

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 18.

2 Mei 1914.

11 Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Lijst van chemische fabrieken in Nederland. — Dr. H. J. BACKER, Prof. Dr. A. P. N. Franchimont, 1874–1914. — W. P. J., Bibliografie der geschriften van A. P. N. Franchimont. — Dissertaties van leerlingen van A. P. N. Franchimont. — A. SCHWEIZER, scheik. ing., Acetyleen en zijn derivaten. — Bcekaankondigingen. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Nederlandsche Bibliografie 1914. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

F. GOUDRIAAN, cand. scheik. ing., Koornmarkt 38, Delft.
G. B. VAN KAMPEN, T., afd.-chef a/h. Rijkslandbouwproefstation, Wageningen.

Adresveranderingen:

H. J. BAKKER, T., Maatschappij Dordrechtstraat 23, Dordrecht.
J. BUYS WZN., Ing. b/h. Gem.-gasbedrijf, Schiedamsche weg 172a, Rotterdam.
Dr. L. R. SINNIGE, Schiekade 2b, Rotterdam.
A. VÜRTHEIM, Ass. R.-Landbouwproefst., Wilhelminasingel 15, Maastricht.

Waarschijnlijk zal de jaarvergadering half Juli te Utrecht worden gehouden. De leden, die op deze vergadering kleine mededeelingen met of zonder demonstraties wenschen te doen, worden uitgenoodigd zich aan ondergeteekende op te geven.

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

Lijst van chemische fabrieken in Nederland en Nederl. Indië.

In verband met het groote belang, verbonden aan juistheid en volledigheid dezer lijst, voorkomend in het Chemisch Jaarboekje, wordt het inzenden van verbeteringen en aanvullingen dringend verzocht.

A. P. N. FRANCHIMONT.

1874—2 Mei—1914.

Heden voor veertig jaren heeft Prof. FRANCHIMONT het hoogleeraarschap in de Organische Chemie aan de Leidsche Universiteit aanvaard.

Het groote aantal oud-leerlingen, dat den Jubilaris heden heeft gehuldigd, bewijst, dat zijn gloedvol onderwijs niet alleen menig chemicus tot verdere studie heeft bezielde, maar ook bij talrijke medici en pharmaceuten een blijvenden indruk heeft achtergelaten.

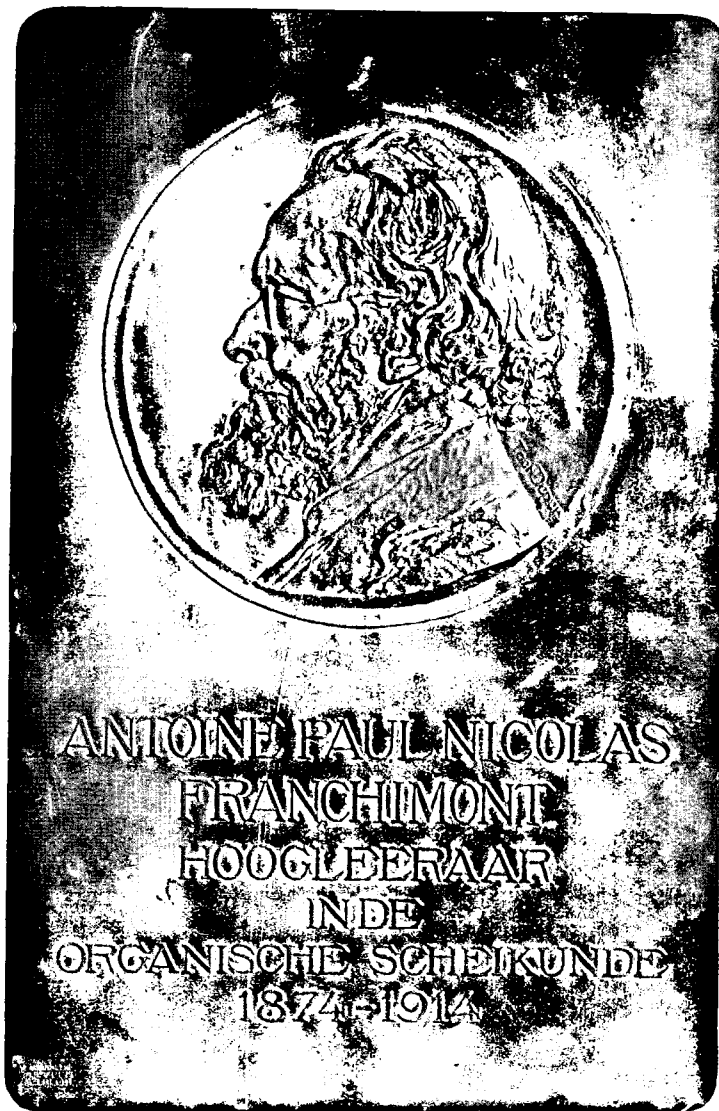
Voortbouwende op het stelsel van KÉKULÉ, zijn leermeester te Bonn, heeft FRANCHIMONT een geheel zelfstandige behandeling van zijn vak weten te geven. Hij voerde hierbij het begrip „functie” in, tot aanduiding van een complex eigenschappen, te danken aan de aanwezigheid van bepaalde atoomgroepen. Hij leidde stelselmatig af de eigenschappen van verbindingen, die meer functies tegelijk bezitten, en maakte hierdoor de organische chemie van een beschrijvende wetenschap tot een systematisch en logisch geheel.

