

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 42.

18 October 1913.

10^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mededeeling van den Redacteur. — Mevr. J. W. VAN ITERSON-ROTGANS, chem. docta., De T-x-figuur van het stelsel benzolkinine. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Nederlandsche Bibliografie 1913. — Ingekomen verhandelingen. — Verbetering.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Lid:

Mej. A. H. MANDERS, Scheik. ing. b/d. Firma J. A. Carp, Ververij, Helmond
voorgedragen door Prof. Dr. ALPH. STEGER en Mej. O. B. VAN DER WEIDE

Adresveranderingen:

J. VOÛTE, Civ. ing., Royal Observatory, Capetown (Natal).

F. H. EIJDMAN JR., T. en W.-ing., Buitengeweg (Tuindorp), Hengelo (O.).

Dr. G. SCHENK, Fr. Halsstraat 12, Utrecht.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,

Drift 14, Utrecht.

Mededeeling van den Redacteur.

Men wordt verzocht al hetgeen voor den druk bestemd is op één zijde van het papier te schrijven, liefst met de schrijfmachine (behalve formules). De voor den zetter vreemde woorden schrijve men, indien men de pen gebruikt, vooral duidelijk.

Voor correctie is de schrijver verantwoordelijk.

De post laat mededeelingen op de drukproef (behalve verzoek om revisie en toestemming tot afdrukken) niet toe, tenzij als brief gefrankeerd.

Men ontvangt 25 afdrukjes gratis; grooter aantal, bedrukt omslag, beter papier (na opgaf aan den drukker) op eigen kosten.

De Redactie-commissie adviseert over stukken grooter dan 8 blz. druks of met meer dan twee figuren, beslist over polemische stukken.

Honoreering heeft plaats van stukken, op verzoek van den redacteur ingezonden (behalve boekaankondigingen) en van die, waarvoor honoreering met hem is afgesproken.

De beperkte plaatsruimte laat overbodige uitweidingen niet toe; evenmin het opnemen van reeds elders verschenen verhandelingen.

DE T-X-FIGUUR VAN HET STELSEL BENZOL-KININE

DOOR

J. W. VAN ITERSOM—ROTGANS.

Bij het extraheeren van kinabast met benzol (volgens het procédé VAN LEERSUM), bleek mij dat de oplosbaarheid van kinine in kokende benzol veel grooter moet zijn dan volgens een opgave, die men in de literatuur aantreft en die ontleend is aan een mededeeling van A. C. OUDEMANS ¹⁾. Zonder eenige beschrijving van de wijze van bepalen te geven, zegt hij, dat hoogstens 1 deel kinine oplost in 30 deelen kokende benzol.

Daar zich bij de proeven, die ik omtrent deze oplosbaarheid deed, verschijnselen vertoonden, die niet direkt te verklaren waren, besloot ik het beloop der smeltlijn benzol-kinine na te gaan.

De *grondstoffen* werden geleverd door KAHLBAUM. De benzol werd na eenige dagen met chloorcalcium gestaan te hebben, afgedestilleerd; het kookpunt lag bij 80°.4. Uit de kristalwaterhoudende kinine werd het watervrije alkaloid verkregen door drogen in een droogstoofje bij $\pm 90^\circ$ en daarna bewaren in een exsiccator boven ongebluschte kalk.

De *smeltlijn* (fig. 1). Van uit het smeltpunt van benzol bij 5°.4 gaat een takje naar beneden tot het eutecticum A is bereikt bij 5°.3. Dit eutecticum strekt zich uit over een belangrijk concentratiegebied.

De punten op *de tak AB* werden bepaald door na te gaan de oplossingstemperatuur van mengsels van bekende concentratie in toegesmolten glazen buisjes. De lijn is getrokken door de volgende punten:

0.72 gewichts- % kinine, smeltemperatuur	17°
1.09 " " " " "	22°
1.48 " " " " "	29°
2.05 " " " " "	35°
2.36 " " " " "	38°.5

het metastabiel verlengde deel door:

5.27 gewichts- % kinine, smeltemperatuur	49°
6.09 " " " " "	50°—51°
16.78 " " " " "	$\pm 62^\circ$
28.9 " " " " "	$\pm 70^\circ$

1) Arch. Neerl. 9, 285.

Het punt B is het eindpunt der stabiele smeltlijn. De punten op de metastabiël verlengde tak werden gevonden door de buisjes plotseling te dompen in een bad, waarvan de temperatuur nabij de waar-

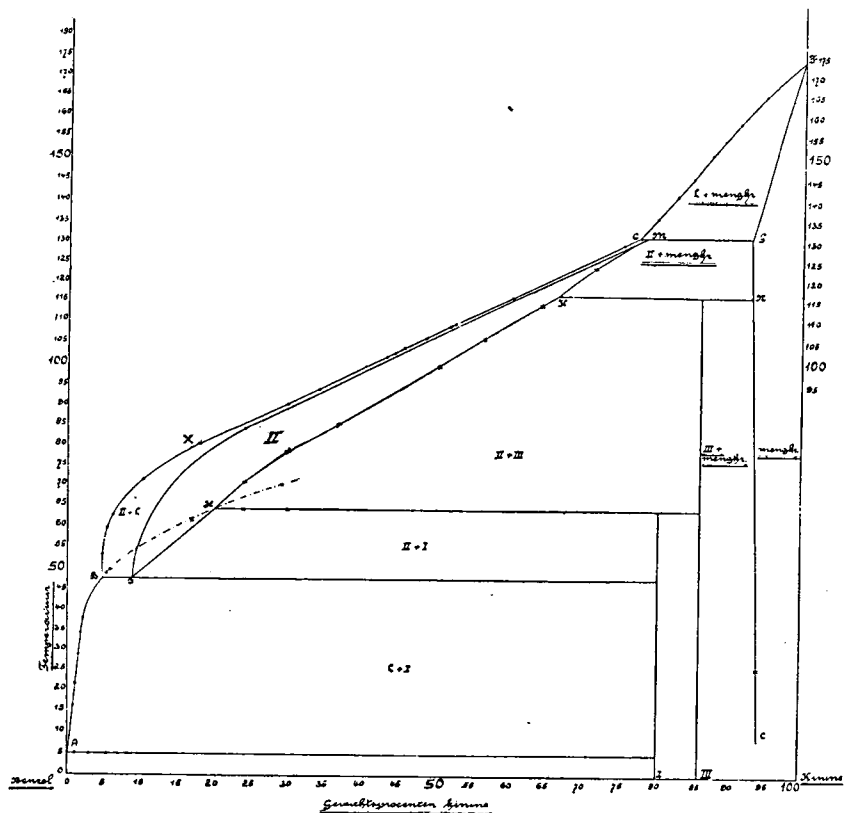


Fig. 1.

schijnlijke oplossingstemperatuur lag. Op deze manier gelukte het enkele malen, dat de omzetting, die bij B moet optreden, achterwege bleef. Heel nauwkeurig kan de bepaling dezer metastabiele punten niet geschieden.

De vaste stof, die coëxisteert met de vloeistof waarvan de samenstelling wordt weergegeven door de punten der lijn AB , bestaat uit fijne naalden, die tusschen gekruiste nicols duidelijk dubbelbreking vertoonen en uitdooving evenwijdig met de kristalassen. Soms bij langzame uitkristallisatie onder het microscoop, ziet men niet de naalden, maar parallellogram- of ruitvormige dubbelbrekende plaatjes verschijnen, waarvan de scherpe hoek ongeveer 73° bedraagt, terwijl

de uitdoovingsrichtingen de hoeken middendoor deelen. Deze kristallen zijn dus rhomboëders.

In het algemeen ziet men plaatjes en naalden naast elkaar ontstaan. Uit een oplossing in een buis zetten zich altijd naalden af, gewoonlijk met plaatjes er tusschen; na eenigen tijd vormen zich (vooral als er naast de vaste stof een aanmerkelijke hoeveelheid vloeistof bestaat) enkele grootere doorzichtige rhomboëders en dit aantal neemt wel toe maar heel langzaam, zoodat zelfs na een jaar duidelijk spitse naalden en stompe rhomboëders te herkennen zijn. Of de beide kristalvormen verschil in samenstelling hebben, heb ik niet kunnen nagaan, daar de hoeveelheid rhomboëders te gering was, maar in verband met hetgeen volgen zal is dit vermoedelijk niet het geval; blijkbaar hebben beide vormen gering verschil in stabiliteit, terwijl het licht daarop misschien van invloed is, daar ik in 't donker naast de naalden geen rhomboëders zag ontstaan, slechts in het daglicht. KOPPESCHAAR zegt in zijn „Leerboek der Chemie”, dat kinine in benzol opgelost, zich daaruit in rhomboëders afzondert, die uit een verbinding met deze koolwaterstof bestaan. OUDEMANS ¹⁾ vermeldt dat men uit de kokende oplossing twee soorten naalden kan verkrijgen, afhangende van de concentratie der oplossing; en wel naalden die gelijken op die van kininesulfaat (rhombisch) of andere die klinoëdrisch zouden zijn; beide bestaan uit een verbinding 1 kinine—1 benzol.

