

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 13.

28 Maart 1914.

11e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. -- Lijst van Chemische Fabrieken. -- Dr. P. J. MONTAGNE, Friedel-Crafts' synthese van aromatische koolwaterstoffen en ketonen. -- Dr. L. TH. REICHER, Vriespuntsbepaling van melk. -- Boek-aankondigingen. -- Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. -- Nederlandsche Bibliografie 1913. -- Nederlandsche Bibliografie 1914. -- Ingekomen verhandelingen. -- Vraag en aanbod. -- Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

J. G. DE VOOGT, scheik. ing., Joh. Verhulststraat 66, Amsterdam.
P. FRIMA, chem. stud., Lange Nieuwstraat 2, Utrecht.

Adresveranderingen:

Dr. A. H. J. BELZER, Waldeck Pyrmontkade 132, den Haag.
L. G. DEN BERGER, scheik. ing., p/a. W. H. SCHEFFER, Snelliusstraat 139, den Haag.
Dr. TH. EGIDIUS, Huize Beeklust, Zeist.
Dr. P. A. A. F. EIJKEN, Batavia.
H. J. W. J. REMMERS, scheik. ing., Velperplein 25, Arnhem.
W. F. WOUTMAN, apoth., ass. scheik. a/d. Gem. Keuringsdienst, Zijlweg 57, Haarlem.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

Lijst van Chemische Fabrieken.

Zooals op blz. 515 van Chem. Jaarb. 1913-'14 is medegedeeld, zijn ongeveer 200 kaarten, met verzoek om inlichtingen aan chemische fabrieken hier te lande verzonden, onbeantwoord gebleven. De in genoemd jaarboekje opgenomen lijst is daardoor niet zoo volledig als zij had kunnen zijn. De medewerking van allen, die daartoe in staat zijn, wordt bij de bewerking der nieuwe lijst (waarmede eerstdaags wordt begonnen) dringend verzocht.

W. P. JORISSEN.

FRIEDEL-CRAFTS' SYNTHESE VAN AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN EN KETONEN.

DOOR

P. J. MONTAGNE.

Uit een lezing, gehouden in de vergadering van den „Leidschen Chemischen Kring” van 11 Nov. 1913.

In 1877 ontdekten FRIEDEL en CRAFTS¹⁾ de condenseerende werking van het aluminiumchloride; en twee jaar later verklaarde BAEYER²⁾ er reeds van, dat ze in haar menigvuldige toepassingen aan het sprookje van de wichelroede herinnerde.

De Friedel-Crafts'-synthese dient hoofdzakelijk ter bereiding van aromatische koolwaterstoffen en ketonen³⁾; voor deze synthese moet bij elkaar gebracht worden:

1. Benzol of een benzolderivaat; ook naphtaline en thiopheen zijn geschikt; een enkel voorbeeld van een aliphatische koolwaterstof is bekend.⁴⁾
2. Een aliphatisch chloride of bromide⁵⁾ (ester of zuurhalogenide⁶⁾; een aromatische halogeenverbinding is ongeschikt, zelfs als dit halogeen z.g. beweeglijk geworden is door invloed van andere groepen.
3. Aluminiumchloride; een enkele maal wordt aluminiumbromide genomen; ook wordt het $AlCl_3$ wel in de te reageeren vloeistof bereid.

Na afloop der HCl-ontwikkeling wordt water toegevoegd; er is dan een koolwaterstof of keton ontstaan:⁷⁾

1) Compt. rend. **84**, 1392. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 642.

3) De toepassing van het $AlCl_3$ bepaalt zich niet tot deze werkingen; zie bijv. het Reg. in LASSAR-COHN, Arbeitsmethoden.

4) Terwijl benzol uitermate geschikt is voor deze synthese, blijft het hexahydrobenzol bij behandeling met acetylchloride en $AlCl_3$ onveranderd. DARZENS, Compt. rend. **150**, 707.

5) Voor de bereiding van aldehyden volgens GATTERMANN met CO en HCl, en HCN en HCl zie men bijv. LASSAR-COHN, Arbeitsmethoden, p. 645; WEYL, Die Methoden d. org. Chemie, II, 418, sqq.
Amiden worden verkregen uit carbaaminezuurchloride en benzolen; zie WEYL, Methoden II, 530.

6) Behalve zuurchloriden reageeren ook zuuranhydriden, laktonen, e. a., zoo bijv. isophtaalanyl (PUMMERER en DORFMÜLLER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 293); ketonen (HALLER en GUYOT, Compt. rend. **144**, 947, 1051.)

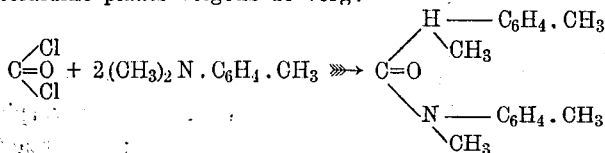
7) Een enkele maal oefenen de aanwezige groepen een zoodanigen invloed uit, dat het halogeenatoom niet met de H van de kern uittreedt, maar de

$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl} - \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{R} + \text{HCl}$ en $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{Cl} - \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} - \text{R} + \text{HCl}$.
 De Friedel-Crafts'-synthese, eenvoudig als ze in beginsel lijkt, wordt in tal van gevallen zeer ingewikkeld daardoor, dat het AlCl_3 zoowel bij de uitgangsmaterialen als bij het gevormde produkt veranderingen kan teweeg brengen. De werking op de benzolkoolwaterstoffen¹⁾ bestaat hoofdzakelijk in het verplaatsen van de aliphatische koolwaterstofresten; zoo ontstaan uit toluol: benzol, m- en p-xylol. Uit m-xylol ontstaan: benzol, toluol, p-xylol, 1.3.4. en 1.3.5. trimethylbenzol, 1.2.4.5. en 1.3.5.6. tetramethylbenzol.²⁾ Tengevolge van dergelijke veranderingen verloopt de synthese van een aromatische koolwaterstof langs dezen weg dikwijls zeer ingewikkeld. Zoo ontstaat bijv. uit 1.2.4.5. tetramethylbenzol, AlCl_3 en carbaminezuurchloride, (indien ten minste niet onder zeer bepaalde voorwaarden gewerkt wordt), een mengsel van de derivaten van alle drie isomeere tetramethylbenzolen.³⁾ Ook veranderingen van ingewikkelder aard kunnen plaats grijpen; zoo ontstaat uit diphenylmethaan, acetylchloride en AlCl_3 o.a. acetophenon.⁴⁾

Afsplitsing van zuurradicalen komt alleen in speciale gevallen voor; zoo vonden V. MEYER en BAUM⁵⁾, dat uit durol, acetylchloride en AlCl_3 , korten tijd verhit, een diacetylderivaat gevormd wordt; bij langere verhitting ontstaat een mono-acetylderivaat onder afsplitsing van een acetylgroep.

Op halogeenbenzolen werkt het AlCl_3 op soortgelijke wijze. Chloorbenzolen schijnen onveranderd te blijven. Broombenzol (boven de 100°) vormt benzol en dibroombenzolen.⁶⁾ Ook tijdens een synthese treden dergelijke veranderingen op; zoo ontstaat bij de werking van

reactie anders verloopt; zoo heeft bijv. de werking van phosgeen op dime-thyl-o-toluidine plaats volgens de verg:



RASSOW en REUTER, Journ. f. prakt. Chem. [2] 85, 495.

¹⁾ Ook benzol zelf wordt bij koken met AlCl_3 veranderd; zie OLIVIER, Diss., Delft 1913, 66.

²⁾ Zie verder: ELBS, Synth. Darstell.-meth. d. Kohlenst. verb. II, 134 sqq. (1891). SIEGERS, Diss. Delft 1912.

³⁾ V. MEYER en WÖHLER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2569; GATTERMANN, Ibid. 32, 1119.

⁴⁾ DUVAL, Bull. soc. chim. [4] 7, 789.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 3213.

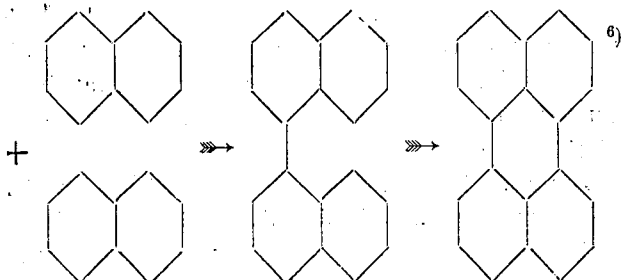
⁶⁾ DUMREICHER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1866.

benzoylchloride op broombenzol (en AlCl_3) bij $80^\circ - 90^\circ$ een geringe hoeveelheid 1.4.dibroombenzol¹⁾; en volgens SCHÖPFF²⁾ ontstaat uit p-broombenzoylchloride en broombenzol een kleine hoeveelheid monobroombenzophenon.³⁾

Merkwaardigerwijze kan de werking van het AlCl_3 op broombenzol door invoering van andere groepen verhinderd worden: broomdiphenyl wordt bij 200° door AlCl_3 niet veranderd.⁴⁾

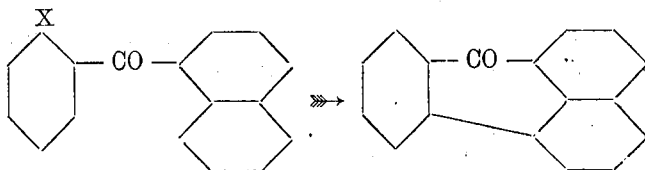
Joodbenzol ondergaat eveneens dergelijke veranderingen; maar veel gemakkelijker en bij lagere temperatuur⁵⁾.

