

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nr. 11.

15 Maart 1913.

10^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Jhr. W. ALBERDA VAN EKENSTEIN, T. en Dr. J. J. BLANKSMA, Omzetting van l. arabinose in l. ribose. — Dr. H. J. TAVERNE, De inwerking van oxalylchloride op eenige organische stoffen. — Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap: Vergadering op 3 Maart 1913: Dr. H. I. WATERMAN, scheik. ing., Nieuwe opvattingen omtrent chemische affiniteit. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures enz. — Ingekomen verhandelingen. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

Dr. TH. F. EGIDIUS, Beeklust, Zeist.

Candidaat-Lid:

E. G. DUYVIS JR., Directeur der N. V. Koninklijke Rijststijfelfabriek, Utrecht, voorgedragen door Dr. W. P. JORISSEN en Dr. P. A. MEERBURG.

Teneinde de Statutenwijzigingen, besproken in de Alg. Vergadering van 21 Dec. 1912 te Rotterdam (zie Chem. Weekbl. 1913, blz. 16), tot stand te kunnen brengen, zullen waarschijnlijk **twee buitengewone algemeene vergaderingen** moeten worden gehouden (zie art. 27 der Statuten). Deze zullen plaats vinden:

Zaterdag 22 Maart 1913, des namiddags te 2 uur,

in het van 't Hoff-Labor., UTRECHT.

Donderdag 27 Maart 1913, des voormiddags te 11 uur,

in de collegekamer voor org. chemie te DELFT.

Agenda voor beide vergaderingen:

1. Opening door den Voorzitter.
2. Voorstel tot wijziging van enkele art. der Statuten:

Het Alg. Bestuur stelt voor:

Art. 5 te lezen: De Vereeniging bestaat uit: *a.* Leden, *b.* Leden-Donateurs, *c.* Eereleden, *d.* Donateurs.

Art. 6 te lezen: Om lid of lid-donateur te worden enz.

„ „ bij te voegen achter candidaat-lid: candidaat-lid-donateur.

„ 7 bij te voegen: Vereenigingen, al of niet rechtspersoon en van welken aard ook (maatschappen en vennootschappen inbegrepen), kunnen niet dan donateur zijn.

Art. 8 te lezen: Leden, leden-donateurs, eereleden en donateurs hebben gelijkelijk het recht de Algemeene Vergaderingen bij te wonen.

De leden, leden-donateurs en eereleden hebben aldaar eene geldige stem.

Art. 9, den laatsten zin te lezen: Eereleden verliezen die hoedanigheid alleen door bedanken of overlijden; leden-donateurs of donateurs door bedanken enz.

Art. 10 bij te voegen achter lid: lid-donateur.

Art. 12 „ „ „ in de 1^e alinea achter leden: leden-donateurs en de 2^e alinea te lezen: De jaarlijksche bijdrage en het entreegeld der leden en het minimum van het door de leden-donateurs en donateurs jaarlijks enz.

3. Wat verder ter tafel zal worden gebracht.

4. Sluiting der Vergadering.

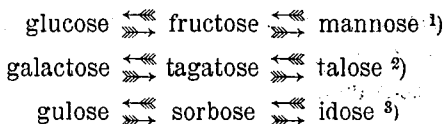
Namens het Alg. Bestuur:
Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

OMZETTING VAN L. ARABINOSE IN L. RIBOSE

DOOR

W. ALBERDA VAN EKENSTEIN EN J. J. BLANKSMA.

Men weet, dat hexosen onder invloed van alkaliën de volgende omzettingen ondergaan:



Voor de pentosen was een dergelijke intramoleculaire atoomverschuiving nog niet aangetoond.

Vroegere pogingen, om door inwerking van alkaliën uit arabinose de ribose te verkrijgen, hadden geen resultaat opgeleverd, omdat men geen methode kent, om uit het gevormde mengsel der pentosen de ribose te isoleeren. Nu was ons gebleken, dat arabonzuur en ribonzuur gemakkelijker van elkaar gescheiden kunnen worden dan de overeenkomstige pentosen. Wij hebben hiervan gebruik gemaakt om aantetoonen dat l. arabinose door inwerking van natronloog gedeeltelijk wordt omgezet in l. ribose. Het verkregen reactieproduct wordt met broomwater tot een mengsel van arabonzuur en ribonzuur geoxydeerd. Deze zuren worden daarna door gefractioneerde kristallatie van hunne phenylhydraziden van elkaar gescheiden.

Men lost 100 gr. l. arabinose op in 1 L. water en voegt 50 c.c. normaal natronloog toe. De oplossing wordt gedurende 4 uren op 70° verwarmd en daarna afgekoeld. Vervolgens worden 35 c.c. broom toegevoegd. Men laat de vloeistof gedurende ongeveer 10 dagen in een stopflesch in het zonlicht staan. Daarna wordt de overmaat broom afgedampt, het aanwezige broomwaterstofzuur door loodcarbonaat verwijderd en de oplossing door zwavelwaterstof van lood bevrijd. De aldus verkregen vloeistof bevat behalve arabonzuur en ribonzuur nog ongeveer 15 gram reduceerende suikers, waaronder vermoedelijk ketopentosen, daar, zooals bekend is, ketosen moeilijker door broomwater worden geoxydeerd dan aldosen.

¹⁾ LOBRY DE BRUYN EN ALBERDA VAN EKENSTEIN, Rec. trav. chim. 14, 156, 203 (1895). ²⁾ Ibid. 16, 206 (1897).

³⁾ ALBERDA VAN EKENSTEIN EN BLANKSMA, Ibid. 27, 1 (1908).

Men neutraliseert nu de zuren door calciumcarbonaat, en slaat de gevormde kalkzouten door alcohol neer. De reduceerende suikers en het gevormde NaBr blijven in de alcoholische oplossing. Het mengsel der kalkzouten wordt uit water omgekristalliseerd en geeft ruim 50 gram arabonzure kalk. De moederloog bevat ribonzure- naast arabonzure kalk. Door oxaalzuur worden hieruit de zuren vrij gemaakt en deze met de berekende hoeveelheid phenylhydrazine in alcoholische oplossing gekookt. Het mengsel der verkregen phenylhydraziden wordt uit methylalcohol omgekristalliseerd.¹⁾ Het arabonzure-phenylhydrazide kristalliseert eerst uit, terwijl uit de moederloog het ribonzure-phenylhydrazide wordt verkregen, dat na omkristallisatie bij 164° smelt. Met zuiver l. ribonzuurphenylhydrazide gemengd, verandert het smeltpunt niet.

Hiermede is dus aangetoond, dat door inwerking van natronloog op l. arabinose l. ribose gevormd wordt.

Amsterdam, Maart 1913.

DE INWERKING VAN OXALYLCHLORIDE OP EENIGE ORGANISCHE STOFFEN

(naar een voordracht gehouden in den Leidschen Chemischen kring)

DOOR

H. J. TAVERNE.

Het oxalylchloride werd het eerst bereid door FAUCONNIER, door één mol. oxaalester met twee mol PCl_5 te verhitten op 150°—155°. Beter bereidt men het volgens STAUDINGER²⁾, door een onder ijskoeling gemaakt mengsel van één mol. liefst watervrij oxaalzuur, met twee mol. PCl_5 twee à drie dagen te laten staan en daarna gefractioneerd te destilleeren, om het van POCl_3 te scheiden.

Het is een kleurlooze vloeistof, die bij 64° kookt en bij — 12° stolt. Met water splitst het zich in CO , CO_2 en HCl . In dampvorm met waterdamp te zamen gebracht, ontstaat een weinig oxaalzuur. Met zilveroxalaat geeft het, in plaats van het anhydride van oxaalzuur, CO en CO_2 . Overigens gedraagt het zich als zuurchloride, dus geeft met alcoholen esters, met aminen oxamiden, enz. Als oxaalzuurderivaat

¹⁾ Zie Chem. Weekbl. 4, 744 (1907).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 3558 (1908).

splitst het echter gemakkelijk CO af, met de eigenaardigheid, dat rookend zwavelzuur het geheel intact laat. In dampvorm bij 600° verhit splitst het zich quantitatief in fosgeen en kooloxyde. Eene zelfde splitsing geschiedt, als men eene oplossing van het chloride in zwavelkoolstof met aluminiumchloride kookt. Hieruit leidde STAUDINGER af, dat het voor gebruik bij de Friedel-Craftsche methode niet zou kunnen dienen. Het zal ons echter blijken, dat deze bewering onjuist was. Wel kon S. volgens de Friedel-Craftsche methode fosgeenderivaten krijgen, bijv. uit benzol, benzoylchloride en benzophenon. Reeds hierin ziet hij een voordeel in het gebruik van oxalylchloride boven fosgeen, daar het in het gebruik gemakkelijker is. Fosgeen toch kookt reeds bij 8° en de dampen zijn prikkelender, dan die van oxalylchloride.