Om de samenstelling der vaste stof te bepalen, heb ik de vrij groote kristalnaalden, die zich uit een mengsel van $\pm 2\%$, dat enkele maanden was bewaard, hadden afgezet, gecentrifugeerd; analyse gaf een gehalte aan kinine van 78% .

Kinine die in een afgesloten ruimte (in het daglicht of in het donker) met een verzadigde benzolische oplossing werd samengebracht nam benzol op tot de samenstelling overeenkwam met $\pm 79.5\%$ kinine. Als men hier met een verbinding te maken heeft, ligt 't voor de hand dat ze zal bestaan uit 1 mol. kinine en 1 mol. benzol (overeenkomende met 80.59% alkaloid), zooals ook OUDEMANS ²⁾ vermeldt. Om te beslissen in de keuze tusschen verbinding en mengkristal, heb ik bepaald de dampspanning bij constante temperatuur, van mengsels van verschillende samenstelling in een toestelletje (fig. 2), dat overeenkomt met dat gebruikt door H. BOLTE ³⁾. In kolfje *A* dat door een slijpstuk met kwikafsluiting aan den manometer *B* is verbonden, wordt een mengsel van bekende samenstelling gebracht. Van te voren

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 80, 340,

had ik mij overtuigd dat de kranen, die met een beetje vet werden ingesmeerd, goed sloten. Het toestel wordt met een G a e d e-pomp luchtledig gezogen. De U-buis *C* gevuld met stukjes paraffine en afgekoeld in koolzuur en alcohol dient om de overdestilleerende benzol

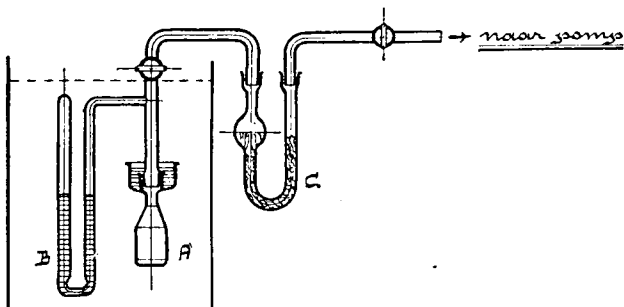


Fig. 2.

vast te houden. Na het luchtledig pompen werden de kranen gesloten, de toestel in een thermostaat met water op constante temperatuur gehouden en de druk afgelezen zoodra hij na 24 uur niet meer veranderd was. Die aflezing geschiedde op een in m.M. verdeelde glazen schaal, die aan den manometer was bevestigd; tienden van m.M. werden geschat. Het is duidelijk dat de bedoeling was, om voor elke nieuwe bepaling een hoeveelheid benzol uit *A* in *C* over te destilleeren, waarvan het gewicht bekend zou zijn uit de gewichtstoename van *C* (werd gesloten met ingeslepen stoppen). De zaak bleek echter minder eenvoudig, althans in het gebied der grootere kinine-concentraties. Destilleert men een deel der benzol uit *A* af, dan schijnt zich aan het oppervlak een laagje weinig-benzol-houdende kinine te vormen, waarin de koolwaterstof uit de diepere lagen slechts heel langzaam doordringt, zoodat de druk gedurende dagen constant blijft, ofschoon hij eenige c.M. lager is dan de evenwichtsdruk behoorende bij de totaal concentratie. Wordt het kolfje *A* van de toestel losgenomen en flink geschudt tot het mengsel zooveel mogelijk homogeen is geworden, dan wordt in enkele dagen de evenwichtsdruk bereikt. Ik was dus verplicht na elke bepaling het kolfje los te maken, woog het dan om nauwkeurig de concentratie behoorende bij den laatst bepaalden druk te kennen, liet uit het kolfje C_6H_6 verdampen, door het, horizontaal houdende en met de hand verwarmende, rond te draaien, zoodat de concentratie door de geheele massa gelijkelijk veranderde. Onder het leegpompen moest dus ook *A* in koolzuur en alcohol worden afgekoeld, om ver-

damping van benzol te voorkomen. Daar ik op deze manier eveneens sporen waterdamp zou condenseeren, hing ik in de buis, boven het kolfje een lapje met een stukje chloorcalcium.

Zeer nauwkeurig kunnen dus de bepalingen, tengevolge van de onvolkomen evenwichtsinstelling, niet zijn. Toch is het wel geoorloofd

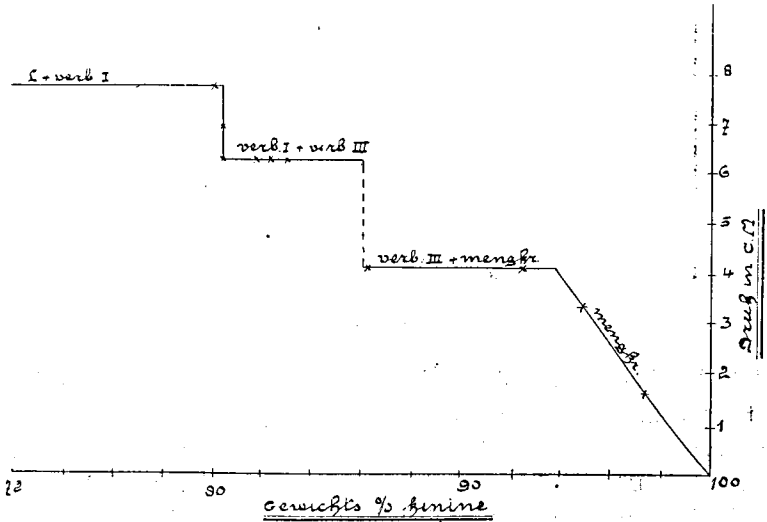


Fig. 3.

eenige conclusies te trekken. Fig. 3 geeft de gevonden p-x-lijn voor 25° 8:

}	70	gewichts %	kinine	druk	7.7	cM.
	79.68	"	"	"	7.7	"
	80.04	"	"	"	6.9	"
}	80.04	"	"	"	6.22	"
	81.9	"	"	"	6.2	"
	82.3	"	"	"	6.2	"
}	83.05	"	"	"	6.1	"
	86.2	"	"	"	4.08	"
}	92.4	"	"	"	4.05	"
	94.9	"	"	"	3.3	"
}	95.07	"	"	"	3.3	"
	97.04	"	"	"	1.6	"
}	100	"	"	"	0	"

Van de verzadigde oplossing uitgaande, vindt men den druk constant tot het mengsel 80.4 % kinine bevat, dan daalt hij van 7.7 tot 6.2 cM. Een gehalte aan kinine van 80.59 % komt overeen met de moleculaire

verbinding $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_6$. De sprong in den druk treedt dus op bij 0.2 % te groot benzol-gehalte. Toch is het bestaan der verbinding wel zoo goed als zeker geworden, misschien lost zij nog 0.2 % benzol op, of waarschijnlijker is de kleine afwijking gevolg van slechte evenwichtsinstelling, d.w.z. dat het gehalte aan benzol van het bovenste laagje iets geringer is dan zou volgen uit de totaalconcentratie.

Bij 86.2 % kinine treedt wederom een sprong in den druk op, hij wordt nu verlaagd tot 4.08 cM. De verbinding 3 kinine .2 benzol bevat 86.17 % kinine, waarschijnlijk treedt dus deze verbinding op tot zich bij ongeveer 94 % alleen mengkristallen hebben gevormd.

De horizontale stukken in de p-x-lijn bij 6.2 en bij 4.08 cM. worden verkregen komende zoowel van hooger als van lager concentratie; de beide verbindingen hebben dus een stabiel bestaansgebied.

Mijn bedoeling was om in het gebied tusschen 83 % en 86 % nog enkele bepalingen te doen, en verder reeksen bij hoogere temperaturen; tot mijn spijt heb ik daartoe niet de gelegenheid, daar ik voorloopig geen laboratorium tot mijn beschikking zal hebben. Voorloopig besluit ik dus, dat een verbinding I bestaat $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_6$ en een verbinding III waarschijnlijk $3 C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2 C_6H_6$, terwijl zich aan den kininekant mengkristallen afzetten.