Naast deze afsplitsingen en verplaatsingen in de benzolkern, kan het AlCl_3 nog een zeer merkwaardige reactie veroorzaken, n.l. afsplitsing van 2 H-atomen uit 2 benzolkernen onder vorming van een koolstofbinding. Bijv. $2 \text{C}_6\text{H}_6 \gg \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5$.



De reactie heeft bij hogere temperatuur plaats.

Deze waterstofafplitsing wordt soms merkwaardigerwijze door de aanwezigheid van een groep in een der kernen belet. Zoo heeft de reactie:



voor $\text{X} = \text{H}$ en $\text{X} = \text{CH}_3$ wel plaats; voor $\text{X} = \text{Cl}$ daarentegen niet.⁷⁾

Op halogeenaalkylen kan het AlCl_3 afsplitsing van halogeenuwaterstof veroorzaken (aethylbromide $\gg$ aethyleen) maar ook een verplaatsing van het halogeenaatoom naar een ander C-atoom; een reactie, die

1) MONTAGNE, Rec. trav. chim. 27, 338.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 3768.

3) Zie verder KOHN en MÜLLER. Monatsh. f. Chem. 30, 407; KOHN en BUM, Ibid. 33, 923.

4) DUMREICHER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1868.

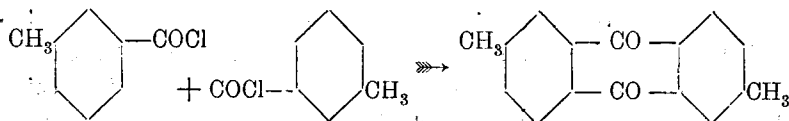
5) Zie bijv. KOOPAL, Diss. Leiden 1911, 87.

6) Zie SCHOLL en SEER, Lieb. Ann. 394, 111; SCHOLL, SEER en WEITZENBÖCK, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 43, 2203; SCHOLL en MANSFELD, Ibid. p. 1737.

7) SCHOLL en SEER, Lieb. Ann. 394, 111.

natuurlijk ook tijdens een synthese kan optreden. Zoo ontstaat (bij 0°) uit benzol en norm. butylchloride niet *norm.*-butylbenzol, maar *sec.* butylbenzol. Ook bij aliphatische zuurchloriden komt een HCl-afsplitting voor; deze kan zoowel intermoleculair verlopen¹⁾ als intramoleculair: butyrylchloride gaat over in het keteen²⁾ (dat zich polymeriseert). Soms treedt in dit laatste geval tevens CO uit: trimethylacetylchloride vormt butylen.³⁾

Aromatische zuurchloriden ondergaan een intermoleculaire condensatie moeilijker of niet; benzoylchloride⁴⁾ blijft bij 170° nog onveranderd; m. toluylnuurchloride⁵⁾ daarentegen vormt bij 140° dimethylanthrachinon, bijv.



Bij een synthese volgens FRIEDEL-CRAFTS loopen wij dus, gezien de veranderingen, die de uitgangsmaterialen kunnen ondergaan, gevaar een eindproduct (of eindprodukten) te verkrijgen, die met de uitgangstoffen nog maar in verwijderd verband staan. Om een enkel voorbeeld te noemen: uit chloraal, AlCl_3 en benzol ontstaan: tetraphenylaethaan, tetraphenylaethyleen, triphenylvinylalcohol en asym. diphenyldichlooraethyleen.⁶⁾ o. Dichloorbenzol vormt met chloormethyl en AlCl_3 : trichloormesityleen en hexamethylbenzol.⁷⁾ Een eigenaardig resultaat is door HELLER⁸⁾ verkregen. Hij vond, dat, als het phtaalzuuranhydride inwerkt op o. broomtoluol, op m. broomtoluol, en p. broomtoluol, in alle drie gevallen *eenzelfde* produkt ontstond, n.l. $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{Br})$, waarin de groep CH_3 en het broom-atoom ten opzichte van elkaar in ortho-stand staan; bij de werking van het phtaalzuuranhydride op het meta- en op het para-broomtoluol heeft dus een verhuizing van de CH_3 of van het Br plaats gehad.⁹⁾ Deze reactie heeft bij gematigde omstandigheden plaats; de werking van phtaalzuuranhydride op p. broomtoluol geschiedde bij 55°–75°.

1) Bijv. vorming van acetylaceton uit acetylchloride: COMBES, Ann. chim. phys. (6) 12, 199; zie ook COMBES, Bull. soc. chim. (3) 11, 712.

2) COMBES, Bull. soc. chim. (3) 11, 711.

3) BÖESEKEN, Rec. trav. chim. 29, 100. Voor de werking op oxalylchloride: zie TAVERNE, Chem. Weekbl. 1913, 214.

4) BÖESEKEN, Rec. trav. chim. 27, 12. 5) SEER, Monatsh. f. Chem. 32, 145.

6) BILTZ, Lieb. Ann. 296, 219.

7) FRIEDEL en CRAFTS, Ann. chim. phys. (6) 10, 411.

8) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 792.

9) Het is duidelijk, dat met het oog op dergelijke veranderingen, door het AlCl_3 teweeg gebracht, de Friedel-Crafts' synthese voor constitutie-bepalingen met groote voorzichtigheid gebruikt moet worden.

en heeft dus betrekkelijk gemakkelijk plaats. In andere gevallen daarentegen blijkt het p. broomtoluol geheel onwillig te zijn, zich onder invloed van AlCl_3 met andere verbindingen te condenseeren. Zoo gelukt het niet uit acetylchloride en p. broomtoluol het broomacetophenon te verkrijgen; het broomtoluol blijft in hoofdzaak onveranderd.¹⁾

Een dergelijke verhinderende invloed van groepen in een benzolkern staat volstrekt niet op zich zelf. Bepaalde groepen, op bepaalde plaatsen in de benzolkern ingevoerd, kunnen de reactie zoo bemoeilijken, dat sommige chloriden of anhydriden in 't geheel niet, andere zeer moeilijk er op inwerken. Aan den anderen kant vergemakkelijken sommige groepen de reactie. Een beschouwing van het onderscheid in het verloop van de synthese van koolwaterstoffen en van ketonen levert hiervan al dadelijk voorbeelden. Bij de inwerking van halogeenaalkylen op benzol ontstaan naast het mono-alkylbenzol ook polyalkylbenzolen; de aanwezigheid van een of meer alkylgroepen in het benzol verhindert dus het intreden van een alkylgroep niet, schijnt deze soms nog te vergemakkelijken. Bij inwerking van zuurchloriden op benzol daarentegen treedt gewoonlijk slechts één zuurradicaal in; de aanwezigheid van een groep $-\text{CO}-\text{R}$ schijnt dus het intreden van diezelfde groep te beletten. Slechts in enkele bijzondere gevallen treden meerdere zuurradicalen in gesubstitueerde benzolen in.²⁾

Ook andere atomen en groepen kunnen een belemmerenden of bevorderenden invloed op de intrede in de benzolkern uitoefenen³⁾; het zou verleidelijk zijn deze verschillende atomen en groepen in een bepaalde volgorde te rangschikken, zoo, dat bijv. de belemmerende invloed van de volgende grooter was dan van de voorafgaande. Wij moeten evenwel niet uit het oog verliezen, dat zoo'n lijstje alleen op te stellen zou zijn, geldig voor de inwerking van één chloride of anhydride. Evenmin toch als wij kunnen spreken van een los- of vastgebonden atoom, zonder er bij te voegen: ten opzichte van de werking van, — evenmin kunnen wij van een in het benzol ingevoerde groep of atoom zeggen, dat deze de intrede van een zuurradicaal of koolwaterstofrest bevordert of belemmert, wanneer

¹⁾ SCHÖPFF, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3769.

²⁾ Zie bijv. BÖSEKEN, Rec. trav. chim. **24**, 15; **27**, 10. V. MEYER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 846, 1413. V. MEYER en PAVIA, Ibid. **29**, 2564. BAUM en V. MEYER, Ibid. **28**, 32.2. ELBS, Synth. Darstell.-meth. Kohlenst. Verb. II, 161.