Oxalylchloride is een zeer werkzame stof. Het werkt, waar het op andere stoffen reageert, 1°. als gewoon zuurchloride, 2°. als fosgeen, 3°. chloreerend, overeenkomend met PCl_5 .

Bestudeerd heeft men tot nu toe:

1°. de werking op aminen en amiden, 2°. op CO-houdende verbindingen; 3°. op aromatische koolwaterstoffen en 4°. op mercaptanen.

I. *Werking van oxalylchloride op aminen en amiden.*

Deze werd bestudeerd door STAUDINGER¹⁾ en BORNWATER²⁾. STAUDINGER gebruikte reeds de werking op aniline, om, bij de bereiding van het oxalylchloride, uit de gevormde hoeveelheid oxanilide de quantiteit van het produkt te bepalen. Verder geeft hij ons een voorbeeld van de werking op aminen, waar hij het laat inwerken op dimethylaniline. Eenige zuurchloriden (bijv. acetylchloride) werken hierop niet, andere (acetylbromide, benzoylchloride) werken methyl-onttrekkend, onder vorming van acetyl- of benzoyl-monomethylaniline en methylchloride.

Fosgeen reageert echter niet op de aminogroep, maar wel op de para-waterstof, primair onder vorming van $\text{COCl} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{N}(\text{CH}_3)_2$ en secundair onder ontstaan van het z.g. Michler'sche keton



Oxalylchloride nu werkt analoog aan fosgeen.

Één chlooraatom kan op de para-waterstof van één mol. inwerken tot benzoylmierenzuurchloride $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{COCl}$,

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 3485 (1909).

2) Rec. trav. chim. **31**, 106 (1912).

of twee chlooratomen op twee mol., tot vorming van een benzilverbinding $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

De eerste reactie heeft plaats door *in de koude* één mol. oxalylchloride en twee mol. dimethylaniline in een indifferent oplosmiddel te zamen te brengen. Wordt de temp. verhoogd, dan wordt één CO afgesplitst tot $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$.

Door condensatie hiervan met 2 mol. dimethylaniline, ontstaat dan tevens kristalviolet. Hetzelfde heeft plaats als direct bij hooge temp. of zonder oplosmiddel wordt gewerkt, waaruit blijkt, dat dimethylaminobenzoylchloride zich gemakkelijker dan het oxalylchloride, met dimethylaniline condenseert.

Gebruikt men *in de koude* 4 mol. dimethylaniline op 1 mol. oxalylchloride, dan ontstaat ook het dimethylamino-benzoylmierenzuurchloride en vormt zich bij staan kristalviolet.

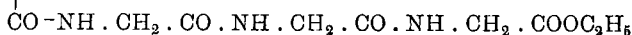
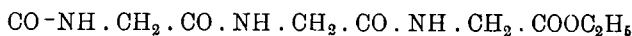
Bij verhitting treedt eerst het bovengenoemde benzil op, echter verre van quantitatief. Immers heeft ook nu CO-afsplitsing plaats en condenseert zich het gevormde dimethylbenzoylchloride tot Michler's keton, dat verder met dimethylaniline kristalviolet en water geeft, zoodat eene corresponderende quantiteit dimethylaminobenzoylchloride tot dimethylamino-benzoëzuur overgaat. Met dit zuur treden dus op kristalviolet en weinig tetramethyldiaminobenzil. (Door onder CO druk te werken kon de hoeveelheid hiervan echter vermeerderd worden.)

Door BORNWATER (l.c.) werd eene meer uitgebreide studie gepubliceerd, over de werking van het oxalylchloride op aminen en amiden. Proeven leerden, dat de inwerking soms gemakkelijk, soms moeielijk, soms niet gaat; ook hier werkte door CO-afsplitsing het oxalylchloride somwijlen als phosgeen. Bij de aminen kreeg hij steeds oxalylderivaten, doch bij de amiden traden uitzonderingen op. Zoo ontstaan bij de eenvoudige, dus de NH_2 -groep bevattende amiden, steeds carbonylderivaten en werkt $\begin{smallmatrix} \text{COCl} \\ | \\ \text{COCl} \end{smallmatrix}$ dus als COCl_2 . Werd één der H'S van NH_2 door een alkylgroep vervangen, dan ontstonden weer oxalylderivaten. Als voorbeelden haal ik aan:

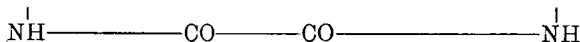
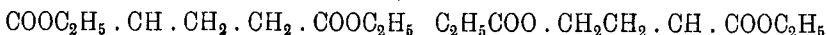
Acetamide dat $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, benzamide dat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gaf, terwijl benzanilide $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CO} - \text{CO} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ en acetaethylamide $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{CO} - \text{CO} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ opleverde.

Zooals men ziet, geeft het dus bij de z.g. eenvoudige amiden, aanleiding tot vorming van ureumderivaten.

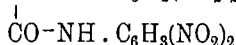
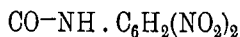
De werking op de NH_2 -groep in de gewone aminen treedt ook op bij de aminozuren. Zoo werden onderzocht glycollesters bijv. glycollaethylester, die $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ gaf, alsook eenige meer gecompliceerde, door FISCHER bij zijne eiwitstudien gemaakte verbindingen, zooals bijv. de diglycylglycinaethylester die



opleverde. Als voorbeeld van een tweebasisch aminozuur werd glutaminezure-diaethylester gebruikt, die



gaf. Ook bij de genitreeerde anilinen (o, m en p) verliep de reactie normaal, ja zelfs bij 1.2.4 dinitro-aniline ontstond



doch 2.4.6. trinitroaniline deed niets.

Bij urethaan ontstond in de koude $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ en werkte

het oxalylchloride dus, zooals het op een amine werkt; werd verwarmd, dan werkte het als op amide en ontstond analoog

aan acetamide $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$. Trad een CH_3 -groep in tot methyl-

aminomierenzure ester, dan ontstond $\begin{array}{l} \text{CON}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CON}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, een resul-

taat, dat wij verwachten mochten, daar we hier zoowel een amine, als een gesubstitueerd amide (van koolzuur) hebben.

Met ureum ontstond zoowel parabaanzuur als oxalylureum. Symmetrisch dimethylureum gaf cholestrophaan $\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ | \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \text{CO}$ terwijl het asym-

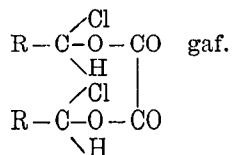
metrische dimethylureum $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \searrow \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ gaf. Hier dus weer werking als ware het COCl_2 en dus reactie als op een eenvoudig amide n.l. op het amide van dimethylamino-koolzuuramide.

II. Werking van oxalylchloride op >CO houdende verbindingen.

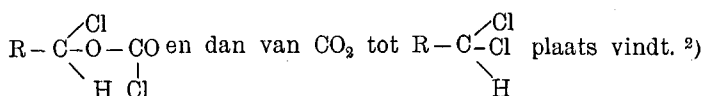
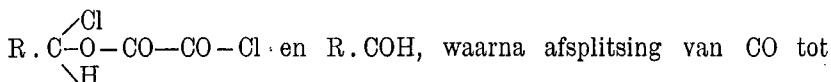
Op een reeks >CO -houdende verbindingen werkt het als PCl_5 en ver-

andert dus deze groep in >CCl_2 . STAUDINGER¹⁾ bestudeerde deze reactie op eenige onverzadigde lichamen die de cinnamenylrest ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}$) bevatten, en verder op eenige aromatische aldehyden en ketonen.