De tak BC (fig. 1). Wanneer een mengsel van b.v. 6 % kinine wordt verwarmd, dan zal men, indien geen vertraging optreedt, de naaldvormige kristallen zich bij 48° zien omzetten in een vormloos klompje van doorzichtige stof, waarvan de brekingsindex dezelfde is als die der vloeistof. Doorgaande met verwarmen, ziet men die doorzichtige stof verdwijnen bij een temperatuur 13° hooger dan de oplossingstemperatuur op het metastabiel verlengde van tak AB. Wordt de vloeistof snel afgekoeld (in ijs of koud water), dan zullen gewoonlijk niet de kristalnaalden en plaatjes zich afzetten, maar de geheele vloeistofmassa wordt vast tot een doorzichtige stof, waarin geen structuur te herkennen is, maar die dikwijls een blauwige opalientie vertoont, en in uiterlijk opvallend sterk aan een colloïd doet denken. Voor 't gemak wil ik deze colloïdachtige vaste stof II noemen.

Wordt 't buisje met 't mengsel van 6 % kinine, terwijl alles II is geopend, dan blijkt dat tusschen de vaste stof veel vloeistof opgesloten zit, die er gemakkelijk uitgeperst kan worden. Laat men het buisje gesloten liggen, dan kan het soms maanden bewaard worden, zonder dat zich de witte naalden van I vormen, maar zoodra ergens een kristalkern is ontstaan, verdwijnt II snel onder vorming van I. Langs

de geheele tak *BC* coëxisteert met de vloeistof deze zelfde modificatie II en over het geheele concentratietrajekt is haar brekingsindex dezelfde als die der oplossing. Dit maakt het bezwaarlijk de smeltpunten heel nauwkeurig te bepalen; de vaste stof immers laat zich niet van de vloeistof onderscheiden en 't komt voor dat 't nog aanwezig zijn van vaste stof herkenbaar wordt door onregelmatige golfjes die zich bij het bewegen van de buis op het vloeistofoppervlak vertoonen.

De lijn *BC* loopt door de volgende punten:

4.81	%	kinine,	smeltpunt	53° – 55°
5.27	"	"	"	60°
6.09	"	"	"	63°
10.4	"	"	"	72°
30.01	"	"	"	91°
34	"	"	"	94°
43.4	"	"	"	102°
44.75	"	"	"	103°
45.9	"	"	"	104°.5
48.9	"	"	"	107°
51.8	"	"	"	109°
60.3	"	"	"	116°
75.46	"	"	"	130°

Op deze tak *BC* ligt ook het punt, dat aangeeft de *oplosbaarheid van kinine in kokende benzol*.

Daar bij de bepaling dezer oplosbaarheid enkele verschijnselen aan den dag komen, die eenige opheldering geven omtrent het gedrag van II, wil ik de proeven hieromtrent vermelden. Ik liet maken het toestelletje afgebeeld in fig. 4. In kolf *A* wordt benzol met een ruime hoeveelheid kinine gebracht. Onder aan deze kolf is een buisje *B* aangeblazen, waarin een kraan *d*, terwijl 't eind van dit buisje met een slijpstuk past in de verwijding van buis *C*, waarin een watteprop is gebracht. 't Onderuiteinde dezer buis *C* loopt door een kurk, die de opening in den bodem van het koperen waterbad, waarin de toestel is geplaatst, afsluit. In de hals van kolf *A* past een ingeslepen koeler. Het water in het waterbad wordt gehouden op de temperatuur van het kokende mengsel (kookpunt van benzol 80°.4, van de met kinine verzadigde oplossing 81°.3). Men zou wellicht verwachten, dat het verbindingsbuisje *e* tusschen de kolf *A* en de kraan *d* een dooden hoek vormt, d.w.z. dat de vloeistof, die zich hierin bevindt, zich niet met kinine verzadigen zal; dit is niet het geval; immers de vloeistof in *e* gaat eerst koken, daar hier de warmtetoevoer het. snelst geschiedt;

er vormen zich dus in *e* groote dampbellen, daarna stroomt weer vloeistof uit de kolf toe enz., zoodat de circulatie hier meer dan voldoende is. Het zwakke punt van mijn toestelletje was 't slijpstuk bij *B* dat lekte en dus water doorliet. De oplossing bracht een

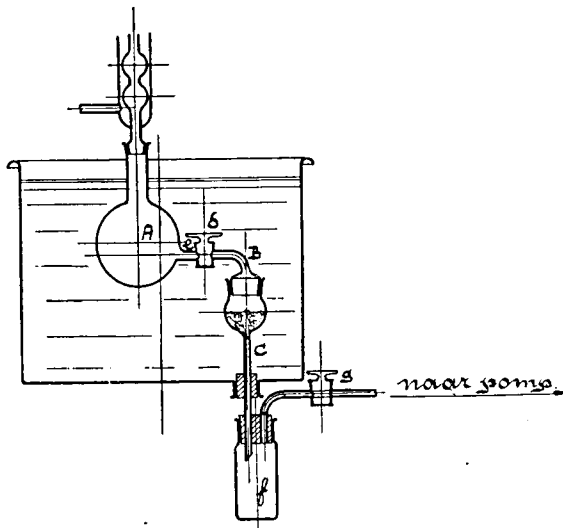


Fig. 4.

trechtersvormige caoutchoucstop, die er over heen werd gestroopt en onder en boven met een koperdraad toegesnoerd. Nadat het mengsel geruimen tijd had gekookt, zoodat men mocht verwachten dat de oplossing verzadigd zou zijn, werd een deel afgetapt.

Dit geschiedt als volgt: Het onderuiteinde van buis *C* is gestoken door een caoutchoucstop die een weegfleschje *f* afsluit. In een andere doorboring dezer stop staat een kraanbuisje, dat naar een waterstraalluchtpomp leidt. Het weegfleschje *f* wordt luchtledig gezogen, daarna de kraan *g* gesloten. Boven op den koeler wordt gezet een doorboorde kurk, waarin een glazen buisje verbonden met een gummi drukpeer. Zoodra mek door in de peer te knijpen de druk in de kolf *A* iets doet stijgen, houdt de vloeistof op te koken, en na het openen van kraan *d* vloeit de oplossing in *f*, terwijl men het geheel in de hand heeft de snelheid van den vloeistofstroom te regelen. De kraan *d* had slechts een nauwe doorboring, in veel gevallen zal men een wijdere noodig hebben en zal de watteprop in *C* van nut zijn, die nu geheel overbodig bleek; de kinine n.l. kluit in 't midden van de kolf te samen en de uitstroomende vloeistof voert geen enkel stukje

mee: Daar de vloeistofstroom vrijwel zoo snel gemaakt kan worden als men wil (door den druk in *A* iets te verhoogen), had ik geen last dat zich in het onderuiteinde van *C* kristallen afzetten. In het algemeen zal dit euvel zich niet voordoen, als men te voren het onderuit het waterbad stekende deel van *C* op de temperatuur van de uitstroomende vloeistof brengt. Was genoeg afgetapt, dan werd kraan *d* gesloten, het weegfleschje *e* met stop van buis *C* afgetrokken, het boorgat met een staafje gesloten, en het weegfleschje met stop, kraanbuis en staafje gewogen; daarna de benzol afgedampt en de resteerende kinine verhit tot constant gewicht.

Daar ik deze bepalingen deed voor ik het beloop der smeltlijn kende, waren de verkregen resultaten vrij onverklaarbaar. De afgetapte oplossingen bevatten 30 %—25 % kinine; bij langer koken nam de concentratie niet toe, soms af. Ik bracht toen een roerder in kolf *A*, zoodat de vloeistof voortdurend straf geroerd werd, maar de uitkomsten bleven ongelijk.

De kwestie is deze: de verbinding I $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_6$ die gevormd wordt lost zeer snel op; de samenstelling der vloeistof volgt niet alleen *AB* (fig. 1), maar ook het metastabiël verlengde daarvan, daar de vorming van II zeer vertraagd is. Zoo krijgt men b.v. bij 70° een oplossing die ongeveer 30 % kinine bevat (of de coëxisterende gekristalliseerde stof uit I of uit III bestaat is voor de verklaring van weinig belang). Gesteld dat de vorming van II intreedt, dan zouden niet alleen de onopgeloste kristallen zich in II moeten omzetten, maar ook een groot deel der opgeloste kinine zou zich als II moeten afzetten, en dit nu geschiedt uiterst langzaam ook in aanraking met II en onder voortdurend roeren; zóó zelfs dat na enkele uren de concentratie der oplossing nauwelijks veranderde. Om goede uitkomsten te verkrijgen moet men uitgaan van niet te groote kinineconcentratie; uit fig. 1 blijkt dat een mengsel van 30 % bij 81° bestaat uit II alleen, niet uit II + L, indien het zijn evenwichtstoestand heeft bereikt. Men neme een mengsel van ongeveer 20 % kinine, verwarmt dit heel langzaam, zoodat tusschen 50° en 60° II gelegenheid heeft zich te vormen, maar meer afdoende is, om eerst eenigen tijd te koken tot geen kristal van I meer te zien is, dan snel het water in het bad door ijs te vervangen, zoodat alles tot een doorzichtige massa van II stolt. Vervolgens wordt weer water van boven 48° in het bad gebracht, verder verwarmd en onder voortdurend roeren laat men de oplossing eenigen tijd koken tot wordt afgetapt. Het resultaat van twee dergelijke bepalingen was een oplossing bevattende 18.02 en een

bevattende 17.97 % kinine. Dit komt overeen met punt x op tak BC der smeltlijn (fig. 1) en men mag dus zeggen dat de verzadigde kokende oplossing 18.0 % kinine bevat, of dat 1 deel kinine oplost in 4.56 deelen kokende benzol. Een verklaring voor de opgave van OUDEMANS n.l.: 1 op 30 heb ik niet kunnen vinden; een te hooge uitkomst ware gemakkelijk verklaarbaar geweest, een te lage niet.