³⁾ Een merkwaardig voorbeeld hiervan is de werking van phtaalzuuranhydride op biphenyl en derivaten; zie SCHOLL, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 1097.

wij er niet aan toevoegen, waarmede wij het benzolderivaat willen condenseeren. Nemen wij als voorbeeld het toluol. In het algemeen oefent de CH_3 -groep, ingevoerd in het benzol, geen belemmerenden invloed uit op de condensatie onder invloed van AlCl_3 , bevordert deze wellicht; de CH_3 krijgt dus een plaats boven in de lijst. Laat men evenwel het o-nitrobenzylchloride inwerken zoowel op benzol als op toluol, dan blijkt, dat op het benzol de werking gemakkelijk plaats grijpt, op het toluol daarentegen uitblijft.¹⁾ In het lijstje, geldig voor het o-nitrobenzylchloride, krijgt de CH_3 dus niet een plaats bovenaan, maar onderaan. Wij zullen ieder geval afzonderlijk moeten beschouwen; en waar wij toch eenige algemeenheden zullen aangeven, daar moeten wij wel bedenken, dat deze slechts betrekkelijke geldigheid bezitten. Zoo bemoeilijken in het algemeen halogeen-atomen in de benzolkern de inwerking van zuurchloriden, zoodat gewoonlijk hogere t° . of zonlicht aangewend moet worden. Bij de monohalogenbenzolen is deze belemmerende invloed reeds duidelijk merkbaar. Deze invloed neemt toe, wanneer meerdere halogeen-atomen ingevoerd zijn; de grootte van dien invloed is afhankelijk van hun onderlingen stand. Twee broomatomen in o- of m-stand bemoeilijken het intreden van een benzoylgroep, zoodat dit alleen bij hogere t° . plaats vindt; twee broomatomen in p-stand *beletten*²⁾ dit.³⁾

Ook op 1.3.5.tribroom- en trichloorbenzol werkt benzoylchloride alleen bij hogere t° . in. Moeten wij in dit geval ook soms aan een sterischen invloed denken? Waarschijnlijk niet. Wij zullen hier wel degelijk met den invloed der *halogeen*atomen, en niet met den invloed der *ortho*-standige atomen te doen hebben. Dit volgt in de eerste plaats uit de overweging, dat de werking op het 1.3.5. *trimethyl*-benzol zeer gemakkelijk plaats vindt; en ook het verloop van de werking van benzoylchloride op 1.3.dibroombenzol wijst in dezelfde richting. Daarbij ontstaat toch naast het 2.4.dibroombenzophenon als bijprodukt het 2.6.dibroomderivaat,⁴⁾ waar dus de benzoylgroep, hoewel een niet-diorthogesubstitueerde plaats vrij is, toch gedeeltelijk een di-orthogesubstitueerde H vervangt.⁵⁾

1) ULLMANN en BLEIER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 4273.

2) Vergelijk MONTAGNE, Rec. trav. chim. 25, 388

3) Dit wil niet zeggen, dat het p.dibroombenzol niet geschikt zou zijn voor een Friedel-Crafts' synthese; dit hangt af van den aard van het chloride: CCl_4 bijv. werkt er wel op in. (BÖESEKEN, Rec. trav. chim. 27, 12).

4) MONTAGNE en MOLL VAN CHARANTE, Rec. trav. chim. 31, 332.

5) Sterische invloeden schijnen bij de Friedel-Crafts' synthese geen rol te spelen; 2.6.dibroombenzoylchloride bijv. werkt zeer gemakkelijk in op benzol (MONTAGNE en MOLL VAN CHARANTE, Rec. trav. chim. 31, 337); en

Een nitrogroep is van zeer grooten invloed. Op nitrobenzol werkt een zuurchloride niet in. (Het wordt daarom in sommige gevallen als oplosmiddel bij een Friedel-Crafts' synthese gebruikt.¹⁾ Evenmin heeft inwerking plaats op α -nitronaphtaline.²⁾

Wanneer een zuurradicaal of koolwaterstofrest in een gesubstitueerd benzol intreedt, dan heeft de aanwezige groep niet alleen invloed op de min of meerdere gemakkelijheid, maar ook op de plaats van intrede; de nieuwe groep treedt in op een bepaalde plaats ten opzichte van de aanwezige groep. Zoo ontstaat uit toluol en benzoylchloride in hoofdzaak 4-methyl-benzophenon; in kleine hoeveelheid het 2-methylbenzophenon. Niet alle zuurchloriden evenwel schijnen zich ten opzichte van toluol op dezelfde wijze te gedragen; volgens STENBERG³⁾ ten minste ontstaat bij inwerking van acetylchloride op toluol uitsluitend 4-methyl-acetophenon. De aard van het zuurchloride schijnt dus van grooten invloed te zijn. Bovendien heeft soms de to grooten invloed op de plaats van intrede: zoo ontstaat uit naphtaline en benzoylchloride een mengsel van α - en β -naphtylphenylketon; de verhouding, waarin deze beide isomeeren ontstaan, is sterk afhankelijk van de to van inwerking.

Bij halogeenbenzolen treden zuurradicalen in hoofdzaak in op de paraplaats ten opzichte van het halogeen; vroeger meende men, dat deze uitsluitend in parastand intraden en verklaarde zoo, dat acetylchloride niet op p -broomtoluol inwerkte⁴⁾; later⁵⁾ is evenwel voor het benzoylchloride en derivaten gebleken, dat naast de para-verbinding ook voor een klein gedeelte de ortho-verbinding ontstaat.⁶⁾

Niet alleen de groepen in de benzolkern oefenen een invloed uit

2.4.6. trimethyl-benzoylchloride werkt zeer gemakkelijk in op 1.3.5. trimethylbenzol (WEILER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1910).

1) Ook andere stoffen kunnen soms als oplosmiddel dienst doen; dit geldt niet alleen voor stoffen, die voor een $AlCl_3$ -synthese ongeschikt zijn (bijv. CS_2 , petr. aeth.) maar ook bijv. voor benzol, (dat toch in andere gevallen zeer gemakkelijk een $AlCl_3$ -synthese ondergaat). Wordt bijv. een mengsel van phtaalzuuranhydride, benzol, en naphtaline met $AlCl_3$ behandeld, dan reageert zoo goed als uitsluitend het naphtaline; het benzol werkt alleen als oplosmiddel (HELLER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 665; FRIEDLÄNDER, Fortsch. Theerfarbenfabr. **9**, 669). Zie voor verdere voorbeelden: HALLA, Monatsh. f. Chem. **32**, 637; RUHEMANN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 2189.

2) De invloed der nitrogroep kan weer opgeheven worden door invoering van andere groepen: op o-nitroanisol en o-nitrophenetol werkt acetylchloride weer in. STOCKHAUSEN en GATTERMANN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3523.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **70**, 534.

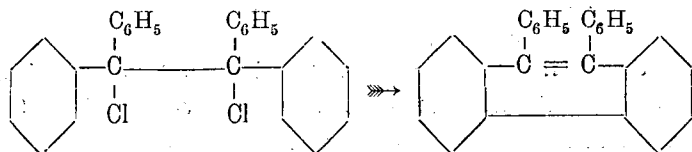
4) SCHÖPFER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3769.

5) MONTAGNE, Rec. trav. chim. **25**, 384; **27**, 339; **29**, 157; MONTAGNE en KOOPAL, Ibid. **29**, 138; MONTAGNE en MOLL VAN CHARANTE, Ibid. **31**, 332.

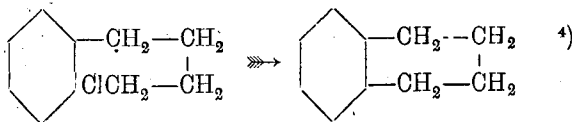
6) Voor het intreden van alkylgroepen: zie o. a. HOLLEMAN, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern.

op de min of meerdere gemakkelijke van inwerking van een chloride, — ook de aard van het chloride (dus van de groepen, die in het chloride voorkomen) is van grooten invloed. Zoo werkt 3. broombenzoylchloride minder heftig in op benzol, dan 2. broombenzoylchloride.¹⁾ De invloed kan nog verder gaan, en maken, dat in het geheel geen inwerking plaats vindt, terwijl dan natuurlijk tevens gewicht in de schaal legt, of, en zoo ja, welke atomen of groepen er in de benzolkern voorkomen. Zoo reageeren van CCl_4 , wanneer het op benzol inwerkt, *drie* chlooratomen: er ontstaat $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$; werkt CCl_4 echter in op chloorbenzol, dan reageeren onder dezelfde omstandigheden slechts *twee* chlooratomen (onder vorming van $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{CCl}_2$).

In het $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ reageert dus het Cl-atoom niet met benzol onder invloed van AlCl_3 ;²⁾ wellicht moet dit op sterische invloeden teruggebracht worden. Om dezelfde reden wellicht reageert het sym. tetraphenyl-dichloor-aethaan niet met benzol en AlCl_3 onder vorming van hexaphenylaethaan; wel heeft er een reactie plaats, maar deze verloopt geheel anders; het benzol doet niet mede aan de reactie, maar er heeft een in intramoleculaire HCl-afsplitsing plaats:³⁾

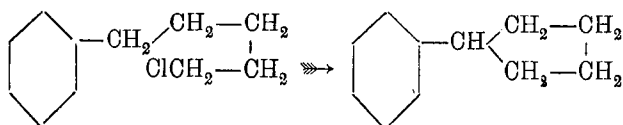


Een intramoleculaire HCl-afsplitsing komt meer voor, bijv.:



Een enkele maal heeft de HCl-afsplitsing niet met een H van de kern, maar met een H van de aliphatische rest plaats: uit phenylamylchloride ontstaat phenyl-pentamethyleen:⁴⁾

- 1) KOOPAL, Diss. Leiden 1911, p. 85.
- 2) BÖSEKEN, Rec. trav. chim. **24**, 7. Voor verdere voorbeelden: zie BRAUN, DEUTSCH en KOSCIELSKI, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 1512.
- 3) SCHMIDLIN en ESCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 1154.
- 4) BRAUN, DEUTSCH en KOSCIELSKI, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 1511; BRAUN en DEUTSCH, Ibid. **45**, 1267; PFAEHLER, Ibid. **46**, 1700; BRAUN, GRABOWSKI en KIRSCHBAUM, Ibid. **46**, 1266; LEUCKS en RADULESCU, Ibid. **45**, 191; BRAUN en DEUTSCH, Ibid. **45**, 2171.
- 5) Soms verloopt de HCl-afsplitsing in een andere richting: MANNICH en KUPHAL, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 314.