Van al deze verbindingen ontstonden de ketochloriden. Hoewel hij in het algemeen geen tusschenproducten kon vangen, gelukte dit bij kaneelaldehyde in de koude en kon hij het lichaam $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COH} + \text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ isoleren, waaraan hij de formule ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}$)



Dit lichaam ontleedt zich bij verhitting gedeeltelijk onder terugvorming der componenten, maar hoofdzakelijk onder splitsing in één mol. kaneelaldehyde en één mol. cinnamenyl-dichloormethaan, of in formules uitgedrukt geeft bovenstaand lichaam dissociatie tot



De ketoverbindingen der cinnamenylgroep reageeren gemakkelijker dan benzaldehyde en benzophenon, dus verhoogt de cinnamenylgroep de inwerking. Dibenzalaceton ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}$)₂CO reageert dus het gemakkelijkst, kaneelaldehyde en benzalacetophenon ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) moeilijker (bij verwarming), terwijl benzaldehyde en benzophenon eerst bij verhitten in gesloten buis reageeren.

Ook is er verschil van inwerking bij benzaldehyde en benzophenon eenerzijds en hunne dimethylverbindingen anderzijds. Reeds in verdunde oplossing ontstaat het chloride van dimethylamino-benzaldehyde, iets moeilijker dat van Michler's keton en veel moeilijker het één $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -groep armere dimethylamino-benzophenon.

III. Werking van oxalylchloride op aromatische koolwaterstoffen.

Na STAUDINGER die, zooals gemeld, oxalylchloride met AlCl_3 op benzol liet inwerken en hierbij benzophenon kreeg, hebben LIEBERMANN

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 3966 (1909).

2) Analoog aan CO-afplitsing bij α -diketoonen en α -ketonzuurchloriden en CO_2 -afplitsing bij verhitten van phenolkoolzure esters (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 2237 (1909)).

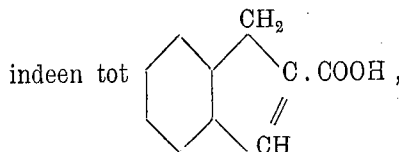
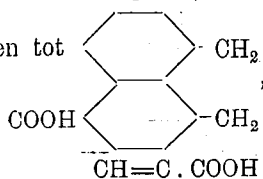
en ZSUFFA¹⁾ het laten reageeren op aromatische koolwaterstoffen en wel op meerkernige.

In 1869 hadden GRAEBE en LIEBERMANN anthraceen-carbonzuur bereid uit anthraceen en phosgeen bij 200°²⁾. Nu probeerden zij dit-zelfde met oxalylchloride en wel met veel succes.

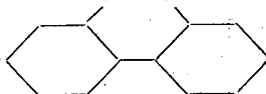
Ondanks de bewering van STAUDINGER (l.c.) dat de Friedel-Craftsche methode met oxalylchloride niet was toe te passen, gebruikten zij deze toch. Bij hunne proeven toch volgden zij twee methoden, n.l. 1° verhitting met het oxalylchloride alleen bij 160° à 170° en 2° werking in de koude met oxalylchloride en AlCl₃.

Bij 160 à 170° werkt het chloride als phosgeen, maar veel gemakkelijker, en vormt carbonzuur, dus bij anthraceen $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$. De opbrengst, die bij gebruik van phosgeen maar $\frac{1}{3}$ van de theorie was, steeg hier tot 70 à 80 %.

Bij benzol en naphthaline gelukte een dergelijke inwerking niet, maar wel bij fluoreen tot $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \cdot \text{COOH}$, acenaphteen tot



phenanthreen tot



reteen en chryseen, dus bij koolwaterstoffen met gemakkelijk beweegbaar waterstofatoom. Hier ontstonden dus de zuren. De opbrengst was echter geringer dan bij gebruik van AlCl₃.

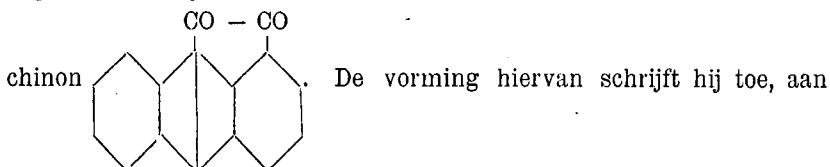
Daar men niet verder komt, dan tot de vorming der mono-carbonzuren, volgt daaruit, dat het oxalylchloride op deze zuren niet inwerkt; dit gelukt zelfs niet met AlCl₃. Wel werd, zooals ook reeds met phosgeen was aangetoond bij anthraceen, het tweede meso-waterstofatoom door

Cl vervangen, zoodat met C₂O₂Cl₂, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{COCl} \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ ontstond.

Wordt met AlCl₃ gewerkt, dan wordt zelfs bij lage temperatuur en verdunning met CS₂ alles zwart. Laat men echter die zwarte massa water opnemen, dan wordt ze bij anthraceen mooi rood, bij andere

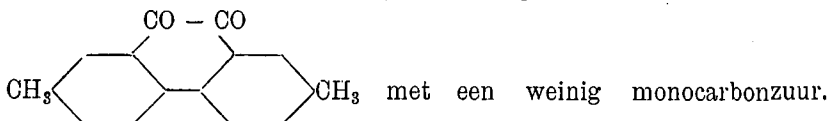
1) Ibid. 44, 202 (1911). 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 678 (1969).

kwst. meer of minder geelachtig. Altijd ontstaan mengsels van zuren met indifferente en onveranderde stoffen. De zuren zijn die, welke ook zonder AlCl_3 optreden, maar hoewel onzuiverder, toch in grootere opbrengst. Ook reageert nu naphthaline onder vorming van α - en β -naphthoëzuur. Bij anthraceen ontstond naast het zuur ook ace-anthreen-



de eigenaardigheid, dat het meso-koolstofatoom geneigd is, om zelfs met kleine ingeschoven groepen, nieuwe ringen aan de anthraceen-kern te vormen.

LIEBERMANN¹⁾ beproefde nu of uit diphenyl op gelijke wijze een phenanthreen-chinon was te verkrijgen. Dit ging echter niet; wel vormde zich diphenyl.p.carboonzuur. Daarom bezet hij de para-plaatsen, door van ditolyl uit te gaan en krijgt hij naast p.p. dimethyldipheenzuur ook het p.p. dimethyl-phenantreenchinon



Andere substituenten in diphenyl op de paraplats deden geen chinon ontstaan. ²⁾ Zoo gaf p.p. dinitrodiphenyl niets, p.p. dibroomdiphenyl deed iets, maar het reactieprodukt was voor onderzoek te gering. Het p.p. dianisol gaf bij krachtige inwerking slechts een weinig monocarboonzuur.

Hij stelde zich ook de vraag, wat de methylgroepen op de m.m. of o.o.-plaats zouden doen; nu ontstond er slechts dicarboonzuur, maar geen chinon. Ook ging LIEBERMANN na of bij gesubstitueerde anthraceenverbindingen het ontstaan van ace-anthreenchinon moeilijker of gemakkelijker wordt. Hij gebruikte als in de benzolkern gesubstitueerde verbindingen: β -monomethyl-, α - en β -monochloor- en 1.5 en 1.8 dichlooranthraceen. Bij al deze lichamen ontstonden de gesubstitueerde meso-anthraceenmonocarboonzuren en ace-anthreen-chinon.

De invloed der methylgroepen in het p.p.-ditolyl, brachten hem er ook toe, om na te gaan, hoe zich de phenylgroepen zouden gedragen,

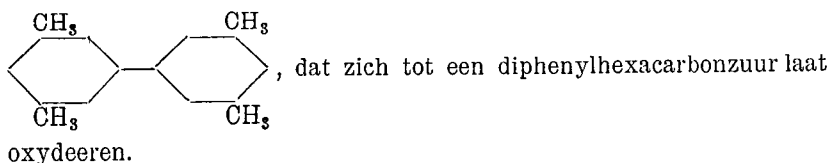
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 1453 (1911).

²⁾ Ibid. **45**, 1186 (1912).

die door een methaan- of een andere alipatische verzadigde of onverzadigde koolwaterstofrest waren saamgebonden. Ook hier traden slechts zuren en geen chinonen op, zelfs al was in de phenylgroepen bovendien nog methyl ingevoerd. Maar, terwijl bij de door gecondenseerde benzolkernen gevormde koolwaterstoffen bijna altijd monocarbonzuren ontstaan, treden hier ook hooger gecarboxyleerde zuren op. Er zijn echter nooit meer COOH-groepen dan phenylresten. Zoo geeft triphenylmethaan, tri- en dicarbonzuur. Ook stilbeen $C_6H_5 = CH = CH - C_6H_5$ geeft zuren, maar deze behooren tot gepolymeriseerd stilbeen.