De takken DH , HK , KM . (fig. 1). Uitgaande van een mengsel van 6 % kinine, zag men bij 48° het niet opgeloste I in II overgaan. Heeft men een mengsel van b.v. 15 % kinine (dit bestaat bij 48° uit I en een vrij aanzienlijke hoeveelheid vloeistof) dan zet een deel van I zich om in den colloïdachtigen vorm II, en de vloeistof wordt vast tot II, (deze omzetting geschiedt zeer langzaam).

De omzetting die optreedt is: $L + I \rightleftharpoons II$, waarbij de vloeistof verdwijnt en I voor een deel bestaan blijft. Wordt dit mengsel van I en II verder verhit, dan ziet men de witte kristallen allengs verdwijnen, tot bij een bepaalde temperatuur nog slechts II overblijft.

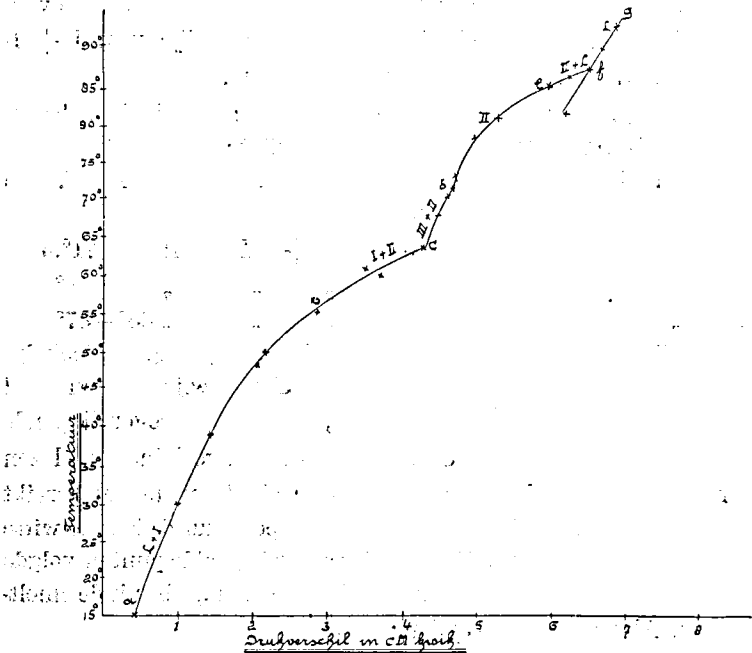


Fig. 5.

Ik heb getracht deze verdwijntemperatuur van de witte kristallen tensimètrisch te bepalen, d. w. z. door bij opvolgende temperaturen

in een kwiktensimeter het drukverschil tusschen benzol en een kininebenzol-mengsel te meten. De evenwichtsinstellingen geschieden veel langzamer, dan men de vluchtigheid van benzol in aanmerking genomen, vermoeden zou. De druk werd afgelezen nadat hij in 24 uur niet meer veranderd was. Een dergelijke p-T lijn verkregen voor een mengsel van 24 % geeft fig. 5. Op de tak *ab* liggen de evenwichten voor I en L. Deze lijn zou bij 48° een knik moeten vertoonen, doet dit evenwel niet; inderdaad bleef de vorming van II vertraagd; en het evenwicht tusschen I en II had zich pas bij ongeveer 60° ingesteld, zonder dat zich in de tak *abc* een sprong had voorgedaan. Bij *c*, liggend bij 64°, treedt een duidelijke knik op, hier gaat waarschijnlijk I + II over in II + III (bij temperaturen zoowel onder als boven *e* bestaat II n.l. naast kristalnaaldjes). De drukpunten behoorende bij II + III liggen op *cd*; bij *d* (71°.5) bestaat nog slechts II en dit blijft alleen bestaan tot bij *e* (85°) vloeistof optreedt naast II, terwijl bij *f* (86°.5) alle II vloeistof is geworden; *fg* is de p-T lijn voor vloeistof alleen. Gaat men van de verkregen hooge temperatuur naar lagere terug, dan vindt men in het algemeen te kleine drukverschillen, de evenwichten stellen zich zeer slecht in, en eerst op de lijn voor I + L teruggekomen, vindt men de oude waarden terug.

De lijn *HK* (fig. 1) is getrokken door de punten waar in de 3-fasen combinatie II + III + G, de phase III verdwijnt; haar punten geven dus ook weer de samenstelling van II die coëxisteert met III. De tensimetrisch bepaalde punten zijn:

24 % kinine, overgangstemperatuur	II + III	»	II	71°.5
30 " " " " " "	" " " "	"	"	78°
37 " " " " " "	" " " "	"	"	86°-87°

Daar mij bij deze lang durende tensimetrische bepalingen bleek dat het punt waarbij de witte kristallen van III verdwijnen even goed met het oog kan worden waargenomen, heb ik de hooger liggende punten bepaald door een goed dooreengeroerd mengsel in een glazen buis zeer langzaam, zoodat na dagen pas de eindtemperatuur bereikt werd, te verhitten en te kijken bij welke temperatuur de laatste witte kristallen verdwenen waren. Van de vier aldus bepaalde punten volgde de nauwkeurige samenstelling der drie laatste mengsels uit de smelttemperatuur. Aldus werd gevonden:

56.7 % kinine overgangstemperatuur	II + III	»	II	106°
smelttemp. 108°	"	"	"	100°
" 120°	"	"	"	114°
" 127°	"	"	"	124°

Deze bepalingen zijn hoogstens op 1° nauwkeurig, een moeilijkheid bij mengsels van hooge kinine-concentratie geeft de omstandigheid dat de massa bij de langdurige verhitting bruin wordt, hetgeen de scherphheid van waarneming in den weg staat.

Uit de tensimetrische bepalingen bleek, dat onder 64° I + II coëxisteeën, daarboven II + III; dit overgangspunt wordt aangegeven door *H* (fig. 1) (dat ook het metastabiël verlengde van *AB* door *H* gaat heeft geen bijzondere beteekenis, als men bedenkt dat fig. 1 slechts een projectie weer geeft van het p-T-x oppervlak en dit snijpunt op het p-T-x oppervlak alleen dan zou bestaan als in punt *H* der beide lijnen de druk gelijk was). Tak *DH* geeft dus weer de samenstellingen van II coëxisterend met I; zij moet minder steil loopen dan *HK*.

Ik heb getracht de punten van *DH* tensimetrisch te bepalen; behalve de toch reeds onvolkomen evenwichtinstelling doet zich nog een moeilijkheid voor bij deze lage kinine-concentraties; de kristallen van I n.l. kruipen tegen het glas naar boven en buiten het bereik der vloeistof schijnen zij geen evenwicht ermee te vormen; bij een mengsel van 10% bleven de fasen I, II, L, G, dagen achtereën bestaan bij temperaturen tusschen 51° en 58° zonder dat zich een evenwicht instelde. Ik verhitte dan den tensimeter tot alles homogene vloeistof was geworden, en koelde daarna snel af tot de gewenschte temperatuur, maar den volgenden dag alweer zaten de kristallen van I tegen den glaswand boven de vloeistof. Ik ben er niet in geslaagd punten van *DH* te vinden.

Voor de beteekenis der lijn *KM* zie men later.

De tak *DM* scheidt de gebieden van II + L en II. Tensimetrisch werd voor 24% het punt op *DM* gevonden bij 85°, terwijl het smeltpunt bij 86°.5 lag; het gebied voor II + L is bij deze concentraties zeer smal, voor lagere waarschijnlijk breder.

Voor ik overga tot het beschrijven der pogingen, die ik in het werk heb gesteld om inzicht te verkrijgen in het wezen van II, wil ik aangeven het beloop van het laatste stuk der smeltlijn n.l.:

De tak *CF* (fig. 1). Boven 132° (punt C) coëxisteert naast de vloeistof niet de doorzichtige modificatie II, maar bij verhitten ziet men tot de smelttemperatuur toe een witte kristallijne stof bestaan, terwijl ook uit de smelt zich bij afkoeling witte kristalnaalden afscheiden.