Zuurchloriden zijn in 't algemeen geschikter voor een Friedel-Crafts' synthese dan halogeenalkylen; toch kan ook hierin de $-\text{COCl}$ aan een zoodanige groep gebonden zijn, dat het zuurchloride ongeschikt wordt voor deze synthese. Zoo reageert o. nitrobenzoylchloride met benzol en AlCl_3 niet onder vorming van o. nitrobenzophenon, maar verharst.¹⁾ Misschien moeten wij dit echter zoo opvatten: niet, dat het o. nitrobenzoylchloride niet op benzol inwerken kan, maar dat het, voordat het hiertoe de gelegenheid heeft, reeds ontleed is.²⁾ Wellicht is onder anders gekozen omstandigheden toch nog een synthese te bewerkstelligen. Het al of niet slagen toch van een Friedel-Crafts' synthese hangt soms van, niet altijd bekende, kleinigheden af; verandering van omstandigheden deed soms een reactie gelukken, waar vorige onderzoekers deze, als niet tot het doel leidende, verlaten hadden. Zoo vermelden WILLGERODT en BOGEL,³⁾ dat bij de behandeling van een mengsel van joodbenzol en benzoylchloride met AlCl_3 een zoo sterke verharsing optreedt, dat zij van de bereiding van het 4. joodbenzophenon volgens deze methode moesten afzien. Later is het evenwel KOOPAL⁴⁾ gelukt, door de reactie in het felle zonlicht te doen plaats vinden, het 4. joodbenzophenon in zeer goede opbrengst te verkrijgen.

Dit afhangen van omstandigheden maakt, dat dezelfde synthese in handen van verschillende onderzoekers soms zeer van elkander afwijkende resultaten geeft. Zoo ontstaat het 4. joodbenzophenon uit 4. joodbenzoylchloride en benzol, volgens HOFFMANN in goede opbrengst, terwijl WILLGEROTH en BOGEL³⁾ het in zoo slechte opbrengst verkregen, dat zij dezen weg voor de bereiding verlaten hebben. Door KOOPAL⁴⁾ werd daarentegen langs denzelfden weg een zeer goede opbrengst verkregen (92%).

Blijkt reeds uit deze voorbeelden, dat soms onbekende omstandigheden een belangrijke rol bij de Friedel-Crafts' synthese moeten spelen, — nog duidelijker blijkt dit uit het feit, dat door *denzelfden* onderzoeker soms *eenzelfde* proef met zeer verschillend resultaat herhaald wordt. GOMBERG¹⁾ wilde het trichloortriphenylchloromethaan

1) GEIGY en KOENIGS, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2400.

2) o. Nitrobenzylchloride reageert normaal.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 3452.

4) Dissertatie, Leiden, 1911, p. 87.

uit chloorbenzol en CCl_4 bereiden. Bij de eerste proef verkreeg hij een opbrengst van 50–60% van dit produkt. Toen hij de proef herhaalde verkreeg hij niets; ook de derde, vierde, vijfde proef leverden geen spoor van het verlangde produkt op. Na vele proefnemingen heeft hij het eindelijk weer verkregen, maar steeds in kleiner opbrengst; de opbrengst der eerste proef heeft hij nooit meer bereikt.²⁾

Uit deze voorbeelden volgt wel, hoe onzeker een voorspelling over het al of niet gelukken van een Friedel-Crafts' synthese wezen moet. Wanneer wij bijv. bedenken, dat het naphthaline zeer geschikt is voor zoo'n synthese, en dat ditzelfde geldt voor benzolsulfonchloride, dan zou men zeker wel geneigd zijn te voorspellen, dat het mogelijk zal zijn door werking van deze beide op elkaar het phenylnaphtylsulfon te verkrijgen. De ondervinding leert nu evenwel, dat dit niet het geval is; het phenylnaphtylsulfon is langs dezen weg niet te verkrijgen. Het ligt evenwel voor de hand te veronderstellen, dat ook deze reactie te verwezenlijken zal zijn, als wij de omstandigheden, die op een Fr. Cr. synthese van invloed zijn, beter zullen kennen. Want de goede gang van deze synthese hangt van tal van omstandigheden af. Wij hebben reeds gezien, dat het licht van grooten invloed is. Ditzelfde geldt ook voor de temperatuur. Soms is verhooging van t° . aangebracht; soms ook gaat de reactie alleen goed bij lage t° . Zoo vond SENKOWSKI³⁾ dat de condensatie van isobutylchloride en benzol alleen goed verliep bij lage t° ; bij een t° . van 25° – 30° ontstaat geen spoor van het condensatieprodukt, maar butyleen en ondefinieerbare produkten.

Schaadt het ontstane HCl , dan moet men in vacuo werken.⁴⁾

Ook de aard⁵⁾ van het aluminiumchloride is van groot belang; de grootere of geringere werkzaamheid kan afhangen van de wijze van bereiding:⁶⁾ ook laat men het wel ontstaan in de reactievloeistof uit $\text{Al} + \text{HCl}$, of uit $\text{Al} + \text{HgCl}_2$.⁷⁾

Onder de algemeene voorschriften, voor een Fr. Cr.' synthese gegeven, behoort ook deze, dat alle vocht zooveel mogelijk uitgesloten moet worden, daar anders het AlCl_3 gedeeltelijk ontleed wordt. Niet altijd evenwel bereikt men de beste resultaten door een aluminium-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 1635.

2) Een enkele keer is het gelukt de oorzaak van een mislukking te vinden: zie MONTAGNE, Chem. Weekbl. 1910, 552.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2413.

4) STOERMER en FINCKE, Ibid. 42, 3118; VERLEY, Bull. soc. chim. 1897, 908.

5) V. MEYER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 846.

6) GATTERMANN, Ibid. 25, 3521; GOMBERG, Ibid. 33, 3146.

7) RADZIEWANOWSKI, Ibid. 28, 1135; SIEGERS, Diss. Delft, 1912, p. 96.

chloride te gebruiken, dat zoo zuiver mogelijk is, een aluminiumchloride dus, dat zooveel mogelijk aan de formule AlCl_3 voldoet. In sommige gevallen¹⁾ heeft men veel betere resultaten verkregen door een aluminiumchloride te nemen, dat door liggen aan de lucht gedeeltelijk ontleed was. Vooral voor halogeenalkylen heeft dit toepassing gevonden; voor zuurchloriden is mij maar één geval bekend.²⁾

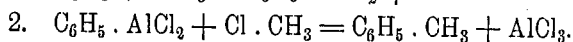
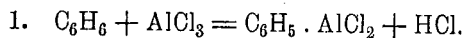
Daar het aluminiumchloride, afhangende van den vorm en van de vochtigheid van de lucht, niet altijd voor eenzelfde bedrag ontleed wordt, en men dus nooit zekerheid heeft, wat men gebruikt, raadt SCHOLL³⁾ aan, het AlCl_3 met wisselende hoeveelheden gekristalliseerd aluminiumchloride ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) te mengen.⁴⁾

Uit het medegedeelde blijkt wel, hoe bij de uitvoering dezer synthese tal van factoren veranderd kunnen worden; een algemeen geldig voorschrift is niet te geven.⁵⁾ Iedere nieuwe synthese moet als een nieuw probleem behandeld worden, voor ieder geval de beste voorwaarden gezocht.

Welke is nu de rol, die het AlCl_3 speelt bij deze synthese? Vormt het met de uitgangsstoffen tusschenprodukten, waaruit dan de koolwaterstoffen of ketonen ontstaan, of doet het chemisch niet mede aan de reactie, en moet het dus beschouwd worden als een katalysator?

Reeds van de ontdekking af heeft men de synthese zoo trachten voor te stellen, dat het AlCl_3 tusschenprodukten vormde, die de reactie bewerkten.

FRIEDEL en CRAFTS⁶⁾ zelf hebben de reactie zoo voorgesteld:



De aanname van dit tusschenprodukt, waarvan het bestaan nooit is aangetoond, heeft weinig bijval gevonden.⁷⁾

¹⁾ ANSCHÜTZ, Lieb. Ann. **235**, 303; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1961; BILTZ, Ibid. **26**, 1960.

²⁾ STOERMER en FINCKE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 3118. — Zuurchloriden kunnen door half ontleed aluminiumchloride een ontleding ondergaan; bij een proef, waarbij ik in CS_2 -opl. p. chloorbenzoylchloride en een oud aluminiumchloride bij elkaar bracht, had een sterke HCl -ontw. plaats.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3494.

⁴⁾ Soms gelukt een reactie wel met AlBr_3 , niet met AlCl_3 , bijv. de vorming van benzaldehyde uit benzol volgens GATTERMANN (zie litt. p. 308). Ook de vervanging van AlCl_3 door FeCl_3 doet de opbrengst soms vermeerderen: zie bijv. LEUCHS en WUTKE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 2422.

⁵⁾ Uitgebreide voorschriften en voorbeelden zijn o.a. te vinden in: ELBS, synth. Darstell. methoden Kohlenst. verb.; LASSAR-COHN, Arbeitsmethoden.

⁶⁾ Ann. chim. phys. [6] **14**, 458.

⁷⁾ Het triphenylaluminium, door HILPERT en GRÜTTNER bereid, kan geen tusschenprodukt bij de Friedel-Crafts' synthese zijn. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 2882.