Vermeerdering van het aantal CH_3 -groepen in benzol schijnt zonder invloed te zijn; ten minste de drie xylolen gaven alle een monocarbonzuur.

LIEBERMANN besluit zijne experimenten met de opmerking, dat wij in oxalylchloride een uitstekend middel hebben, om COOH-groepen in aromatische koolwaterstoffen in te voeren. Vooral is dit het geval, als zich de in de phenylrest aanwezige methylgroepen gemakkelijk laten oxydeeren, waardoor men tot hoog gecarboxyleerde verbindingen komt. Een voorbeeld hiervan levert 2.4.2'.4'. tetramethyldilpheny



Van phosgeen is het onderscheiden, dat phosgeen ketonen geeft, terwijl oxalylchloride carbonzuren vormt. Hieruit is af te leiden, dat oxalylchloride niet werkt als nasceerend phosgeen, maar dat het met het complex- $CO \cdot COCl$ op de kwst. inwerkt en eerst bij verdere reactie CO afsplitst.

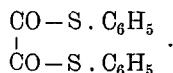
In aansluiting aan dit werk van LIEBERMANN, onderzoekt STAUDINGER¹⁾ de werking van oxalylchloride op anisol, daar volgens GATTERMANN de Friedel-Craftsche synthede beter gaat met de phenolaethers, dan met de koolwaterstoffen. Hij verkrijgt aldus anisil $CH_3O \cdot C_6H_4 - CO - CO - C_6H_4 \cdot OCH_3$. Hieruit concludeert hij, dat, als het aromatische lichaam zeer werkzaam is, het condenseeren met oxalylchloride sneller gaat, dan het uiteenvallen in CO en $COCl_2$, zoodat er een diketon ontstaat. Koelt hij echter bij zijne proeven niet goed af, zoodat het $C_2O_2Cl_2$ uiteenvalt, dan ontstaat naast anisil

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 1594 (1912).

ook dimethoxy-benzophenon. Ook zal men bij benzol tot een diketon moeten komen, als de ontleding van $C_2O_2Cl_2$ wordt tegengewerkt door CO-druk. Zoö verkreeg hij bijv. bij dimethylaniline en $C_2O_2Cl_2$ onder 150 atm. CO-druk het tetramethyl-diaminobenzil (zie pag. 214).

IV. Werking van oxalylchloride op mercaptanen.

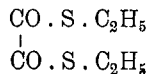
JONES en TASKER¹⁾ lieten behalve andere zuurchloriden, ook $C_2O_2Cl_2$ op mercaptanen inwerken en o.a. op het natriumzout van phenyl-mercaptaan. Hierbij ontstond iets CO naast NaCl en een beetje phenyldisulfide. In hoofdzaak vormde zich phenyldithiooxalaat



Beter nog ging de werking als in plaats van het natriumzout, het loodzout werd gebruikt, daar dan o.a. de reactie minder heftig was.

Op gelijke wijze bereidden zij methyl-, aethyl-, propyl-, iso-amyl-dithiooxalaat enz.

STAUDINGER²⁾ liet oxalylchloride inwerken op aethylmercaptaan in aetherische oplossing en kreeg ook dithiooxaalester

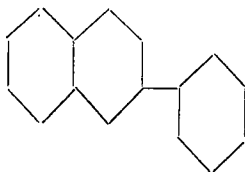


Leiden, 24 Febr. 1913.

NASCHRIFT. Na het houden dezer voordracht verscheen een nadere proefneming van LIEBERMANN en KARDOS³⁾ over de inwerking van oxalylchloride op meerkernige koolwaterstoffen.

Nadat het hun op de bovenbeschreven wijze gelukt was, om uit 2.4.2'.4' tetramethyldiphenyl een hexacarbonsuur te bereiden, beproefden zij ook de bereiding van hoog gecarboxyleerde stoffen uit 2.4.5.2'4'5' en 3.4.5.3'4'5' diphenyl. Bij de eerste stof gelukte zoowel de carboxyleering, als de chinonvorming, zoodat tenslotte een octocarbonsuur werd verkregen. Bij de tweede kon ook chinon- en carbonzuurvorming worden geconstateerd, maar wegens gebrek aan materiaal, door moeilijk bereiden van het uitgangsprодукт, waren de resultaten nog onzeker.

Een proef om uit β -phenylnaphtaline



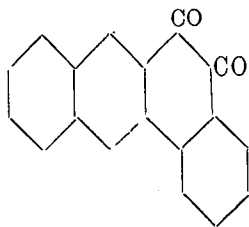
tot

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 95, 1904.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 3565 (1910).

Ibid. 46, 198 (1913).

chrysochinon



te komen, mislukte.

Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap.

Vergadering op Maandag 3 Maart 1913.

NIEUWERE OPVATTINGEN OMTRENT CHEMISCHE AFFINITEIT

DOOR

H. I. WATERMAN.

Reeds meer dan eene eeuw geleden gaf BERZELIUS ons zijne op electrochemische experimenten berustende opvatting omtrent de chemische affiniteit. Hij nam aan, dat elk atoom een eigen electrische lading bezat, waarvan de hoedanigheid (positief of negatief) beslissend zou zijn voor hét al of niet aangaan van eene verbinding met een ander atoom, dat eene tegengestelde lading droeg. Al naar omstandigheden, al naar den aard van het atoom, waarmee het zich zou verbinden, kon ééNZelfde atoom nu eens positief, dan weer negatief zijn.

BERZELIUS kende echter niet de oorzaak der electrische lading van de atomen, terwijl hij zich omtrent het resultaat der binding van de atomen niet kon uitlaten.

Zoo wist men niet of in de verbinding de oorspronkelijke electrische ladingen van de atomen nog aanwezig waren. Waren deze uitgewisseld, dan was het niet te verklaren, waarom de verbindingen niet direct na haar ontstaan weer zouden uiteenvallen. Toch beheerschen de door BERZELIUS op den voorgrond geplaatste tegenstellingen onwillekeurig, ook thans nog, ons chemisch denken; wij zien in verbindingen als natriumsulfaat altijd het reactieproduct van natriumhydroxyde en zwavelzuur, twee tegengestelde verbindingen.

Al was o. a. door ABEGG de theorie van BERZELIUS in één nieuw kleed gehuld, feitelijk bevond men zich tot voor enkele jaren nog

altijd op het oude standpunt. Dit kon ook niet anders, men moest wachten op de electronentheorie.

De atoomtheorie had nl. op electriciteitsgebied algemeen ingang gevonden, maar zij was daar minder hypothetisch, meer in overeenstemming met het experiment dan dit bij de oude DALTON'sche atoomhypothese in de chemie het geval was.

Men was er in geslaagd zeer kleine hoeveelheden electriciteit te isoleeren en te meten, waarbij men had gevonden, dat er een minimum van hoeveelheid electriciteit was en dat dit minimum, onafhankelijk van de wijze, waarop de geladen deeltjes waren verkregen, steeds hetzelfde was. De reeds vroeger door HELMHOLTZ gedane voorspelling was hierdoor bewaarheid. Vond men grootere ladingen, dan waren het steeds veelvouden van deze kleinste hoeveelheid. De massa van deze kleinste electriciteitsdeeltjes, naar STONEY electronen genoemd, was c.a. $\frac{1}{2000}$ van die van een waterstofatoom.

Tot dusver zijn alleen negatieve electronen gevonden. Wel kent men even groote hoeveelheden positieve electriciteit, men denke slechts aan de kanaalstralen, maar deze positieve electriciteitshoeveelheden bleken steeds gebonden aan deeltjes met eene massa, die van dezelfde orde van grootte als die van het chemische atoom is.

Door een en ander was het duidelijk, dat de chemische atomen inderdaad niet ondeelbaar zijn. Bij ionisatieverschijnselen kunnen chemische atomen, zooals b.v. waterstof in twee deelen uiteenvallen n.l. 1°. één (soms meer) negatieve atomen electriciteit. 2°. de positieve atoomrest, waarvan de massa ten naaste bij gelijk is aan die van het oorspronkelijke chemische atoom.

RAMSAY heeft nu op eenvoudige wijze, zonder veel hypothesen, de nieuwe uitkomsten op electriciteitsgebied kunnen toepassen op de leer der chemische affiniteit. Hij beschouwt alle metaalatomen als verbindingen van een beperkt aantal (1, 2, 3 enz., afhankelijk van de valentie) electronen met een positief lichaam, dat hij ion noemt.