De tak *CF* loopt door:

80	%	kinine,	smeltpunt	137°
83.04	"	"	"	142°
85.26	"	"	"	146°
87.44	"	"	"	152°
91.4	"	"	"	158°–159°
95.02	"	"	"	166°
100	"	"	"	174°.7

Voor het smeltpunt van kinine vindt men in de literatuur verschillende opgaven (o.a. LENZ 172°.8, FITTIG 177°, SWAVING 174.5–175°). In 't algemeen wordt de watervrije kinine amorf genoemd. WINTERSTEIN en TRIER ¹⁾ b.v. vermelden dat kinine amorf en watervrij smelt bij 176°. HESSE ²⁾ daarentegen verkreeg kristallijne anhydrische kinine met smeltpunt 177°. Bij de door mij gebruikte watervrije kinine, verkregen door verhitting van de kristalwaterhoudende, kon ik microscopisch geen kristallijne structuur ontdekken. Doch bij het smelten is een gering warmteffekt merkbaar, in zooverre dat de thermometer in de kinine gestoken na 174°.7, waarbij alles gesmolten was, iets sneller ging stijgen (bij 174°.2 vertoonde zich reeds een weinig vloeistof, hetgeen zich niet thermisch openbaarde). Bij $\pm 10^\circ$ onderkoeling kristalliseerde de kinine uit, hetgeen gepaard ging met een gering thermisch effect. De verkregen kristallen zijn fraai dubbelbrekende naalden. Deze naalden vertoonden hetzelfde smeltpunt als de „amorfes” kinine. Men mag dus wel zeggen dat of het alkaloid niet amorf maar kryptokristallijn was, of dat het bij de verwarming kristallijn is geworden.

De aard van II. Neemt men den phasenregel als uitgangspunt, dan is het duidelijk dat II bestaat uit één homogene fase; immers het coëxisteert in het binaire stelsel bij reeksen van temperaturen met twee andere phasen, n.l. I + G, II + G of III + G. Verder mag men aannemen, dat II is een oplossing van kinine en benzol en wel zou men op het oog zeggen een „vaste” oplossing. Nu kunnen vaste oplossingen zoowel kristallijn als amorf (colloïdaal) zijn. ³⁾ Uitgemaakt moet dus worden of II uit mengkristallen bestaat of uit een amorfe oplossing. Het microscopisch onderzoek geeft geen uitsluitel; structuur is niet te ontdekken, evenmin dubbelbreking. Het uiterlijk

¹⁾ Die Alkaloide (1910). ²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2135.

³⁾ Zie o.a. J. R. KATZ, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 803.

van II, de opalisentie, het gallertachtige, de consistentie doen sterk aan een colloïd denken.

Een eigenschap van emulsoïd-colloïden is de taaiheid; d.w.z. dat tengevolge van materiaalspanningen die in bepaalde richtingen werken anisotropie kan optreden. Bekend is de dubbelbreking die b.v. gelatine--watermengsels geven bij vervorming door wringen, uitrekken, samenspersen, opzwellen, uitdrogen, enz. Een dergelijk verschijnsel vertoont II. Brengt men tusschen twee objektglasjes wat benzol en kinine, verhit men die tot alle I is verdwenen, en laat men daarna afkoelen, dan heeft zich II gevormd, waarin zich hier en daar plekken bevinden, die tusschen gekruiste nicols staalblauwe dubbelbreking vertoonen met uitdooving. Heeft zich tegen den wand van een glazen buisje een dunne laag van I of III gevormd, en verhit men tot die kristallen in II zijn omgezet, dan ziet men onder het microscoop dezelfde staalblauwe dubbelbreking, soms met een groene vlek er tusschen. Een enkele maal zag ik op de plaatsen waar dubbelbreking optrad een veerachtige structuur, te onscherp om kristallijne structuur waarschijnlijk te maken en de uitdooving was evenwijdig aan haar richting (deze structuur zal afkomstig geweest zijn van de naalden die zich in II omgezet hebben; zie hetgeen volgt). De dubbelbreking schijnt gebonden te zijn aan deze bijzondere wijze van ontstaan van II. Brengt men b.v. uit een buis een kluitje van II onder het microscoop, dan blijft het veld tusschen gekruiste nicols steeds donker. Het is dus waarschijnlijk dat de glaswand een rol speelt bij het ontstaan der dubbelbreking, en dit zou niet onverklaarbaar zijn.

Gesteld dat bij het ontstaan van II uit I of III het volume toeneemt, maar dat de vlakken waarmee de naalden tegen den glaswand liggen in die uitzetting belemmerd worden door de adhaesie tusschen glas en kristal. Deze belemmering gaat gepaard met het optreden van drukspanningen, welke in de richting waarin de naald haar grootste uitgestrektheid heeft, overheerschend zijn. In de breedterichting wordt het verschijnsel vertroebeld doordat nevens drukspanningen ook schuifspanningen een niet te verwaarloozen invloed hebben. In elk geval zullen op eenigen afstand van de uiteinden der naald in elk punt van substantie II de hoofdrichtingen van den spanningstoestand zijn evenwijdig aan de naaldas en loodrecht daarop. Het optreden van dubbelbreking en uitdoovingsrichting is hiermee verklaard.

Een verdere eigenschap van II is dat het moeilijk uit de vloeistof ontstaat, ook wanneer klompjes van II aanwezig zijn. Bij afkoeling schijnt de vloeistof plotseling in haar geheel vast te worden; bij

persen blijkt dat tusschen de vaste stof een deel der vloeistof was opgesloten. Ook dit verschijnsel vertoont zich bij colloïden, maar geeft evenmin een beslissing als het boven beschrevene.

Ten slotte heb ik bepaald de kookpuntsverhooging van mengsels van verschillende samenstelling in een toestel van BECKMANN. De hierbij verkregen moleculairgewichten voor de opgeloste kinine waren:

mengsel van 0.88 %	kinine,	mol. gew.	kinine	334
" "	1.09 "	" "	" "	393
" "	2.87 "	" "	" "	428
" "	3.33 "	" "	" "	457
" "	6.9 "	" "	" "	520

De kookpuntsverhooging voor de verzadigde oplossing, die 18.0 % kinine bevat, bedraagt $0^{\circ}.945$; het is waarschijnlijk dat men hier niet meer de wetten der verdunde oplossingen zal mogen toepassen. Uit bovenstaande cijfers blijkt dat reeds in de 1 %-ige oplossing (overeenkomend met 0,24 mol. % kinine) de kinine aanmerkelijk geassocieerd is, daar haar theoretisch moleculair gewicht 324 bedraagt.

Een beslissing tusschen colloïd of niet-colloïd schijnt hier ten gunste van de laatste uit te vallen, daar colloïden in het algemeen veel hogere moleculair gewichten bezitten. Wel is er eenige overeenkomst met de waarde van het moleculair gewicht der z.g. semi-kolloïden 1): colloïdachtige eigenschappen bij de vetzure zouten vertoonen zich bij die van laurinezuur en de hogere homologen, naarmate het moleculair gewicht toeneemt en de concentratie grooter wordt.

Het sterkste argument dat schijnt te pleiten tegen het colloïd zijn van II, is het fysisch-chemisch gedrag. II geeft b.v. een smeltlijn van normaal verloop en dat is nog nooit bij een colloïd waargenomen. Wel geeft gelatine met water een omkeerbare sol-gelomzetting 2), die echter continu verloopt, zonder dat thermisch een „smeltpunt” (misschien beter „mengpunt” genoemd) aan den dag komt (in tegenpraak hiermee is het verschijnsel dat o. a. gelatine oplost onder warmteabsortie 3). Bij II daarentegen vindt men duidelijk een knik in de p-T lijn waar II + L geheel in L overgaat. Het is duidelijk dat elk colloïd dat een merkbare dampspanningsverlaging veroorzaakt, dit vertoonen zal. Het merkwaardigste blijft nog de overgang bij 48° , waar men den reversibelen overgang kristallijncolloïd zou vinden, waarbij in het oog moet worden gehouden dat beide fasen van verschillende samenstelling zijn.

1) Zie o.a. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 436.

2) Ibid. 416.

3) WIEDEMANN, Wied. Ann. 25, 145.