Meer op den voorgrond getreden zijn een tijdlang moleculaire verbindingen van AlCl_3 en benzolkoolwaterstoffen, die GUSTAVSON gemeend heeft te moeten aannemen, en die een rol zouden spelen bij de synthese. Door andere onderzoekers wordt evenwel het bestaan van deze verbindingen ontkend of betwijfeld. Ik moet hiervoor verwijzen naar de litteratuur.¹⁾

STEELE²⁾ wil niet dubbelverbindingen van AlCl_3 met koolwaterstoffen, maar met alkylchloriden aannemen. Hij heeft deze verbindingen evenwel niet afgezonderd en hun bestaan niet bewezen.³⁾

SCHMIDLIN⁴⁾ heeft de derde mogelijkheid overwogen, nl. dubbelverbindingen van halogeenalkylen met benzolkoolwaterstoffen; zijn onderzoekingen leverden evenwel een negatief resultaat op. (Deze verbindingen, indien ze bestonden, zouden evenwel toch niet de rol, die het AlCl_3 speelt, kunnen verklaren.)

Bij de synthese van koolwaterstoffen is dus het bestaan van binaire verbindingen op zijn minst twijfelachtig; bij de synthese van ketonen uit zuurchloriden en benzolen evenwel zijn dubbelverbindingen van AlCl_3 met zekerheid geconstateerd. PERRIER⁵⁾ heeft het eerst dubbelverbindingen van aluminiumchloride en zuurchloriden gevonden; BÖESEKEN⁶⁾ heeft deze reactie later vervolgd.

Waar bij de ketonsynthese dus wel dubbelverbindingen met het AlCl_3 gevonden zijn, daar doet zich de vraag voor: spelen deze de rol van tusschenproduct, of is hun vorming alleen een bijkomstigheid, die met de Fr.-Cr.s' synthese als zoodanig niets te maken heeft?

Toen men deze additieprodukten gevonden had, kwam men er als van zelf toe, hoewel één bewijs daarvoor niet geleverd werd, ze te beschouwen als tusschenprodukten; toch maakt deze aanname de reactie volstrekt niet duidelijker. Bovendien zijn er eenige feiten, die deze tusschenprodukten-theorie niet aannemelijker maken.

Zoo vormt POCl_3 met AlCl_3 een additieprodukt; op benzol werkt het evenwel in 't geheel niet in⁷⁾. Daarentegen verbindt het AlCl_3

1) Zie o. a.: GUSTAVSON, Journ. f. prakt. Chem. [2], 34, 161; 68, 209; 72, 57; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, R. 767. FRIEDEL en CRAFTS, Ann. chim. phys. [6], 14, 466. HELLER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 666. MENSCHUTKIN, Chem. Zentr. bl. 1900, I, 164. PRINS, Diss. Delft, 1912; OLIVIER, Diss. Delft, 1913. HOLLEMAN, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, p. 12. LASSAR-COHN, Arbeitsmeth. f. org. ch. Lab. IV Aufl., p. 636.

2) Journ. Chem. Soc. 83, 1470.

3) p-Nitrobenzylchloride vormt met AlCl_3 een verbinding. BÖESEKEN, Rec. trav. chim. 23, 104.

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 904.

5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 815.

6) Zie Rec. trav. chim. 23, 104; verg. KRONBERG, Journ. f. prakt. Chem. [2], 61, 494.

7) Nitrobenzol, waarop, zooals wij gezien hebben, zuurchloriden niet inwerken, vormt een additieprodukt met AlCl_3 .

zich niet of nauwlijks met CCl_4 , HCCl_3 , S_2Cl_2 ; en toch zijn de chlooratomen in deze verbindingen (gedeeltelijk) zeer gemakkelijk door phenylgroepen vervangbaar. Deze feiten doen ons betwijfelen, of de vorming van dergelijke additieproducten wel noodzakelijk is voor het tot stand komen voor deze reactie, of ze zelfs zou bevorderen; en wij hellen over tot de meening, dat de rol van het AlCl_3 die van een katalysator zal zijn. Een vergelijking met andere katalysatoren wijst volgens BÖESEKEN ¹⁾ in dezelfde richting; het platina, een der krachtigste katalysatoren, is juist daardoor gekenmerkt, dat het niet of uiterst moeilijk met reageerende molekulen verbindingen aangaat. Dat het niet de dubbelverbinding is, die de reactiesnelheid veroorzaakt, maar het vrije AlCl_3 blijkt volgens BÖESEKEN ²⁾ nog uit het volgende: p. broombenzolsulfochloride vormt met AlCl_3 een dubbelverbinding; werkt hierop benzol, dan vormt zich de dubbelverbinding van AlCl_3 en p. broomdiphenylsulfon. Werd nu een overmaat van p. broombenzolsulfochloride toegevoegd (waardoor de dissociatie van het $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$, en dus de hoeveelheid vrij AlCl_3 verminderd wordt), dan verloopt de reactie slechter.

Alle, tot nog toe besproken feiten en beschouwingen wijzen dus in dezelfde richting: de tusschenprodukt-theorie te verlaten, en dus een katalyse aan te nemen.

Schijnbaar in strijd met deze opvatting is het feit, dat in tal van gevallen een kleine hoeveelheid AlCl_3 niet voldoende is, de reactie te laten afloopen ³⁾, wat toch, als het AlCl_3 als katalysator werkt, het geval zou moeten zijn; door sommigen worden dan ook scherp twee gevallen onderscheiden: 1^a. waarin een kleine hoeveelheid AlCl_3 voldoende is: katalyse; en 2^a. waarin een grootere hoeveelheid noodig is: geen katalyse. Zoo zegt SCHMIDLIN ⁴⁾: „Es ist absolut unmöglich, alle als Fr.-Cr.'sche bezeichneten Reactionen mit einer einzigen Theorie zu erklären, da die Wirkungsweise des AlCl_3 eine total verschiedene sein kann, je nachdem das AlCl_3 als *Katalysator wirkt oder nicht*.

„Völlige Klarheit besitzen wir nur über eine Gruppe derartiger Reaktionen. Säurechloride z. B. Benzoylchlorid liefern krystallisierte Molekülverbindungen vom Typen $\text{R} \cdot \text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$. Diese Verbindungen

1) Versl. Kon. Akad. Wetensch. 1907, 603; Rec. trav. chim. 29, 85.

2) Chem Weekbl. 1911, 574. Zie OLIVIER, Diss., Delft, 1913.

3) In tal van gevallen zijn zelfs gelijke mol. hoeveelheden AlCl_3 en chloride noodig; zie BÖESEKEN, Rec. trav. chim. 24, 6; STEELE, Journ. Chem. Soc. 83, 1487.

4) SCHMIDLIN en LANG, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 902.

reageren in tweede Phase met Benzol, en es ontstaat dan eene stabiele Molek  lverbinding van *Aluminiumchlorid met Benzophenon*, die dat Aluminiumchlorid in niet meer gen  gend reaktionsf  bigem Zustand enth  lt. Das Aluminiumchlorid werkt also hier niet als Katalysator, sondern in molekularen Mengen.

„Es bleibt eine Gruppe von Aluminiumchlorid-Synthesen   brig, wo das *Aluminiumchlorid als Katalysator* beliebige Mengen Halogenalkyl und Benzol zu kondensieren vermag, also katalytisch wirkt.”¹⁾

Voor SCHMIDLIN is dus het criterium voor de aanname van AlCl_3 als katalysator hierin gelegen dat het AlCl_3 elke verlangde hoeveelheid der te condenseeren stoffen kan laten reageeren. Bij deze definitie is al terstond een moeilijkheid hierin gelegen, dat de beide gevallen: 1^o. waarin het AlCl_3 in moleculaire hoeveelheid werkt; en 2^o. waarin het onbegrensde hoeveelheden condenseeren kan, grensgevallen zijn, waar tusschen een geheele reeks van gevallen ligt, waarin een grootere of geringere hoeveelheid AlCl_3 noodig is voor het ten einde voeren der reactie.

Veel bruikbaar getallen-materiaal levert de litteratuur niet op. Maar uit een onderzoek van STEELE²⁾ is gebleken, dat, als bij elkaar gebracht werden 1 mol. AlCl_3 en 50 mol. benzylchloride in een groote overmaat toluol, de reactie tot stilstand kwam, als 25 mol. benzylchloride omgezet waren. Wij mogen nu wel veronderstellen, dat in de meeste, zoo niet in alle gevallen, de hoeveelheden, die door eenzelfde hoeveelheid AlCl_3 gecondenseerd kunnen worden³⁾, begrensd zullen zijn, zoodat een zuiver katalytische reactie, volgens de definitie van SCHMIDLIN, tot de hooge uitzonderingen zou behooren, zoo ze al voorkomt.

SZELINSKI⁴⁾ staat op een geheel ander standpunt dan SCHMIDLIN, waar hij zegt: „Das Aluminiumchlorid wirkt als Katalysator proportional seiner Konzentration. Diese nimmt ab, wenn das Aluminiumchlorid von den Reaktionsprodukten gebunden wird, woraus sich die Notwendigkeit, grosse Katalysatormengen anzuwenden, ergibt.”

B  ESEKEN⁵⁾ is een ijverig voorvechter voor de opvatting, bij *alle* Fr.-Cr.' syntheses de werking van het AlCl_3 als een katalytische te beschouwen; en het komt mij voor, dat deze opvatting de juiste is.

1) HELLER (Ibid. 41, 3627) huldigt een dergelijke opvatting.

2) Journ. Chem. Soc. 83, 1487.

3) Deze hoeveelheden zullen vermoedelijk in sterke mate van de toefhangingen. ⁴⁾ WEYL, Methoden, II, 298.

5) Zie o.a. Versl. Kon. Akad. Wetensch. 1907, 603; Rec. trav. chim. 29, 85; 30, 148, 381. PRINS, Diss., Delft, 1912, p. 13.