Zoo is ijzer eene verbinding van een ijzerion met electronen, hetzelfde is met natrium, koper en andere metalen het geval. Wanneer omgekeerd natrium een electron verliest, wordt het natriumion, indien ijzer drie electronen afstaat, gaat dit element over in ijzerion.

Door het aangaan eener verbinding verliezen nu deze metalen hunne lading.

Dit is het cardinale punt van de denkwijze van RAMSAY. Het bij de vorming der verbinding vrijgekomen electron (soms zijn het er meer-

dere) wordt door het atoom, dat zich met het betreffende metaal tot eene verbinding vereenigde, opgenomen. Op zijn beurt is nu dit element door de opname van een electron, door het zich verbinden daarmee, in den iontoestand overgegaan. Metalen gaan in iontoestand over, indien zij één of meerdere electronen verliezen; bij niet-metalen is het juist omgekeerd. Iedere verbinding tusschen twee elementen is dus volgens RAMSAY geioniseerd. De vorming der verbinding gaat samen met de ionisatie.

Door deze opvatting worden belangrijke bezwaren, die m.i. tot dusver aan de theorie van de electrolytische dissociatie kleefden, uit den weg geruimd. Denken we aan het element natrium en aan het element chloor. Beide werken met buitengewone heftigheid, onder vuurverschijnselen, op elkaar in en er ontstaat eene witte stof, het gewone keukenzout, waarin we, zonder meer, nooit de aanwezigheid van dat chloor- en natriumatoom zouden vermoeden. Brengen we dit zout in water, dan zijn wij zoo gewoon aan te nemen, dat er dissociatie plaats vindt.

De waterige oplossing geleidt den elektrischen stroom, het vaste NaCl doet het niet. De natrium en de chloorionen, die in de waterige oplossing aanwezig zijn, verschillen echter wederom zoozeer van de elementen, dat men van de nauwe betrekking, die er inderdaad tusschen beide groepen bestaat, niets meer waarneemt.

De oude theorie legt m.i. het accent verkeerd, n.l. tusschen het vaste NaCl en zijne waterige oplossing; het eerste, als zoodanig, is niet geioniseerd, in oplossing wel.

De opvatting van RAMSAY heeft het accent goed geplaatst n.l. daar, waar het vuurverschijnsel plaats vond. Het atoom-natrium verbond zich met het atoom-chloor. Hierbij werd een electron uitgewisseld en het gevolg hiervan was eene ionisatie. Het gevormde zout geleidde evenwel den elektrischen stroom nog niet; daarvoor was de bewegelijkheid der ionen te klein.

Zij waren te dicht bij elkaar. Werd meer ruimte gegeven b.v. door het zout in veel water op te lossen, dan werd eene belangrijke bewegelijkheid verkregen en het gevolg was een uitstekend electrisch geleidingsvermogen. Dampen we de zoutoplossing in, dan kunnen wij, in deze richting voortgaande, verwachten, dat de bewegelijkheid der ionen en hiermee de geleidbaarheid zal afnemen en zoo zien wij den geleidelijken overgang van de verzadigde keukenzoutoplossing tot het vaste zout, dat met die oplossing in evenwicht is.

Dit zijn belangrijke voordeelen van de RAMSAY'sche beschouwing,

die evenwel ook hare keerzijde heeft. Waterige oplossingen van verbindingen als rietsuiker geleiden den electrischen stroom niet, terwijl we volgens RAMSAY toch ionisatie moeten aannemen.

Hoewel men natuurlijk volstaan kan met de aanname, dat hier de ionenbewegelijkheid al bijzonder gering zal zijn, is dit punt juist één van de zwakke gedeelten van de RAMSAY'sche theorie en speciaal de organische chemie heeft van dezen zoo genialen chemicus in dit opzicht weinig te verwachten. Maar toch verdient RAMSAY nog in een ander opzicht onze aandacht en wel om zijne ruimheid van opvatting.

Hij past zijne theorie toe op het zink-zoutzuur-koper element en gaat daarbij uit van de aanname, dat de atomen van het zink er naar streven om in oplossing te gaan, waarbij zij hunne electronen verliezen, welke dan door zinkplaat en sluitdraad gaande, zich met waterstofionen aan de koperen-pool kunnen verbinden, waardoor vrije waterstof ontstaat. Chloorionen in de oplossing bewegen zich naar de zinken plaat en zouden, indien zulks mogelijk ware, hun weg daarin vervolgen. Het semipermeabel zijn van het zink, doorlaatbaar voor electronen, ondoorlaatbaar voor de gewone massadeeltjes, is nu oorzaak, dat deze chloorionen hierin niet slagen. Zij oefenen een druk uit, die een maat is voor de electromotorische kracht, welke druk volkomen te vergelijken is met den gasdruk. RAMSAY wist hieraan nog eene interessante analogie te verbinden.

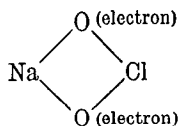
De stroom waterdamp, die zich beweegt in de verbindingsbuis van een vat met eene verdunde zoutoplossing naar een vat met eene overeenkomstige, meer geconcentreerde, oplossing, heeft als oorzaak het semipermeabel zijn van de oppervlakte van de zoutoplossing n.l. ondoorlaatbaar voor de zoutmoleculen, doorlaatbaar voor de waterdeeltjes, en is volkomen te vergelijken met den electronenstroom in den sluitdraad bij het zink-zoutzuur-koper element.

Bij RAMSAY zijn de elementaire, nog vage denkbeelden van BERZELIUS in een scherp omlijnden, ten deele aan het experiment getoetsten vorm gebracht.

Vervolgens behandelde spr. de dieper ingrijpende opvattingen van STARK, KAUFFMANN e. a. Ook zij beschouwen de chemische atomen als te bestaan uit eene positieve kern en één of meer, al naar de waardigheid van het betreffende element, negatieve electronen; volgens STARK en KAUFFMANN is dit niet alleen bij de metalen, maar bij alle elementen het geval. De binding tusschen de atomen is nu volgens hen uitsluitend van electrischen aard en gaat over de electronen als krachtlijnen heen.

De electronen, die de binding bewerkstelligen, worden valentie-electronen genoemd.

Hunne aanname heeft als noodzakelijk gevolg de onderverdeling van de valentie. Feitelijk worden dus elementen als natrium en chloor tweewaardig



Deze aanname is natuurlijk niet zonder bezwaren, al komt er dan ook sterker dan bij de gangbare opvatting het wederkeerige¹⁾ van de binding tusschen de atomen in tot uiting.

Wel nadert de opvatting van STARK tot die van RAMSAY, daar hij onderstelt, dat bij de electronegatieve elementen als chloor het valentie-electron veel sterker gebonden is, dan dit b.v. bij de metalen het geval is. Met de aanname, dat dit electron in de meeste gevallen, door het vastgebonden zijn, niet afgesplitst kan worden, zou STARK zich geheel bij RAMSAY's denkwijze kunnen aansluiten.

Toch heeft de heer STARK'sche theorie vooral op optisch gebied zulke interessante uitkomsten gegeven, dat de genoemde bezwaren ons niet van een nader onderzoek mogen terughouden. Daartoe werden door den spreker achtereenvolgens duidelijk gemaakt en met voorbeelden toegelicht, wat STARK onder verzadigde, onverzadigde en en losgemaakte valentie-electronen verstaat.

Bij de verklaring van de absorptiespectra, chromofoortheorie, fluorescentieverschijnsel en in verband met dit laatste van het licht-electrisch effect, heeft de STARK'sche theorie vele ophelderingen kunnen geven. Moge de waarde van het quantitative deel van het onderzoek nog gering zijn, vooral in kwalitatieve richting is de STARK'sche opvatting als vooruitgang te beschouwen. De toekomst zal echter moeten leeren, in hoeverre deze theorie voor de chemie, en in het bijzonder voor de theorie van de chemische affiniteit, vruchtdragend zal zijn.

¹⁾ In verband hiermee verwijs ik b.v. naar H. J. PRINS, Proefschrift, Delft 1912, p. 4.

Boekaankondigingen.

Per-acids and their Salts by T. SLATER PRICE, D. Sc., Ph. D., F. I. C., of the Municipal Technical School, Birmingham. LONGMANS, GREEN & Co., London; 1912, 123 p.p., 3 s.