Summa summarum is dus geen beslissing te geven omtrent het wezen van den colloïdachtigen vorm II, men mag zeggen dat men te doen heeft met een stof van colloïdaal uiterlijk die van uit een fysisch-chemisch standpunt bekeken minder scherpe waarnemingen mogelijk maakt dan de meeste kristallijne stoffen, maar die veel handelbaarder is dan de z.g. colloïden en die zich gedraagt als een homogene mengphase. Zeer zeker hoort kinine tot de stoffen met hoog moleculair gewicht die colloïdachtige eigenschappen hebben (kinine kristalliseert o. a. heel moeilijk uit alcohol, waarin het zeer gemakkelijk oplost, alleen onder bijzondere voorzorgen verkrijgt men kristallen, anders een doorzichtige stuctuurlooze massa; een 4 0/0-ige kinine-oplossing geeft het Tyndall-effekt in veel sterker mate dan benzol alleen; enz.).

In den laatsten tijd blijkt het steeds meer dat colloïde stoffen, wat haar eigenschappen betreft, volstrekt niet zoo'n geïsoleerde plaats innemen, als men vroeger meende. Wellicht zal de studie van colloïdachtige stoffen en speciaal van emulsoid colloïden van eenvoudiger samenstelling dan de in de natuur voorkomende tot beter inzicht in het wezen der colloïden leiden.

De voltooiing der T-x figuur (fig. 1). II bestaat uit een oplossing van kinine en benzol; mocht het ooit blijken kristallijn te zijn, dan bestaat het uit mengkristallen, anders is het een amorfe oplossing dus „colloïd” of een vloeistof van hooge viscositeit. Men heeft hier, wat voor zoover ik weet nog nooit is waargenomen, een verbinding I die bij temperatuursverhoging geeft een vaste oplossing of een tweede visqueuse vloeistofphase, bevattende meer van de vluchtigste component dan de verbinding.

Fig. 6, 7 en 8 geven theoretisch mogelijke gevallen. In fig. 6 is verondersteld dat bij de temperatuur van b L + verbinding de mengkristallen c geven. Van uit c loopt cf aangevende de samenstelling der mengkristallen m , coëxisterend met de oplossing, terwijl ch weergeeft de samenstellingen van m , coëxisterend met de verbinding. Bij de temperatuur van e verdwijnt m , en treedt op een nieuwe mengkristalphase m_2 van de samenstelling weergegeven door punt g . Vanuit g en f loopen lijnen naar beneden die 't gebied van $m_1 + m_2$ insluiten, tot de temperatuur van hkj waaronder de verbinding optreedt.

Geheel analoog is fig. 7. Alleen is hier aangenomen, dat bij b optreedt de omzetting L + verbinding \ggrightarrow L₂ (van samenstelling c).

De smeltlijn le uitgaande van het smeltpunt der component B snijdt het ontmenggebied in e . Om de gelijkenis met het geval kinine-benzol

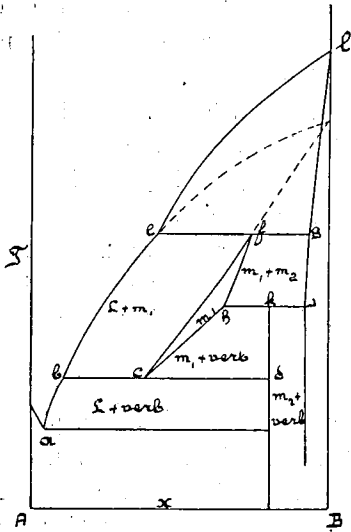


Fig. 6.

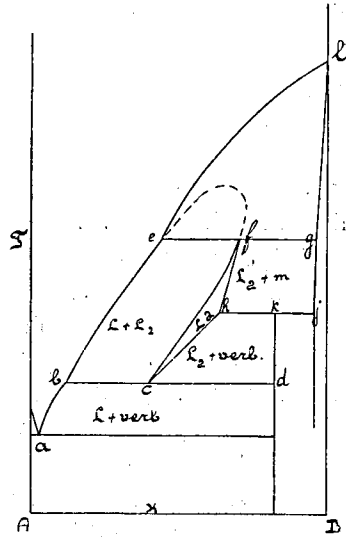


Fig. 7.

grooter te maken is aangenomen, dat zich uit de oplossingen op le mengkristallen lg afzetten.

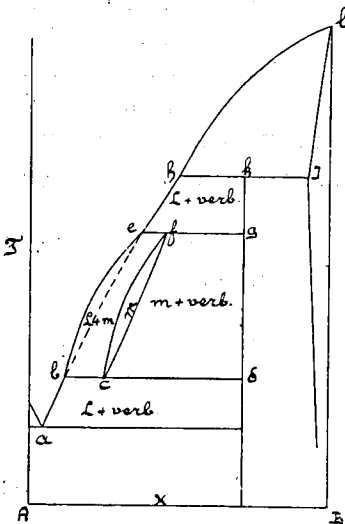


Fig. 8.

In fig. 8 is verondersteld, dat de smeltlijn $abeh$ der verbinding over het traject be metastabiël wordt door het optreden eener mengphase m . De verbinding verdwijnt eerst bij de temperatuur van h , dus boven de verdwijntemperatuur van m .

Deze drie theoretische gevallen gelijken het meest op het uiterlijk der T-x-figuur (fig. 1). De zaak is hier in zooverre ingewikkelder dat nog een verbinding III optreedt. Daar de tak CF (fig. 1) geen knikpunt vertoont, vervalt de analogie met het theoretische geval van fig. 8.

Een keus tusschen fig. 6 en 7 is niet te doen. De lijnen BC en DM (fig. 1) hebben een anderen loop dan we gewend zijn voor twee coëxisterende vloeistofphasen, maar dat zegt niet veel. Is inderdaad

II een vloeistof, dan is zij zoo visqueus, dat wij haar op het eerste gezicht een colloïd zouden noemen.

Wat nu de voltooiing der T-x (fig. 1) betreft, is de beteekenis der lijn *KM* duidelijk. Het overgangspunt bij *K*, waar dus de verbinding III in mengkristallen + II overgaat, heb ik niet kunnen vinden. De aanname van mengkristallen en dus het bestaan der lijnen *FG*, *GN*, *NO*, is gebaseerd op de uitkomsten der p-x bepalingen bij 25°.S.

Zoals reeds gezegd is, had ik gehoopt bovenstaande waarnemingen op enkele punten uit te breiden, en wellicht andere analoge gevallen ¹⁾ op te sporen, maar door gemis aan een laboratorium zal daar voorloopig niets van komen.

Delft, September 1913.

Boekaankondigingen.

Weitere Beiträge zur Behandlung der Nephritis und verwandten Erscheinungen von MARTIN H. FISCHER, Cincinnati. Sonderabdruck aus „Kolloidchemische Beihefte“, Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie. Herausgegeben von Dr. WOLFGANG OSTWALD. Band IV. Dresden und Leipzig, Verlag von THEODOR STEINKOPFF, 1913, 69 pp.

Deze verhandeling is een vervolg op het werk „Das Oedem“ (1910) en vooral „Die Nephritis“ (1912), waarin zooals bekend is deze ziekteverschijnselen van kolloïd-chemisch standpunt worden beschouwd. Voor het oedeem wordt als oorzaak een verhoogd vermogen tot binding van water van de weefsel-kolloïden, bijv. door te hoogen zuurgraad, voor de nephritiden wordt ook hoofdzakelijk een abnormale vorming en ophooping van zuur in de nieren verantwoordelijk gesteld.

Door dezen hoogen zuurgraad kunnen dan volgens FISCHER alle verschijnselen der nephritis, als de albuminurie, de zwelling, het overgaan van cylinders in de urine, de veranderingen in de secretie, onder één gezichtspunt gebracht worden. Na de verklaring van de pathologische verschijnselen wordt dan ook door hem de therapie ter hand genomen en ook op kolloïd-chemischen grondslag. Evenals de zwelling van eitwitstoffen onder den invloed van zuur door zouten kan worden tegengegaan, zoo kan dit ook volgens hem met de kolloïde bestanddeelen van de organen in het lichaam. Een doelmatige behandeling van nephritis is dus een, waar 1°. alkaliën worden toegediend om de zure reactie weg te nemen, en waar verder 2°. zouten worden gegeven. In de 3^{de} plaats dan nog water om het ziekmakende agens te verdunnen en weg te spoelen.

¹⁾ Zoo vermeldt HESSE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 2153, dat een aetherische oplossing van kinine soms tot een gel stolt, waarbij de kinine in een vorm is overgegaan, die veel moeilijker oplosbaar is en waarvan de oplosbaarheid bij 15° zeer verschillende waarden bedraagt.

De beschouwingen van FISCHER zijn vooral ook van klinische zijde aan veel kritiek onderworpen en wel terecht. Dat FISCHER zelf nog niet geheel overtuigd is, dat zijne inzichten onfeilbaar zijn, blijkt uit zijne slotwoorden.

Diegenen, die zich met de kolloïd-chemie bezig houden, zullen zeker van deze stoute poging om de beschouwingen van dezen jongsten tak der chemie op het zoo moeilijke terrein der kliniek dienstbaar te maken met belangstelling kennis nemen.