Alle gevallen van Fr.-Cr. syntheses zijn van uit hetzelfde oogpunt te beschouwen. Wat toch is het geval? Wanneer een geringe hoeveelheid AlCl_3 voldoende blijkt, dan hebben wij steeds een van die gevallen, waarin geen molekuulverbinding van het AlCl_3 geconstateerd is. Is evenwel een grotere hoeveelheid nodig, dan is steeds het AlCl_3 geheel of gedeeltelijk als moleculaire verbinding aanwezig.

Is nu evenwel de werking van het AlCl_3 een katalytische, dan werkt dus alleen het vrije AlCl_3 , niet het gebondene. Is dus het AlCl_3 aan een der produkten stevig genoeg gebonden, dan is *geen* katalysator aanwezig, en de werking heeft *niet* plaats ¹⁾. De vorming van een additieprodukt met een der uitgangsmaterialen is dus in zooverre nadeelig voor het tot stand komen van de reactie, dat het een groter of kleiner gedeelte van den katalysator inaktief maakt. Het spreekt van zelf ²⁾, dat de katalysator des te krachtiger werken zal, naarmate het additieprodukt labieler is. Men moet aannemen, dat tijdens de reactie het additieprodukt gedeeltelijk gedissocieerd is, zoodat de vrije molekulen van den katalysator hun versnellende werking kunnen uitoefenen. *Voordeelig* is de vorming van een additieprodukt daardoor, dat de reactie in één phase kan plaats vinden ³⁾. Maar bovendien is het een aanwijzing, dat de katalysator op een der moleculen een bijzonderen invloed kan uitoefenen. De neiging tot vorming van een verbinding, moet aanwezig zijn; de reactie verloopt evenwel eerst snel, wanneer de omstandigheden zoo zijn, dat die verbinding zich juist niet vormen kan.

De mogelijkheid bestaat nog, dat (in tal van gevallen) de drie componenten (AlCl_3 , halogeenverbinding en benzolkoolwaterstof) ternaire moleculaire verbindingen vormen; en er schijnen inderdaad voor het bestaan van die verbindingen aanwijzingen aanwezig te zijn ⁴⁾.

Ten slotte zij nog opgemerkt, dat de Friedel-Crafts' reactie vermoedelijk een monomoleculaire is ⁵⁾.

Leiden, December 1913.

¹⁾ BÖSEKEN spreekt in dit geval van een vergiftiging van den katalysator, evenals platina vergiftigd wordt door arsenicum.

²⁾ BÖSEKEN, Versl. Kon. Akad. Wetensch. 1907, 603.

³⁾ Voordeelig kan de vorming van een additieprodukt ook zijn, door dat tijdens de synthese altijd slechts een klein gedeelte van den katalysator in vrijen toestand aanwezig is, en dus de destructieve werking op het uitgangsprodukt of op de gevormde verbinding veel minder wordt. De ondervinding leert dan ook, dat de opbrengst soms verbeterd wordt, als men eerst de verbinding van AlCl_3 met het zuurchloride zich laat vormen, en daarna de benzolkoolwaterstof toevoegt.

⁴⁾ Zie SCHMIDLIN en LANG, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 904.

⁵⁾ Zie OLIVIER, Diss., Delft, 1913.

VRIESPUNTSBEPALING VAN MELK

DOOR

L. TH. REICHER.

In het kort worden hieronder het apparaat, dat voor de vriespuntsbepaling van melk aan den Gemeentelijken Gezondheidsdienst alhier in gebruik is, en de wijze van werken beschreven en de tot nu toe verkregen uitkomsten medegedeeld.

Het toestel is het vriespuntsapparaat van BECKMANN; de buis, die de te onderzoeken melk (50 cc.) bevat, is van een zijbuis voorzien. Als koudmakend mengsel dient een mengsel van fijn geschaafd ijs ¹⁾, verzadigde kalisalpeteroplossing en vaste salpeter. Een dergelijk mengsel blijft, indien het buitenvat b.v. door houtwol van de omgeving is geïsoleerd, uren lang op een volkomen constante temperatuur van $-2^{\circ}.8$ C.

De thermometer, die voor de vriespuntsbepaling wordt gebruikt, is voorzien van een reservoir; herhaaldelijk is deze thermometer gecontroleerd met behulp van verschillende oplossingen, meer in 't bijzonder bij die plaats van de verdeeling, waar de aflezing meestal geschiedt. Het nulpunt werd herhaaldelijk vastgesteld met behulp van met bijzondere zorg gedestilleerd water. De te onderzoeken melk wordt $\pm 1^{\circ}$ C. onderkoeld door de buis, waarin zij bevat is, in het koudmakend mengsel te brengen en, zoodra onder voortdurend roeren de gewenschte daling bereikt is, overgebracht in den luchtmantel. Hierna wordt geënt door de zijbuis met volgens Dr. DEKHUYZEN verkregen rijp en vervolgens geroerd met behulp van den reeds vroeger ²⁾ beschreven en afgebeelden automatischen roerder. Van tijd tot tijd wordt de thermometer geklopt en ten slotte het eindpunt afgelezen.

Een tweede bepaling geschiedt op dezelfde wijze na volledig opsmelten van de bevroren melk.

Zelden verschillen de langs dezen weg verkregen cijfers voor het vriespunt bij achtereenvolgende bepalingen onderling meer dan een

¹⁾ Een zeer practisch toestel om ijs in dezen vorm te brengen is verkrijgbaar onder den naam „Eisschabe-Maschine No. 474" bij het Alexanderwerk, A. von der NAHMER A. G. te Remscheid, voor den prijs van 25 Mk.

²⁾ Chem. Weekbl. 8, 1085 (1910).

paar duizendsten graden; meestal zijn zij identisch. Ook is mij herhaaldelijk gebleken, dat een intelligent werker snel de noodige handigheid verkrijgt, om met dit toestel nauwkeurige bepalingen te doen.

Sedert 1909 zijn op de hierboven beschreven wijze, behalve tal van bepalingen in handelsmelk, 467 vriespuntsbepalingen verricht van onvervalschte, n.l. onder contrôle van een ambtenaar van den Dienst verkregen melkmonsters (onontroomd).

Deze monsters waren mengmelk van 18 -- 30 koeien, staande onder veterinaire toezicht van den Directeur van het Abattoir en afkomstig van twee boerderijen in den omtrek van Amsterdam.

Hierbij werd gevonden een depressie van:

-0°.541 tot en met	-0°.549	26 maal =	5.5 %
-0°.550 " " "	-0°.559	130 " =	28 "
" -0°.560 " " "	-0°.569	188 " =	40 "
-0°.570 " " "	-0°.579	111 " =	24 "
-0°.580 " " "	-0°.598	12 " =	2.5 "

Uit bovenstaande cijfers volgt dat 92 % der gevonden waarden liggen tusschen -0°.550 en -0°.580. Zooals blijkt werd nimmer een kleiner depressie dan -0°.541 aangetroffen.

Bij proeven, indertijd (zie Verslag van den Gemeentelijken Gezondheidsdienst te Amsterdam over 1909 blz. 37 e. v.) door mij genomen met melk, die met bekende hoeveelheden water verdund was, bleken de uitkomsten der vriespuntsbepaling zich zeer goed aan te sluiten aan de formule, welke in den Codex Alimentarius voor het berekenen van het percentgehalte aan toegevoegd water wordt opgegeven.

Amsterdam, 19 Maart 1914.

Boekaankondigingen.

Bulletin de la Fédération internationale pharmaceutique No. 2, publié sous la direction du Bureau. La Haye, 1913.

Dit tweede Bulletin geeft, evenals zijn voorganger, een duidelijk beeld van de werkzaamheid en de toekomstige beteekenis van dezen internationalen bond van pharmaceutische vereenigingen en bevat uitvoerige verslagen van de stichtingsvergaderingen, welke den 25sten en 26sten September 1912 te 's Gravenhage zijn gehouden en van de tweede bijeenkomst, welke den 23sten September 1913 te Gent plaats vond. Een overzicht der financiën, een artikel over „la Fédération internationale pharmaceutique, son but, ses aspirations” van de hand van den algemeenen secretaris en een over „l'Unification des pharmacopées” van Dr. H. SCHAMELHOUT sluiten zich daarbij aan.

Men vindt in het Bulletin tevens een opgave van de pharmaceutische vereenigingen, welke zich bij dezen bond hebben aangesloten en waardoor de volgende landen vertegenwoordigd worden: Duitschland, Oostenrijk, België, Denemarken, Frankrijk, Engeland, Hongarije, Italië, Noorwegen, Nederland, Rumenië, Rusland, Zweden en Zwitserland.

Vervolgens wordt genoemd een drietal internationale comite's n.l.: Een commissie belast met 't bestudeeren van de middelen om de gewenschte eenheid te brengen in de pharmaceutische opleiding in de verschillende landen (Nederland heeft daarin geen vertegenwoordiger); een commissie belast met het ontwerpen van een internationaal secretariaat der pharmacopeeën (Nederland is daarin vertegenwoordigd door Prof. VAN ITALLIE); en een internationaal pharmaceutisch persbureau (waarvan de Heer HOFMAN te 's Gravenhage lid is).

Voeg hier nu aan toe een overzicht vermeldende — zooveel mogelijk met opgave der redactie — de verschillende bestaande en bestaan hebbende pharmacopeeën; een lijst van pharmaceutische tijdschriften, ongeveer 67, welke geregeld aan 't Bureau worden toegezonden en een catalogus der bibliotheek, waarover het Bureau beschikt, dan meenen wij een voldoende overzicht gegeven te hebben van dit verslag.