Eenigen tijd geleden kon hier het eerste boek van de „Monographs on inorganic and physical chemistry” worden aangekondigd. Nu ligt de tweede monografie voor ons, die een voor velen aantrekkelijk onderwerp behandelt. Na een inleiding, waarin de betrekking tusschen de perzuren onderling en ten opzichte van het periodiek systeem wordt geschetst, volgt de behandeling van de persulfaten, -seleniaten, -boraten, -carbonaten, -nitraten, -phosphaten, -titanaten, -zirconaten, -stannaten, -vanadaten, -columbaten, -tantalaten, -chromaten, -molybdaten, -wolframaten, en -uraten. Ruim 300 literatuuropgaven, naar de verschillende zuren gerangschikt, besluiten het om zijn beknoptheid en duidelijkheid reeds aanbevelenswaardige boek.

W. P. J.

Problems in Physical Chemistry, with Practical Applications, by EDMUND B. R. PRIDEAUX, M. A., D. Sc., assistant lecturer in education, University of Liverpool, formerly lecturer in chemistry, Heriot-Watt College, Edinburgh. CONSTABLE & Company, Ltd., London; 1912, 311 p.p., 7 s. 6 d. net.

Deze vraagstukkenverzameling omvat de volgende onderwerpen: eenheden, thermochemie, stelsels met één component, mengsels, gasreacties, reacties in oplossing, electromotorische kracht, reactiesnelheid, ook wat betreft radioactieve stoffen. Hun totale aantal bedraagt meer dan 500. Aan elke rubriek gaat een opgaaf van wellicht noodige gegevens vooraf. De te raadplegen literatuur wordt in vele gevallen aangegeven, dikwijls ook de bron, waaraan het vraagstuk werd ontleend. Hierdoor wordt de gebruiker tot een zeer aan te bevelen literatuurstudie opgewekt.

W. P. J.

Das Gas. Seine Erzeugung, Verwendung und Nebenprodukte. Illustrierte Zeitung: Gas-Jahrhundert-Nummer. Technische Kulturbilder I. 27 Juni 1912, 104 p.p., M. 2.—

Wie, zonder vakman te zijn, belang stelt in de bereiding en toepassing van het lichtgas, neme dit rijk geïllustreerde extra-nummer van de „Illustrierte Zeitung” ter hand. Het is blijkbaar niet alleen als een reclame-middel voor het gasverbruik in het algemeen bedoeld, maar ook voor een aantal firma's en wel begrijpelijkerwijs Duitsche.

Alleen om de afbeeldingen reeds, is dit eerste „technische kultuurbeeld” waard, dat men er kennis mede maakt.

W. P. J.

Die Valenzhypothese von J. STARK vom chemischen Standpunkt, von Dr. PAUL RUGGLI, in Strassburg. Mit 17 Textabbildungen. Sonderausgabe aus der Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. 19. Stuttgart, FERDINAND ENKE, 1912, 46 p.p., M. 1.50.

The Theory of Valency by J. NEWTON FRIEND, Ph. D. (Würz.), M.Sc. (B'ham). London, LONGMANS, GREEN and Co., 1909, 180 p.p., 5 s.

Die Valenzlehre. Ein Lehr- und Handbuch für Chemiker und Physiker von Prof. Dr. HUGO KAUFFMANN, an der Königl. Technischen Hochschule in Stuttgart. Mit 29 in den Text gedruckten Figuren. Stuttgart, FERDINAND ENKE, 1911, 557 p.p., M. 15.—.

Wie nog niet bekend mocht zijn met STARK's valentiehypothese, genoemd in het verslag der voordracht van Dr. WATERMAN, opgenomen in deze aflevering, zal in RUGGLI's brochure een bruikbare inleiding tot de studie ervan vinden. De aangehaalde literatuur zal hem in staat stellen in de onderdeelen dieper door te dringen.

De beschouwingen van KAUFFMANN, die vele punten van aanraking bieden met die van STARK, vindt men begrijpelijkerwijs behandeld in zijn hierboven genoemd uitvoerig werk, waarin bovendien het vele, hetwelk op het gebied der valentieeler is gepubliceerd, in overzichtelijken vorm is samengevat. De schrijver heeft hiermede den chemici een grooten dienst bewezen. Hij geeft hun meer een handboek dan een leerboek — want voor het laatstgenoemde doel is het wel wat uitgebreid en vaak ongenietbaar — maar voor het naslaan van bepaalde theorieën is het van groote waarde. Een personenregister zou de bruikbaarheid in dit opzicht hebben verhoogd. De inhoudsopgaaf van de 213 paragrafen en het „zaakregister” zijn toch niet voldoende, om snel den weg er in te vinden.

Een aantrekkelijk werkje, waarin echter de theorieën van STARK en KAUFFMANN nog niet zijn opgenomen, is dat van NEWTON FRIEND. Op het tijdstip van zijn verschijnen bestond op het gebied der valentieeler alleen het boek van WILLY HINRICHSSEN (1902). Ook daardoor voldeed het in een bestaande behoefte. Beknoptheid en leesbaarheid zijn twee zijner goede eigenschappen. Vermeld moge nog worden, dat het een deeltje vormt der „Text Books of Physical Chemistry”, die door Sir WILLIAM RAMSAY worden uitgegeven.

W. P. J.

Safety in Coal Mines. A textbook of fundamental principles for firemen and other workers in mines by DANIEL BURNS, M. Inst. M. E., Professor of Mining, Royal Technical College, Glasgow. BLACKIE and Son Limited, London, Glasgow and Bombay; 1912, 158 p.p., 2s. 6d.

Dit boek is bestemd voor hen, die belast zijn met de contrôle van de lucht in steenkolenmijnen, niet alleen wat betreft het gevaar voor explosie maar ook voor het inademen van een schadelijk gasmengsel. Deze personen moeten volgens de nieuwe Engelsche mijnwet een eenvoudig examen afleggen en vinden nu in dit werkje de noodige gegevens.

Ook-anderen, die belang stellen in het hier behandelde onderwerp, of bij hun onderwijs gewend zijn het een en ander over mijngas, mijnlampen, enz. mede te deelen, zullen hier vermoedelijk menig feit aantreffen, dat hun weinig of niet bekend was.

Het is opvallend, dat over het explosiegevaar, door steenkolenstof veroorzaakt, niet wordt gesproken. Ook het verwijden van de explosiegrenzen van methaan-lucht-mengsels door dit stof wordt niet vermeld. De nieuwste gegevens over de ontvlambaarheid van kolenstof vinden belangstellenden echter in het onlangs verschenen „Second Report of the Explosions in Mines Committee” (1912; WYMAN & SONS, Ltd., Fetter Lane, London, E. C.; 8 pence). En wellicht mag hier tevens herinnerd worden aan hetgeen over „Schlagwetter” wordt medegedeeld in het zeer aanbevelenswaardige nummer der „Sammlung Göschens”: Die Explosivstoffe von Dr. H. BRUNSWIG (1907; 80 Pfe.).

W. P. J.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de scheikunde op proefschrift „Evenwichten in stelsels, gevormd door water, een phenol en een base” de heer G. J. VAN MEURS, geboren te Rotterdam.

De dissertatie, waarop de Heer A. W. VAN DER HAAR onlangs te Bern is gepromoveerd tot Dr. phil., is getiteld: „Untersuchungen in der Familie der Araliaceae, speziell über die Glycoside und Oxydasen aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst. und Hedera helix L.”

Bij Kon. besluit van 7 Maart is benoemd tot leeraar aan de Rijks hogere burgerschool te Zwolle Dr. W. P. A. JONKER, thans leeraar aan de Rijks hogere burgerschool te Goes, met gelijktijdige toekennen van eervol ontslag uit laatstgenoemde betrekking.

De voordracht voor directeur van den op te richten gemeentelijken keuringsdienst van eet- en drinkwaren te Deventer luidt als volgt: 1. H. W. DE KRUYFF, 1., scheikundige te Leeuwarden; 2. H. W. DE BOER, Ap., 's Hertogenbosch; 3. G. B. VAN KAMPEN, hoofdassistent a. d. R. Hoogere Land-, tuin- en boschb. school te Wageningen; Dr. N. GOSLINGS, ass. a. d. R. Hoogere Land-, tuin- en boschb. school te Wageningen.

Leidsche Chemische Kring. Vergadering van 6 Maart 1913. Dr. W. STORTENBEKER hield een voordracht over isomorphismen; deze zal eerstdaags in dit Weekblad worden opgenomen.