W. E. R.

* *

Abwehrfermente des tierischen Organismus gegen Körper, blutplasma- und zellfremde Stoffe, ihr Nachweiss und ihre diagnostische Bedeutung zur Prüfung der Funktion der einzelnen Organe von EMIL ABDERHALDEN, Direktor des physiologischen Institutes der Universität zu Halle a. S. Mit 11 Textfiguren und einer Tafel. 2. Vermehrte Auflage. Berlin, Verlag von JULIUS SPRINGER, 1913, 199 pp., M. 5.60, geb. M. 6.40.

In April 1912 verscheen de eerste druk van dit werkje en in Juni van dit jaar reeds de tweede. Wel een bewijs, dat dit boekje van den zoo bekenden schrijver met belangstelling ontvangen is. En dit zal zeker niemand verwonderen, die ook maar eenigszins den onophoudelijken zandvloed van publikaties van ABDERHALDEN en zijne medewerkers van de laatste jaren gevolgd heeft. Deze toch zal weten, dat door den schrijver eene menigte van ideeën en methoden zijn uitgewerkt die den physiologischen chemicus en niet minder de praktische artsen in de hoogste mate belang moeten inboezemen.

Wij behoeven hier slechts te noemen ABDERHALDENS methoden om langs biologischen weg met behulp van zijne zoogenaamde dialyseermethode of ook optische methode zwangerschap te diagnostiseeren of het aanwezig zijn van maligne tumoren vast te stellen. En te meer moet een overzicht als hier gegeven wordt, waarin ook de methoden zelf uitvoerig besproken worden, welkom zijn, daar het werken naar de voorschriften van ABDERHALDEN moeilijk blijkt, getuige de zoo verdeelde meeningen over de betrouwbaarheid zijner methoden. Zoo kon men op het laatste physiologen-congres te Groningen een belangwekkende discussie hooren tusschen aan den eenen kant werkers, die de ideeën en methoden van ABDERHALDEN verwierpen en aan den anderen kant anderen, die steeds goede uitkomsten krijgen. Van deze laatsten zeide zelfs een, dat op zijn laboratorium de geschiktheid van nieuw aangekomen werkers werd afgemeten naar de uitkomsten, die zij verkregen met de zwangerschaps-diagnose volgens ABDERHALDEN; zeker een compliment voor de aanwezige niet tevredene onderzoekers. Hoe dit zij, het boekje zal ongetwijfeld ook door den chemicus, die eenigermate belang stelt in biologische vraagstukken, wegens den grooten rijkdom aan ideeën met belangstelling worden gelezen.

W. E. R.

* *

A History of Chemistry from the Earliest Times till the Present Day by the Late JAMES CAMPBELL BROWN, D. Sc. (Lond.), I.L. D. (Abdn.), Professor of Chemistry in the University of Liverpool. With a portrait and one hundred and six illustrations. London, J. & A. CHURCHILL, 7 Great Marlborough Street, London, 1913, 543 pp., 10 s. 6 d. net.

Hoe dit boek is ontstaan, blijkt uit de voorrede. Prof. BROWN was gewoon als onderdeel van zijn chemische colleges, een reeks met zorg voorbereide voordrachten over de geschiedenis der scheikunde te houden. Daar hij voornemens was deze later in boekvorm uit te geven, zullen zijn aantekeningen vollediger zijn geweest dan anders. Maar gereed voor den druk waren zij niet. Dat de moeilijkheden, door den bewerker bij de uitgave ondervonden, groot zijn geweest, behoeft dan ook geen betoog. Men mag hem daarom dubbel dankbaar zijn voor het belangrijke en aangenaam leesbare boek, dat hij het licht heeft doen zien. Indien door den ontwerper zelf de laatste hand er aan was gelegd, zou men stellig, meer dan nu, aanwijzingen hebben gekregen van de geraadpleegde bronnen — ook wat de afbeeldingen betreft. Vermoedelijk zou hij ook aan de historie der moderne chemie meer recht hebben laten wedervaren; in dit verband mogen worden genoemd: de affiniteit en de theorie der oplossingen en hetgeen met deze twee onderwerpen samenhangt.

W. P. J.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Dr. P. J. F. Vermeulen. † Na een kortstondig ziekbed is den 9den October te Rijswijk op 67-jarigen leeftijd overleden, Dr. P. J. F. VERMEULEN, sedert 1904 lid van de Eerste Kamer der Staten-Generaal voor de provincie Zuid-Holland en directeur van De Tijd.

De Heer VERMEULEN werd te Delft geboren in 1846. Na zijn opleiding aan het stedelijk gymnasium aldaar, studeerde hij vervolgens aan het Katholiek seminarie te Hageveld, en daarna aan de universiteiten te Leiden en te Heidelberg. Aan de Leidsche hoogeschool promoveerde hij in de wis- en natuurkunde in 1871¹⁾, nadat hij reeds een paar jaren te voren benoemd was tot leeraar in de scheikunde en de natuurlijke historie aan de gemeentelijke Hoogere Burgerschool te Goes. Deze betrekking heeft Dr. VERMEULEN vervuld tot 1881, in welk jaar hij leeraar werd aan de bijzondere H. B. S. te Rolduc.

Van 1897 tot 1901 was de thans ontslapene voor het district Helmond lid van de Tweede Kamer.

Van zijn hand zijn geschriften verschenen over natuurkundige en wijsgeerige onderwerpen, zoomede over de geschiedenis van het onderwijs in de middeleeuwen en latere tijden.

Dr. VERMEULEN is vele jaren hoofd van de redactie geweest van het Katholieke dagblad De Tijd.

De overledene was ridder in de orde van den Nederlandschen Leeuw en van den H. Gregorius den Groote.

(N. R. Ch.)

Aan de Universiteit van Amsterdam is, cum laude, geslaagd voor het doctoraal examen in de scheikunde, de Heer J. P. TREUB.

¹⁾ Op proefschrift „Over de chemische constitutie der aromatische verbindingen”, zie ook: Arch. néerl. 6, 426 (1871). Red. Ch. W.

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de scheikunde, op proefschrift „Bacteriologische en chemische onderzoekingen over de melkzuurgisting”, de Heer J. SMIT, geboren te Amsterdam.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de scheikunde, op proefschrift „1.3.5. Hexatriëen. Eene bijdrage tot de kennis der onverzadigde koolwaterstoffen”, de Heer P. MULLER.

De Heer A. Beer, directeur-scheikundige van het Botercontrôlestation Gelderland-Overijssel, heeft met ingang van 1 Januari 1914 als zoodanig eervol ontslag aangevraagd. („N. R. Ct.”)

Tot assistent van den hoogleeraar Dr. A. SMITS aan de anorganisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam, is voor het loopende studiejaar benoemd de Heer A. KETNER, aldaar.

Bij Kon. besluit van 10 October is, voor het tijdvak van 10 dezer tot 1 October 1914, benoemd tot conservator-assistent aan 's Rijks veeartsenij-school te Utrecht, Dr. J. OLIE JR., aldaar.

De prijscourant van „E. de Haen Chemische Fabrik „List” G. m. b. H. in Seelze bei Hannover” van October 1913 vermeldt, behalve de gewone prijsopgaven van chemikaliën en praeparaten, een groot aantal gegarandeerd zuivere reagentia, al of niet in oplossing, indicatoren, reageerpapieren, kleurstoffen voor analytisch en mikroskopisch onderzoek, oplossingen voor maatanalyse, vloeistoffen voor het scheiden van mineraalmengsels, vloeistoffen met bepaalde brekingsindices, enz. In het bijzonder moge gewezen worden op de radiumhoudende praeparaten (van 0.015–30% RaBr₂ bevattend) en op het mesothorium.

Supplement No. 30 bij Nos. 133–144 der „Comm. from the Phys. Lab. of The Univ. of Leiden bij H. KAMERLINGH ONNES, Director of the Laboratory” bevat twee verhandelingen van Dr. W. H. KESOM: 1. on the equation of state of an ideal monatomic gas according to the quantum-theory; 2. on the theory of free electrons in metals.

De Chemische Fabrik Spalteholz en Ameschoot, in de nabijheid van Amsterdam gelegen, is door een brand vernield.

De „St.-Ct.” bevat de statuten der volgende Naaml. Vennootsch.:
Stijfsel-fabriek „Hollandia”, te Koog aan de Zaan. Doel: het fabricceeren van stijfsel en verdere producten uit granen, den verkoop dier producten en het verrichten van al datgene wat met de exploitatie eener stijfsel-fabriek in verband staat. Kapitaal f 600.000, verdeeld in 400 gewone en 200 preferente aandeele van f 1000, waarvan 40 gewone en 100 preferente aandeele geplaatst en volgestort. Voor de eerste maal zijn benoemd tot directeuren: de Heeren K. C. HONIG MZN. en E. HONIG, beiden industrieel, te Koog a/d. Zaan.