Het is jammer, dat FRANCHIMONT's opvattingen niet meer naar buiten zijn bekend geworden, want nog telkens treft men in tijdschriften verklaringen aan van reacties, volkomen gelijk aan de voorstellingen, die reeds jaren lang op het Leidsche college worden verkondigd, en ten deele zelfs al zijn vastgelegd in den, van 1878 dateerende, „leiddraad bij de studie van de koolstof en hare verbindingen”.

Het college werd en wordt steeds verduidelijkt door een groot aantal zelfbedachte proeven, en door het vertoonen van praeparaten uit de onderwijsverzameling. Deze „verzameling” is, in veertig jaren tijds, geworden tot een grootsch geheel, in volledigheid, orde en systematiek door geen buitenlandsche geëvenaard.

De zorg en liefde voor deze verzameling typeeren den geleerde, die met de historische ontwikkeling van zijn vak geheel heeft medegeleefd, die er, als het ware, mee is opgegroeid. De praeparaten zijn hem geen doode stoffen, maar individuen, die tot hem spreken; bij het aanschouwen van kristallen komt hem de geheele geschiedenis der stof weer voor den geest.

Het practicum voor beginnende studenten — een instelling van FRANCHIMONT afkomstig — draagt hetzelfde oorspronkelijke karakter als het college.



TOON DUPUIS, fecit.

VAN DER STOK, fotogr.

Met hoeveel zorg de proeven zijn gekozen blijkt het beste uit het feit, dat tegenwoordig het practicum voor juniores in hoofdzaak nog gelijk is aan den leergang, die in 1879 werd beschreven ¹⁾ en dat het nog ten volle aan zijn doel beantwoordt.

Ook het onderwijs aan candidaten draagt een bizonderen stempel, en wijkt geheel af van het systeem, dat aan Duitsche universiteiten in zwang is. Terwijl daar het streven is de studenten veel praeparaten te doen maken, en hen hierdoor in korten tijd veel te doen zien, is FRANCHIMONT's methode er op gericht, elk onderwerp zoo zorgvuldig en volledig mogelijk te doen bewerken, ten einde zijn leerlingen geschikt te maken voor zelfstandigen en betrouwbaren arbeid.

Niet alleen als docent, maar evenzeer als onderzoeker, bekleedt FRANCHIMONT een geheel bizondere plaats in de organische chemie. Een bespreking zijner wetenschappelijke verdiensten zou buiten het bestek vallen van dit schetsje. Door een blik in onderstaande bibliographie kan men zich van de veelzijdigheid der onderzoekingen overtuigen, en verder zij men verwezen naar Prof. VAN ROMBURGH's artikel ter gelegenheid van het veertigjarig doctoraat van den Jubilaris. ²⁾

Bij zijn wetenschappelijk werk stelt FRANCHIMONT zich even zware eischen als bij zijn onderwijs; nooit heeft hij naar den gemakkelijksten weg gezocht. Vaak is hij voorbijgegaan wat voor de hand lag, en juist de moeilijkste onderwerpen heeft hij aangepakt.