Vervolgens toonde Dr. H. J. BACKER enkele anaglyphen van kristalmodellen (stereoscopische figuren in twee kleuren), geconstrueerd door H. VUIBERT te Parijs,¹⁾ en wees op het belang dezer ruimtevoorstellingen voor de studie van kristallografie, stereochemie en fasenleer.

Verder liet spreker zien, dat de stereoscopische beoordeeling der identiteit van twee figuren kan worden toegepast in de spectrographie. Aldus blijkt b.v. dat de banden van geringe lichtgevoeligheid eener met pinachroom behandelde broomzilver-gelatineplaat alleen in sterkte, maar niet in ligging veranderen, wanneer de sensibilisatie in tegenwoordigheid van ammoniak wordt uitgevoerd.

¹⁾ Zie diens brochure: „Les anaglyphes géométriques. (Paris, Librairie Vuibert.

Dr. G. L. VOERMAN deelde ten slotte, aan de hand van eenige monsters, het een en ander mede over gereduceerde vetten. Het zijn vaste producten („gelhartete Oele”), die technisch uit oliën en vloeibare vetten verkregen worden door reductie met waterstof, in tegenwoordigheid van een katalysator. De vetten met onverzadigde bindingen, als oleaten enz., gaan daarbij in overeenkomstige met verzadigde over. Als katalysatoren schijnen vooral fijn verdeeld nikkel (SABATIER) en palladium (PAAL) gebruikt te worden. Allerlei oliën worden aldus op vaste vetten verwerkt, als katoenpitolie, sesamolie, arachisolie, doch vooral ook traansoorten, waaruit producten zonder traanlucht verkregen worden.

Enkele eigenschappen, constanten, en toepassingen werden zeer kort besproken.

De vertoende monsters waren afkomstig van de „Oelwerke Germania” te Emmerich.

In het verslag over 1912 der N. V. Vereenigde Glasfabrieken (United Glassworks) Leerdam-Vlaardingen, te Vlaardingen, vindt men o. a. vermeld de samensmelting, die in het afgelopen jaar met de N. V. Flesschenfabriek v/h. JEEKEL & Co. te Leerdam is geschied. Het productievermogen van de fabrieken werd dientengevolge aanmerkelijk vergroot; het tegenwoordige hand-bedrijf zal voor een groot gedeelte in machine-bedrijf kunnen worden omgezet, hetgeen vooral met het oog op de steeds moeilijker wordende arbeidsverhoudingen van groot gewicht is. Daardoor toch zal het steeds dreigende gevaar voor werkstakingen, waarvan de vennootschap in de tweede helft van het boekjaar wederom de nadeelige gevolgen ondervonden heeft, zeer beperkt worden. Vooral het bedrijf in Leerdam, waar het werk gedurende drie maanden geheel stil stond, had onder deze werkstaking te lijden. Wegens den aankoop der fabrieken te Leerdam en ten einde te voorzien in de uitgaven, welke de stichting der nieuwe machinale fabriek ten gevolge heeft, werd het maatschappelijk kapitaal tot f 600.000 vergroot, terwijl een obligatieleening, groot f 300.000 werd aangegaan.

De winst- en verliesrekening vermeldt een saldo van f 34.336, toelattende een uitkeering van f 70 per oud en f 35 per nieuw aandeel.

Kunstzijde. In aansluiting aan het bericht in dit Weekbl. 1912, pg. 425 over de kunstzijde-industrie, kan medegedeeld worden, dat het nitraat-procedé, tenminste in Duitschland, nog steeds terrein blijft verliezen, waar-schijnlijk wel in verband staande met de daar heerscheende hooge spiritus prijzen. Zoo zullen thans de Ver. Kunstseide-fabriken A. G., Kelsterbach, die nitraatzijde maakten, en in 1912 nogal met verlies schijnen gewerkt te hebben, ook tot het viscose-procedé overgaan. Volgens een daaromtrent verschenen communiqué zijn zij met de Verein. Glanzstoff-Fabriken Elberfeld, bezitters der viscosepatenten, waarmede zij in patentprocessen gewikkeld waren, tot overeenstemming gekomen. Een groote financieele reorganisatie zal met de verandering der werkwijze gepaard gaan ¹⁾.

Gelijk bekend zal zijn, bestaat hier te lande te Arnhem een fabriek van kuntszijde, en zal ook in de buurt van Nijmegen een dergelijk fabriek, uitgaande van een reeds bestaande Duitsche, komen.

Afl. 2 van deel VII (tweede reeks) van de „Werken v. h. Genootsch. ter bevordering van Natuur- en Heelkunde” te Amsterdam bevat den volledige tekst van de rede (Sur le rôle des infiniment petits chimiques en agriculture), door Prof. GABRIEL BERTRAND (Parijs) uitgesproken in de jaarlijksche algemeene vergadering op 6 November 1912.

Wij zagen de verschijning vermeld van H. C. PRINSEN GEERLIGS, „The World's Cane-sugar industry, Past and Present”.

¹⁾ Nadere bijzonderheden over het bovenstaande vindt men in de Zeitschr. f. angew. Chem. Wirtschaftl. Teil, 1913, 99.

Reglement voor den Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den rubberhandel en de rubbernijverheid. Bij beschikking van den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel, van 22 Februari 1913, No. 1853, afd. Handel, is, onder intrekking van het bij zijne beschikking van 12 Juni 1911, No. 5463, afd. Handel, vastgestelde reglement voor de chemische keuring van rubber en andere stoffen aan den Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den rubberhandel en de rubbernijverheid, vastgesteld het hieronder volgende reglement, onder bepaling, dat dit nieuwe reglement in werking zal treden op 1 Maart 1913.

Art. 1: 1. De Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den rubberhandel en de rubbernijverheid heeft tot taak aan den handel in ruwe rubber, grondstoffen van de rubberindustrie en aanverwante materialen, alsmede ge vulcaniseerde rubber en rubberfabrikaten, technische voorlichting nopens die artikelen te verstrekken en de technische ontwikkeling der rubbernijverheid in het algemeen te bevorderen, een en ander door het verzamelen van gegevens, het nemen van proeven, het verrichten van onderzoekingen en het openbaar maken of rechtstreeks ter kennis van belanghebbenden brengen van de verzamelde gegevens of de verkregen resultaten.

2. Op aanvraag van belanghebbenden belast de Rijksvoorlichtingsdienst zich te hunnen behoeve met:

a. het chemisch, physisch, mechanisch of technisch onderzoek van latex, ruwe rubber, gutta-percha, balata en soortgelijke producten, alsmede van ge vulcaniseerde rubber en verder van alle hulpstoffen der rubbernijverheid;

b. het geven van adviezen;

c. het uitwerken van technische vraagstukken in het belang van den handel of de industrie.

Art. 2: Op aanvraag zendt de Rijksvoorlichtingsdienst aan belanghebbenden eene opgave van de chemische, physische en mechanische onderzoekingen, welke door dien dienst worden verricht.

Art. 3: 1. De belanghebbende, die onderzoekingen als in art. 1, 2de lid, sub a, bedoeld, door den Rijksvoorlichtingsdienst wenschte te laten verrichten, zendt een bij dezen dienst verkrijgbaar aanvraagformulier in.

2. De voorlichtingsdienst geeft daarop zoo veel nodig aan den aanvrager op, in welke hoeveelheid en in welken vorm een (of meer) monster(s) of artikel(en) moet(en) worden ingezonden en hoe dat (of die) moet(en) worden genomen of uitgekozen.

3. Indien dit door belanghebbenden wordt gewenscht, en daarvan in de schriftelijke aanvraag is kennis gegeven, worden de monsters vanwege den voorlichtingsdienst genomen of de artikelen vanwege dien dienst uitgekozen.

Art. 4: Nadat de voorlichtingsdienst in het bezit is gekomen van een behoorlijk ingevuld formulier en van het (of de) te onderzoeken monster(s) of artikel(en) wordt de aanvraag in behandeling genomen.

Art. 5: 1. De voorlichtingsdienst is bevoegd te weigeren een ingezonden monster of artikel te onderzoeken; hij geeft echter van die weigering onverwijld kennis aan den aanvrager, zonder verplichting daarbij de reden der weigering mede te deelen.

2. Van elke weigering wordt onverwijld met opgave van redenen mededeeling gedaan aan het Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel.