Rubbercongres en -tentoonstelling te Batavia (Sept.–Oct. 1914). Aangaande deze beide vernemen wij, dat het hoofd-comité een wetenschappelijk Rubber-Recueil zal uitgeven, voor welks eerste deel door een 80-tal mannen van beteekenis bijdragen zijn toegezegd. Een tweede deel zal omvatten de voordrachten en praeadvieszen met de discussies, op het congres gehouden. Het eerste deel van het Recueil zal in Nederland, het tweede deel in Batavia het licht zien. De secretaris der Nederl. Com-

missie, de Heer O. KAMERLINGH ONNES, directeur van het Bureau voor Handelsinlichtingen te Amsterdam, zal gaarne over een en ander nadere inlichtingen verschaffen.

* *

In de 1^e afl. (Aug. 1913) van jaarg. 8 der „Mededeelingen van het Deli-proefstation te Medan” bespreekt Dr. E. W. REMMERT de tabaksasch-analyses der laatste 10 jaren.

* *

„Handelsberichten” van 9 October 1913 bevat het verslag over de werkzaamheden van het Rijksbureau tot onderzoek van handelswaren gedurende het dienstjaar 1912.

Over enkele der onderzoekingen zij uit dit verslag het volgende medegedeeld:

De groote plaats, die verwaren en verfoliën in de reeks der onderzoekingen van het Rijksbureau innemen, is in werkelijkheid nog grooter dan het percentage aangeeft, omdat vele monsters als aangemaakte verf inkommen en dan zoowel de verfstof als de verfolie onderzocht dient te worden: deze monsters zouden derhalve eigenlijk dubbel geteld moeten worden. Bij de schilders schijnt meer en meer de wenschelijkheid van het gebruik van zuivere verfstoffen door te dringen. De lijnoliemonsters waren in het afgelopen jaar beter dan in 1911; de in 1912 ingetreden prijsdaling der lijnolie is zonder twijfel eene van de voornaamste oorzaken daarvan.

Onder de wasmonsters werden er nog steeds veel met paraffine vervalscht aangetroffen; het voorkomen van benzine in terpentijn is ook allerminst tot de zeldzaamheden te rekenen.

De onderzoekingen van vezelstoffen betroffen zoowel die naar den aard van de grondstoffen der weefsels, als naar sterkte, kleurechtheid, enz.

In zeep, vooral zachte, werd in het verslagjaar vaak traanzeep aangetroffen, daar de zeepindustrie, bij de stijgende vetprijzen, naar goedkoopere grondstoffen omziet. De onaangename reuk van traanzeep staat echter haar gebruik in den weg en sterke parfumeering kan niet verhinderen, dat de traanlucht bij het wasschen weer boven komt; allerlei goederen, met dergelijke zeep gewasschen, bezitten nog lang een traanreuk. Over dit soort zeep publiceerde het Rijksbureau in den „Middenstandsbond” eene mededeeling, die door verschillende andere bladen is overgenomen.

Onder chemicaliën zijn allerlei stoffen gerangschikt als: carbolzuur, carbolineum, conserveerzouten, enz. Bij het onderzoek werd opgemerkt, dat naast de meer gewone conserveermiddelen, als salicylzuur, benzoëzuur, formaldehyde, fluoriden, enz. in den laatsten tijd uit Duitschland een nieuw conserveermiddel op de markt verschijnt, n.l. kaneelzuur, voor verschillende gevallen verdund met indiffente stoffen, als melksuiker, keukenzout en andere.

Onder de monsters keukenzout kwamen herhaaldelijk monsters voor van ongeraffineerd bergzout; dit zout bevatte gewoonlijk enkele procenten anhydriet (watervrij gips), hetgeen door zijne geringe oplosbaarheid in water vaak aanleiding tot de klachten over het zout gaf.

De onderzochte voorwerpen betroffen voornamelijk gebruiksartikelen als lepels, enz., doch ook soldeermateriaal en metalen waren er onder vertegenwoordigd.

Onder de lederapprêtuurpreparaten werden tweemaal anilinehoudende producten aangetroffen; de inzender werd op het gevaarlijke hier van gewezen.

Onder de haarwaters werden eenige malen sterk arseenhoudende oplossingen aangetroffen met het opschrift „onschadelijk”; van deze bevindingen werd aan het staatstoezicht op de volksgezondheid mededeeling gedaan.

Onder de onderzochte zoetstoffen en suikerwerk nam vooral de honig eene voorname plaats in. Dat er hier te lande heel wat kunsthonig verhandeld wordt, blijkt aan het Rijksbureau nog dagelijks. Hoewel voor het bakkerijbedrijf deze kunsthonig in vele gevallen misschien niet veel minder bruikbaar zal zijn dan echte honig, schijnt zij toch minder gewild te wezen; in ieder geval begeeren de verbruikers kunsthonig niet als echten honig te betalen.

Onder de alcoholische dranken waren er verschillende, die aangeboden

werden ten onderzoek op aanwezigen methyalcohol. Deze werd nooit aangetroffen.

Als boonen werden enkele malen roode Rangoonboonen onderzocht.

Bij cacaomonsters was toevoeging van gemalen cacao-dop vaak te constateren; koffie was nog al eens vermengd met gebrand graan (gemalen); in één geval ontving het Bureau een monster gebrande koffieboonen vermengd met gebrande sojaboontjes.

Nederlandsche Bibliografie 1913.¹⁾

- J. J. HAZEWINKEL, Over een mogelijk chemisch evenwicht bij de ruwswa-zwaveling. Meded. v. h. Proefstation voor de Java-Suikerind. IV Nos. 11 en 12.
- J. J. HAZEWINKEL, Enkele beschouwingen over de economie van het zwavelovenbedrijf. Ibid. Nos. 11 en 12.
- A. W. VAN DER HAAR, Untersuchungen in der Familie der Araliaceae, speziell über die Glukoside und Oxydasen aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst. und Hedera helix L.
- A. SCHWEIZER, Over de inwerking van kalk op reduceerende suiker en de daarbij ontstaande producten. Arch. v. d. Suikerind. in Ned.-Indië 1913, No. 27.
- F. M. JAEGER, Eine Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen, mit besonderer Berücksichtigung des Studiums der Mineralsynthese und der Silikatchemie. Groningen, J. B. Wolters U. M.
- W. REINDERS, Zur Theorie der Färbung. Kolloid-Zeitschr. 13, 96.
- A. SMITS, Antwort auf den Aufsatz Tammanns: „Ueber Herrn A. Smits' neue Theorie der Allotropie.“ Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 250.
- A. SMITS, Das Gesetz der Umwandlungsstufen Ostwalds im Lichte der Theorie der Allotropie. Ibid. 84, 385.
- T. POLAK-VAN DER GOOT, Heterogene Gleichgewichte in Systemen Schwefeldioxyd-Halogen. Ibid. 84, 419.
- H. R. KRUYT, Die Umwandlung $Srh \rightleftharpoons Smon$. Antwort an Herrn Nernst. Ibid. 84, 498.
- W. P. JORISSEN, Veilig gebruik van lichtgas in chemische laboratoria. Het Gas 33, 327.
- J. H. VAN GINNEKEN, Diffusie-Tijdschr. d. Alg. Techn. Ver. v. Beetw. Suikerfabr. en Raffinadeurs, Aug. 1913.
- G. H. COOPS, Leerboek der scheikunde, 2^e deel: organische scheikunde, Groningen, P. Noordhoff.
- J. BÖESEKEN, Leerboek der scheikunde, Groningen, J. B. Wolters.
- O. DE VRIES, Bemestingsproeven 1911/12. Meded. No. 2 v. h. Proefst. v. Vorstenlandsche Tabak.
- O. DE VRIES, M. KERBOSCH e.a., Gecodificeerde voorschriften voor grond-onderzoek 1913, Buitenzorg.

Ingekomen verhandelingen.

- A. J. C. DE WAAL, Artikel 4 van de Octrooiwet 1910 (S. 313).
- A. D. DONK, Over gekristalliseerd zwavelzuur: $H_2SO_4 \cdot H_2O$.
- P. J. MONTAGNE, Laboratoriummededeeling.

Verbetering.

Op blz. 913 moeten regels 32 en 33 worden omgewisseld.

1) Behalve Chem. Weekbl. en Verslagen Kon. Akad. van Wetensch. Zie ook Chem. Weekbl. 10, 152, 209, 376, 451, 570, 694. Toezending van afdrukjes of titels van verhandelingen, boeken en brochures voor deze rubriek wordt vriendelijk verzocht.