn.
Op aanvraag wordt gaarne een exemplaar toegezonden.

Verschenen bij D. B. CENTEN:

ORGANISCHE ANALYSE

**Algemeen gedeelte en Analyse der meest voorkomende
Organische Zuren, Vetstoffen, Suikers en Alkaloiden**

door **Dr. N. SCHOORL,**

Hoogleraar aan de Universiteit te Utrecht.

Ingenaaid f 2.90, ingenaaid met wit papier doorschoten f 3.25, gebonden f 3.25.

*Het komt ons voor, dat Prof. Schoorl den Nederlandschen Scheikundigen een
goeden dienst bewijst met de uitgave van dit boek. Het is bijzonder overzichtelijk
en practisch ingericht.*

Chemisch Weekblad 1912, No. 4.

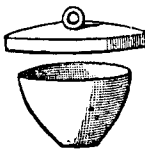


Fig. 79.
Berlinsche vorm.

Men wordt verzocht
op het fabrieksmerk, een
blauwe pijl

W. Haldenwanger

Haldenwanger-Porcelainen

KROESJES

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

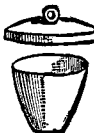


Fig. M. F.
Meissens-
sche vorm.

onder het glazuur, te
letten.

Porcelainfabriek
SPANDAU.

Quarzschnitzerei u. Quarzblaserei
De Voelker & Comp. Ges. mit
beschr. Haftung
Beuel-Bonn a. Rhein

*Seriete u. Rohre o. Quarz u. Berghriswall
Schalen, Flaschen, Tiegel, Platten
Leitungen f. Waermeoefen u. Saure
fabriken*

Quarzrohre f. Quecksilberdampf-Lampen

Durchsichtiges
und
Opake
Quarz-
glas!

ERBETRIEB PHILIPPE