Art. 6: 1. Adviezen, als in art. 1, 2de lid, sub b, bedoeld, worden zoowel op mondelinge als op schriftelijke aanvraag verstrekt (te Delft zoowel als elders), onverminderd de bevoegdheid van den voorlichtingsdienst te weigeren aan de aanvraag gevolg te geven. In dat geval geldt art. 5, tweede lid.

2. Wordt door den voorlichtingsdienst voor het uitbrengen van deze adviezen voorafgaand onderzoek te Delft of elders nodig geoordeeld, dan geeft de dienst daarvan aan belanghebbende schriftelijk kennis met mededeeling van de vermoedelijke kosten.

3. Nadat hierop eene schriftelijke aanvraag van den belanghebbende tot het verrichten van dit onderzoek is ingekomen, wordt de aanvraag in behandeling genomen.

Art. 7: Het uitwerken van technische vraagstukken als bedoeld in art. 1, 2de lid, sub c, geschiedt slechts na nauwkeurige opgave van hetgeen verlangd wordt, zoo noodig na bespreking met den aanvrager en onverminderd de bevoegdheid van den voorlichtingsdienst om te weigeren aan aanvragen gevolg te geven, in welk geval art. 5, 2de lid, toepasselijk is.

Art. 8: 1. De kosten voor elk onderzoek, bedoeld in art. 1, 2de lid, sub a, worden in het algemeen berekend naar het volgende tarief:

			voor elke afzonderlijke	quantitatieve chem.	bepaling	f 1.50;
"	"	"		qualitatieve	"	" 0.50;
"	"	"		physische	"	" 2.00;
"	"	"		mechanische	"	" 2.00;
"	"	"		verrichting bij technisch	"	" 2.00.
"	"	"		onderzoek	"	" 2.00.

In bijzondere gevallen kan van dit tarief worden afgeweken.

2. Voor de adviezen, bedoeld in art. 1, 2de lid, sub b, wordt de vergoeding berekend in verhouding tot den daarvoor verrichten arbeid. Indien hierbij een onderzoek buiten Delft wordt vereischt, wordt dit bedrag vermeerderd met de vergoeding voor reis en verblijfkosten van den ambtenaar van den voorlichtingsdienst, berekend volgens het vigeerend reistarief.

3. Voor eene monsterneming of eene keuze van de te onderzoeken artikelen overeenkomstig art. 2, 3de lid, wordt f 2.— berekend, onverminderd de vergoeding voor reis- en verblijfkosten van den ambteenaar van den voorlichtingsdienst, berekend volgens het vigeerend reistarief.

4. Voor het uitwerken van technische vraagstukken als bedoeld in art. 2, 2de lid, sub c, wordt een bedrag berekend, in verhouding tot den daarvoor verrichten arbeid.

5. De kosten in het 2de, 3de en 4de lid bedoeld, en indien door belanghebbende gewenscht ook die in het 1ste lid bedoeld, worden den aanvrager vooraf opgegeven; ingeval die kosten zich niet van te voren nauwkeurig laten bepalen, wordt den aanvrager vooraf de raming medegedeeld.

Art. 9: 1. De uitkomsten van een onderzoek worden den belanghebbende slechts medegedeeld onder voorbehoud, dat de voorlichtingsdienst deswege geenerlei verantwoordelijkheid op zich neemt.

2. Aan de uitkomsten van onderzoekingen, als bedoeld in art. 1, 2de lid, sub a, en aan de verder in dat lid bedoelde werkzaamheden wordt geen openbaarheid gegeven dan voor zoover daartoe door den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel machtiging is verstrekt en in elk geval zonder vermelding van de namen der aanvragers. („Handelsberichten”).

De „St. Ct.” bevat o.a. de statuten der volgende Naaml. Vennootsch.:

Chemische Fabriek, voorheen de Munck en Co., te 's Gravenhage. Doel: het fabriceren van en de handel in chemische producten, in den ruimsten zin des woords. Kapitaal: f 25.000, verdeeld in 100 aandeelen van f 250, waarvan 40 geplaatst en volgestort.

Pro Gas Maatschappij, te 's Gravenhage. Doel: het bevorderen van het gebruik van gas en in verband daarmee het handeldrijven in toestellen, het aan- en verkoopen van patenten, het uitgeven van licenties en het drijven van commissiehandel, een en ander in den ruimsten zin des woords. Kapitaal: f 2.225.000, verdeeld in 5 series van f 45.000, in aandeelen van f 1000. De eerste serie is geplaatst en volgestort. Voor de eerste maal is benoemd tot directeur de heer A. P. Visser, te Dordrecht.

Eerste Nederlandsche onderneming tot het zuiveren van water „Tymoor”, te Haarlem. Doel: het onderzoeken van water en het fabriceren, verkoopen en exploiteeren van toestellen, machinerieën en chemicaliën voor het zuiveren langs chemischen, mechanischen en bacteriologischen weg van water voor industriele en hygiënische doeleinden, benevens het uitoefenen van den handel in machinerieën en aanverwante artikelen, een en ander in den meest uitgebreiden zin. Kapitaal: f 120.000, verdeeld in 120 aandeelen van f 1000, waarvan 60 geplaatst. Inbreng tot storting van 30 aandeelen: a. de door den heer van Oorde onder den naam „Tymoor” gedreven wordende onderneming van waterzuiveringtoestellen en al wat tot die onderneming behoort met de daaraan verbonden relatien, wordende echter geen schulden of vorderingen ingebracht; b. alle toestellen en ingrediënten het laboratorium betreffende en verderen voorraad goederen en werktuigen, een en ander tot de bovenbedoelde onderneming behoorende; c. de ten name van den heer van Oorde staande patenten.

Als tweede „naschrift” bij het opstel van Dr. TAVERNE zou wellicht op zijn plaats zijn geweest de opmerking, dat — nu bij verscheidene der genoemde reacties CO-afplitsing werd beperkt door uitoefening van hoogen CO-druk — het voor de hand zou hebben gelegen de bereiding van oxalylchloride te beproeven uit fosgeen en kooloxyde onder hoogen druk bij aanwezigheid van een geschikten katalysator.

W. P. J.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Verslag van den keuringsdienst van eet- en drinkwaren in Suriname over de maanden November en December 1912.

Catalogue of Second-hand Books (Physics, Chemistry, Portraits, etc.), on sale by W. HEFFER & Sons Ltd., Cambridge (England).

Adam Hilger, Ltd., London, September 1912: Wellenlängen-Spektrometer; Spektrographen; Zubehör für Spektrometer und Spektrographen, Spaltapparate, u.s.w.; Polarimeter, Spektropolarimeter und Refraktometer; Interferometer nach MICHELSON und FABRY-PEROT; Spektralapparate mit hohem Auflösungsvermögen.

Pulsometer Engineering Company Limited, Reading and London: The „Geryk” Air Pumps Fleuss' Patents.

Ingekomen verhandelingen.

J. J. VAN LAAR, Een bijzonder soort van polarisatie (n.l. door onmacht), in verband met zelfveredeling bij concentratiecellen.

J. J. VAN LAAR, Iets over hydrolyse van zouten van sterke zuren.

Vraag en aanbod.

Ter overname gevraagd:

Een zelfregistreerende barometer, relatief juist aanwijzend.

Brieven (met ingesloten porto) aan de Redactie te zenden.

UFI

Correspondentie.

R. te A. De explosiegrenzen van kooloxyde-lucht-mengels zijn 13 en 75; volgens andere opgaven is de beneden-explosiegrens resp. 14.6, 15.9 en 16.5. Zie Chem. Weekbl. 1909, 1058 en 1061, noot 3.

• •

Men vraagt, of in Nederland aniline-zout en aniline-olie worden bereid en, zoo ja, waar.

• •

Een Duitsche firma schrijft: „Wie wir hören, hat eine Holländische Fabrik ein Verfahren erfunden, um mit Hülfe von Wasserstoffsperoxyd künstliches Stearin herzustellen. Es liegt uns ungemein viel daran zu erfahren, wie diese Firma heisst, um mit Ihr zu derem und unserem Nutzen in Verbindung zu treten.”

• •

K. te A. In het vervolg zullen van de voornaamste octrooiaanvragen op chemisch gebied korte beschrijvingen worden opgenomen. Mocht van een reeds vroeger vermelde een korte beschrijving worden gewenscht, dan zal aan een desbetreffende aanvraag, zoo mogelijk, worden gevolg gegeven.