Voor diegenen, die een brederen blik wenschen te slaan op deze uit zuiver internationalisme geboren stichting, worden verwezen naar het lezenswaardig en boven reeds vermelde artikel des Heeren HOFMAN, den algemeenen secretaris.

Het Bulletin toont aan, dat de eerste schreden tot internationale samenwerking gezet zijn, moge het weldra ook de vruchten daarvan kunnen vermelden.

W. C. DE G.

Die medikamentösen Seifen; ihre Herstellung und Bedeutung unter Berücksichtigung der zwischen Medikament und Seifengrundlage möglichen chemischen Wechselbeziehungen, von Dr. WALTHER SCHRAUTH. Berlin, JULIUS SPRINGER, 1914, 170 pp., M. 6.—, geb. M. 6.60.

Wij vestigen de aandacht van allen, die zich op de bereiding van medicinale zeepen toeleggen of met deze geneeskrachtige producten te maken hebben, op bovengenoemd werk, dat in een betrekkelijk klein bestek een groot aantal wetenswaardige zaken vermeldt. Om hiervan eenig denkbeeld te geven, zij het ons vergund mede te deelen, dat in de vijf hoofdstukken, waarin de schrijver zijn stof heeft verdeeld, achtereenvolgens behandeld worden:

1°. Zeepen als wasch-, desinfectie- en geneesmiddel; waaraan een door Dr. med. C. SIEBERT bewerkst opstel over: „de therapeutische beteekenis der zeepen”, is toegevoegd. 2°. Algemeene technologie der medicinale zeepen. 3°. De medicinale zeepen, waarvan besproken worden: zeepspiritus en spirituszeepen; de onveranderlijkheid der medicamenten in de zeepmassa; teer-, phenol-, formaldehyde-, zuurstof-, zwavel- en kwikzeepen en ten slotte de parfumeering dezer zeepen. 4°. De methoden van onderzoek en van beoordeeling der medicinale zeepen.

De laatste twee hoofdstukken van het boek houden zich bezig met de wettelijke bepalingen op den handel in medicinale zeepen en met de Duitsche patenten.

Het boek is overzichtelijk, voorzien van goede inhoudsopgaven en een register van patent-nummers.

Het komt ons voor, dat het werk van SCHRAUTH, vooral in pharmaceutische kringen, belangstelling zal wekken en dat wij in dit boek ongetwijfeld een aanwinst voor de pharmaceutische literatuur hebben te zien.

W. C. DE G.

HEINRICH RUBENS, Die Entwicklung der Atomistik. Festrede gehalten am Stiftungstage der Kaiser Wilhelms-Akademie für das militär-ärztliche Bildungswesen, 2 Dezember 1912. Berlin 1913, Verlag von AUGUST HIRSCHWALD. Preis 1 Mark.

Deze rede geeft een beknopt overzicht van de verschillende onderzoekingen, die de atoomtheorie steunen en behandelt de ontwikkeling der „klassieke” atoomtheorie onder invloed van de uitkomsten van electronenleer en studie der radioactiviteit. In het bijzonder wordt stilgestaan bij de bepaling der grootheid N van LOSCHMIDT (of AVOGADRO). De meest uiteenlopende onderzoekingen, o.a. verricht op grond van de kinetische gastheorie, de stralingswet van PLANCK en de nieuwere radioactieve methoden, hebben hier tot dezelfde uitkomst geleid.

T. P.—v. D. G.

Das Lebensmittelgewerbe. Ein Handbuch für Nahrungsmittelchemiker, Vertreter von Gewerbe und Handel, Apotheker, Aerzte, Tierärzte, Verwaltungsbeamte und Richter, herausgegeben von Professor Dr. K. VON BUCHKA. Leipzig, 1913, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. — Bd. 1, 5e en 6e Lief. Preis pro Lief. 2 Mk.

Met prijzenswaardige snelheid, een teeken van goede voorbereiding, volgen de afleveringen van „Das Lebensmittelgewerbe” elkander op. De nu verschenen 5e en 6e aflevering behandelen het slot van het artikel „thee”, verder „cacao en chocolade” en „tabak”.

In de hoofdstukken „Fabrikation der Kakaopulver” en „Aufschliessung des Kakaos” wordt ten volle recht gedaan aan de onvermoeide pogingen der firma VAN HOUTEN & ZN., die reeds sedert 1828 twee groote verbeteringen in de cacao-fabrikatie, n.l. het gedeeltelijk ontvetten en het z.g. oplosbaar maken der cacao in toepassing brachten. Eerst hierna kon, zoowel in ons land als elders, deze industrie tot haar grooten bloei geraken, wel is waar niet dan na een verbitterden strijd, o.a. met het Reichsgesundheitsamt gevoerd, die het toevoegen van kaliumcarbonaat voor het oplosbaar maken als schadelijk voor de gezondheid opvatte.

Omtrent den handel en den omzet in cacao en haar producten vindt men tal van belangrijke mededeelingen op statistisch gebied. Zoo zal het wel niet algemeen bekend zijn, dat ons land het leeuwenaandeel heeft in den invoer van buitenlandsch cacaopoeder in Duitschland; in 1909 b.v. waren van de 649700 K.G., in toto in dit land ingevoerd, 639200, derhalve 98%, uit Holland afkomstig!

Een enkele opmerking zouden we ons hier willen veroorloven. In het hoofdstuk „Untersuchung und Beurteilung der Kakaowaren” mist men de beschrijving der methode van de pentosaanbepaling, toch wel een der belangrijkste bijdragen tot het opsporen van een vermenging van het cacao-poeder met gemalen cacaodoppen.

Verder komt het ref. voor, dat de opvatting van den Schrijver, dat men de cacao-preparaten tegenwoordig bijna als een volksvoedsel mag beschouwen, althans: praktisch gesproken, vooral ook in verband met den nog steeds hoogen prijs voor een deugdelijk product, wel eenigszins problematisch mag genoemd worden.

Het artikel „tabak” lijkt ons bijzonder con amore geschreven; blijkbaar is hier een groot vereerder van het edele gewas aan het woord. Na een korte historische inleiding vindt men een goed statistisch overzicht omtrent de productie, den in- en uitvoer, het verbruik en de belasting op de tabak. Duidelijk blijkt hieruit, hoe zeer de rooker in ons land bevoorrecht is boven zijn collega's in de andere staten van Europa. Terwijl toch de inkomsten, die de Staat trekt uit den handel in tabak per jaar en per hoofd in Frankrijk, dat in dit opzicht bovenaan staat, 6.95 Mk. bedraagt, komen wij onder aan in de lijst met 0.05 Mk. In Duitschland is sedert 1906 een tabaksbelasting ingevoerd, die in 1909 ietwat werd opgedreven, zoodat, waar het bovenbedoelde cijfer hier nu 0.81 bedraagt, den Schrijver de verzuchting ontsnapt: „Wir wollen mit allen Tabakliebhabern hoffen, daß wir in absehbarer Zeit von weiteren Preissteigerungen verschont bleiben. Es könnte sonst das Gespenst des Kartoffelkrautes drohend vor unserem Auge emporsteigen. Apage, Satanas!”

Dat dit „Gespenst” niet als fictief moet worden beschouwd, volgt uit de vermakelijke mededeeling van den Schrijver, dat tot vóór eenigen tijd in Duitschland bij „Bundesratsbeschluss” bij tabak o.a. geoorloofd was de toevoeging van gezouten rozenbladeren, weegbree- en altheebladeren, steenklaverbloesems, gedroogde brandnetels en valeriaanwortel en dat ook nog heden, hoewel het in principe verboden is, bij wijze van uitzondering de vermenging met dergelijke surrogaten is toegelaten. Proficiat! L. Th. R.

ARTHUR HARDEN, *La fermentation alcoolique*. Paris, Librairie scientifique A. Hermann et fils, 1913, 163 pp., 8 fig., frs. 5.-

Dit werk is een vertaling van een in 1911 verschenen boek, dat onder den titel van „Alcoholic Fermentation” in de bekende serie der „Monographs on Biochemistry” (uitgegeven door ADERS PLIMMER en HOPKINS) is opgenomen. Ongetwijfeld behoort het vraagstuk der alcoholgisting nog steeds tot de „Questions biologiques actuelles” en is het dus volkomen gerechtvaardigd, dat dit boek deel uitmaakt van de onder deze benaming door A. DASTRE gepubliceerde verzameling van monographiën.

Het is echter ten zeerste te betreuren, dat de bewerking geenszins meer „actueel” te noemen is, daar de vele in de laatste drie jaren op dit gebied verkregen resultaten niet opgenomen zijn en men zich uitsluitend tot een

nagenoeg letterlijke vertaling van de Engelsche uitgave beperkt heeft. Het doet vreemd aan in een recent boek over de alcoholgisting met geen woord melding gemaakt te vinden van de belangrijke onderzoekingen van NEUBERG over de vergisting der ketozuren, vooral nu voor eenigen tijd de vorming van pyrodruivenzuur bij de vergisting der suikers door FERNBACH en SCHOEN is waargenomen.

Hier staat tegenover, dat dit boek een zeer helder geschreven overzicht bevat van de oudere onderzoekingen (tot 1910) in het algemeen en in het bijzonder van de onderzoekingen van HARDEN en YOUNG omtrent de rol, die de fosphaten bij de vergisting der suikers spelen. Het boek kan om deze reden zeer zeker warm aanbevolen worden.

De Hollandsche lezer zal echter waarschijnlijk, boven het hier aangekondigde werkje, de oorspronkelijke d. i. de Engelsche uitgave verkiezen, temeer daar deze zich door een duidelijker lettertype gunstig van de vertaling onderscheidt.

A. J. K.

Ueber die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen von Prof. TAD. ESTREICHER. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Band XX. Stuttgart, FERDINAND ENKE, 1914, 66 p p.

Een zeer nuttig en handig boekje, voornamelijk bestemd voor hen, die zich met de bepaling van specifieke warmten of verdampingswarmten bij lage temperaturen bezig houden of wenschen bezig te houden. Op beknopte en, naar het mij voorkomt, toch vrij volledige wijze behandelt de schrijver de calorimetrische proeven, die tot dusver bij lage temperaturen zijn genomen. De historische inleiding, betrekking hebbende op het tijdvak vóór het vloeibaarmaken der z. g. permanente gassen is begrijpelijkerwijze kort gehouden; uitvoeriger is de schrijver over de proeven van DEWAR en anderen, om dan zijn vollen aandacht te wijden aan de onderzoekingen, voornamelijk die van NERNST en zijne leerlingen, die ten doel hebben de recente opvattingen aangaande het wezen van de specifieke warmte aan het experiment te toetsen.

De schrijver stelt zich bij de behandeling van de stof geheel op experimenteel standpunt. Dat theoretische beschouwingen dus op den achtergrond zijn gebleven, is begrijpelijk. Toch hadden wij, ook in een boek als het nu besprokene, de moderne theoriën gaarne althans eenigszins uitvoeriger geschetst gezien dan door den schrijver op ruim 1½ bladzijde is geschied.

C. A. C.

Taschenbuch für Gerbereichemiker und Lederfabrikanten. Kurze Anleitung zu analytischen Arbeiten von Prof. H. R. PROCTER, M. Sc., F. I. C., F. C. S. unter Mitwirkung von Prof. Dr. EDMUND STIASNY und HAROLD BRUMWELL. Aus dem Englischen übersetzt und unter Mitwirkung der Verfasser bearbeitet von Ing. Chem. JOSEF JETTMAR. Dresden und Leipzig, Verlag von THEODOR STEINKOPFF, 1914, 248 pp.

Wie den naam van PROCTER kent weet wel, dat een dergelijk boekje van zijne hand geen aanbeveling meer van noode heeft. Het geeft in beknopten

helderen vorm tal van voorschriften. De uitvoering is ook keurig; een duidelijke letter op goed papier, een formaat geschikt om zeer gemakkelijk in den zak te steken, een zeer net bandje.

Voor hem, die niet in het bijzonder met de looierij in aanraking komt, wil ik op het hoofdstuk „die Untersuchung des Wassers” wijzen, waarin zeer duidelijk o. a. de bepaling van tijdelijke hardheid, blijvende hardheid, magnesiahardheid en alkalicarbonaat volgens titratiemethodes worden behandeld.

Zeer overzichtelijk is ook behandeld het kwalitatieve onderzoek van plantaardige looistoffen, de bemonstering en de quantitatieve looistofbepaling. Een ieder, die wel eens looistofonderzoek te doen heeft, kan ik de lezing van dit gedeelte dan ook ten zeerste aanbevelen. G. C. A. v. D.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS heeft te Delft een voordracht gehouden over „vijfen-twintig jaren in de geschiedenis van de Java-suikerindustrie” voor de leden van het Technologisch Gezelschap aldaar.

Van 20-25 April zal in het Botanisch Laboratorium en het Laboratorium v. d. Gezondheidsleer der Universiteit te Utrecht een vacantie cursus voor wetenschappelijke microscopie plaatsvinden, met voordrachten en demonstraties door Dr. A. KÖHLER, Prof. Dr. H. AMBRONN en Dr. H. SIEDENTOPF. Prospectus is verkrijgbaar bij Mej. C. M. VOORMOLEN, assistente aan het Botanisch Laboratorium te Utrecht.

Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap. In de vergadering van 20 Maart hield de Heer A. VAN ROSSEM, scheik. ing., een voordracht over „viscosimetrie”. Een mededeeling hierover zal in het Chem. Weekblad worden opgenomen. Ter vervanging van den Heer D. P. ROSS VAN LENNER, werd als penningmeester gekozen de Heer W. D. COHEN.

Amanuensis (keurmeester-laborant) bij den keuringsdienst van eet- en drinkwaren der gemeente Groningen. Voor de vervulling van de met den 16^{den} April 1914 openvallende betrekking van amanuensis bij den keuringsdienst van eet- en drinkwaren worden sollicitanten opgeroepen, niet ouder dan 30 jaren. Tot aanbeveling zal strekken het bezit van het diploma van apothekersbediende. De aanstelling geschiedt voorloopig voor den tijd van één jaar. De jaarwedde bedraagt aanvankelijk f 950. Sollicitanten hebben zich met opgave van volledige inlichtingen aangaande leeftijd, opleiding, tegenwoordigen werkkring en aanbevelingen vóór den 7^{den} April e.k. te wenden tot den Directeur van den Keuringsdienst der gemeente, door wien nadere inlichtingen kunnen worden verstrekt.

Nederlandsche Bibliografie 1913.¹⁾

- A. SCHWEIZER en G. LOOS, Bijdrage tot de kennis der methoden van sapzuivering. Arch. v. d. Suikerind. in Ned.-Indië, 1913, No. 51.
D. H. WESTER, XI. Internationaler Kongress für Pharmazie. Apotheker-Zeitung 1913.
D. H. WESTER, XI. Internationaler Kongress für Pharmazie. Pharmaz. Zentralhalle 1913, Nos. 48-50.

¹⁾ Zie ook Chem. Weekbl. 10 en verder 11, 112, 193.

Nederlandsche Bibliografie 1914.

- M. WAGENAAR, Het gebruik van gist bij het onderzoek naar het suikergehalte van gecondenseerde melk. Pharm. Weekbl. 51, 173.
- D. H. WESTER, Phytochemische mededeelingen I: Bemestingsproeven met *Brassica nigra*. Pharm. Weekbl. 51, 205. II: Over de localisatie van enkele alkaloiden. Ibid. 51, 229.
- N. L. SÖHNGEN en J. G. FOL, Die Zersetzung des Kautschuks durch Mikroben. Centralbl. f. Bakt. Parasitenk. u. Inf. Krankh. II, 40, 87.
- J. G. MASCHHAUPT, Einige Bemerkungen zu Prof. Dr. Röhlunds: Die Wirkung der Hydroxylienen auf Tone und tonige Böden bei der „Mergelung“. Landw. Versuchs-Stat. 1914, 467.
- E. G. LANGGUTH STEUERWALD en G. L. VAN WELIE, De waarde van het cijfer voor berekend vermalen riet. Meded. v. h. Proefstat. v. d. Java-Suikerind. IV, No. 19.
- H. E. BOEKE, Zur chemischen Zusammensetzung der toherdehaltigen Augite, eine Anwendung quaternärer graphischer Darstellungen auf mineralogische Fragen. Zeitschr. f. Kryst. u.s.w. 53, 445.
- L. VAN ITALLIE en P. J. WEIDNER, Over terebinthina laricina. Pharm. Weekbl. 51, 249.
- J. TEMMINCK GROLL en N. KEULEMANS, Het jodiumgehalte van schildklieren van het schaap. Pharm. Weekbl. 51, 267.
- D. H. WESTER, Ueber des Oelgehalt von Semen Sinapis (nigrae). Lokalisation einiger Alkaloide. Das Alkaloid von Vasconcellea hastata. Ueber Blausäuregehalt von Folia Jaurocerasi. Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 24, 123.

Ingekomen verhandelingen.

- H. I. WATERMAN, Omzettingen van het zetmeel in aardappelen tijdens het drogen.
- A. SCHWEIZER, Acetyleen en zijn derivaten.

Vraag en aanbod.

- Ter overname aangeboden:
- Zeitschr. f. anorgan. Chemie, deelen 83, 84 en 85, in afleveringen.
- Brieven (met ingesloten porto) aan de Redactie te zenden.

Correspondentie.

Gevraagd worden adressen van Nederlandsche fabrikanten van tannine en galluszuur. Wie der lezers kan deze verschaffen?

E. te S. Het door U in de eerste plaats gewenschte vindt U in F. P. VENABLE The Development of the Periodic Law, 1896 (321 blz.) en G. RUDOLF Das periodische System, 1904 (370 blz.); de prijzen van deze kan Uw boekhandelaar U wel opgeven. Beide boeken, waarvan het tweede het meest aanbevelenswaardige is, worden genoemd in de „Boekenlijst“ in Chem. Jaarb. 1913-14, 221, 219. In de laatste 10 jaren zijn echter talrijke verhandelingen op dit gebied verschenen, voor welke U het register van het Chem. Zentralblatt zult moeten raadplegen. Voor de radio-actieve elementen en het periodiek-systeem kan U gewezen worden op het tweede deeltje van Soddy's: „Chemistry of the Radio-Elements (1914): The Radio-Elements and the Periodic Law“, 46 p.p., 2 shillings en de daar aangehaalde literatuur.

1) Behalve Chem. Weekbl. en Verslagen Kon. Akad. van Wetensch. Zie ook Chem. Weekbl. 11, 112, 193. Toezending van afdrukjes of titels van verhandelingen, boeken en brochures voor deze rubriek wordt vriendelijk verzocht.