Tastbaar voordeel heeft FRANCHIMONT van zijn wetenschappelijken arbeid nooit genoten. Terwijl de techniek zich van zijne resultaten meester maakte (o. a. cellulose-acetaat, reëel salpeterzuur), werkte de geleerde steeds voort met zuiver wetenschappelijke bedoelingen.

Van de onderscheidingen, die Prof. FRANCHIMONT ten deel vielen, mogen worden genoemd het eidelidmaatschap van „The Chemical Society” te Londen (1898), van „The Royal Institution of Great Britain and Ireland (1899), van onze Vereeniging (1912), en ten slotte de orden van den Nederlandschen Leeuw en van het Legioen van Eer.

Moge het den Jubilaris gegeven zijn, nog vele der problemen, die hem thans bezig houden, tot een oplossing te brengen, en nog lang de jongere chemici met zijn uitgebreide kennis en rijke ervaring bij te staan.

H. J. B.

¹⁾ Handleiding bij practische oefeningen in organische chemie voor eerstbeginnenden. Leiden, 1879.

²⁾ Dit Weekbl. 8, 243 (1911).

BIBLIOGRAFIE DER GESCHRIFTEN VAN A. P. N. FRANCHIMONT.¹⁾

- Bijdrage tot de kennis van het ontstaan en de chemische constitutie der zoogenaamde terpeenharsen. Acad. proefschr. 24 Maart 1871.
- Met TH. ZINCKE, Ueber Hexylalkohol aus Heracleumöl und die aus ihm dargestellte Capronsäure. Lieb. Ann. **163**, 193 (1872).
- Met TH. ZINCKE, Ueber Nonylsäure aus dem Octylalkohol des Heracleumöls. Ibid. **164**, 333 (1872).
- Sur l'acide dibenzylidicarbonique. Compt. rend. **75**, 1624 (1872).
- Ueber Heptylsäure aus dem Hexylalkohol des Heracleumöls. Lieb. Ann. **165**, 237 (1873).
- Sur l'acide bibromosuccinique. Bull. soc. chim. **19**, 241 (1873), **20**, 2 (1873).
- Sur le cyanure de benzyle. Ibid. **20**, 2 (1873).
- Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Natriumalkoholat. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 215 (1874).
- Ueber ein Anhydrid der Citronensäure. Ibid. **7**, 216.
- Zur Darstellung der Malonsäure. Ibid. **7**, 216.
- Sur un hydrate de peroxyde d'acétyle de BRODIE, — Sur une combinaison de l'éther avec le pentachlorure de phosphore. Assoc. franç. pour l'avancement des sciences 1875. Het eerste ook in Maandbl. voor Natuurw. **5**, 116 (1875).
- Over het verlies van ammoniak bij de lijkverbranding. Versl. v. h. Hoofdbestuur der Ver. voor lijkverbranding, 1875.
- Ueber den Gefrierpunkt des Aethyläthers. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 830 (1877).
- Over het vaselin. Tijdschr. v. Nijverh. **18**, stuk 9.
- Over „Verzerrungen“. Maandbl. v. Natuurw. **7**, 100 (1877).
- Glucose- und Levulose-Derivate. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 944 (1877).
- Iets over boter-surrogaten. Tijdschr. v. Nijverh. 1877.
- Over acetyleenvorming. Maandbl. v. Natuurw. **8**, 32 (1878).
- Over den bast van Carapa Guianensis. Tijdschr. v. Nijverh. **41**, stuk 9 (1878).
- Leidraad bij de studie van de koolstof en hare verbindingen, Leiden, 1878.

¹⁾ Van 1875–1901 ontleend aan de bibliografie, voorkomend in „Het chemisch (thans anorganisch-chemisch) laboratorium der Universiteit te Leiden van 1859–1909, enz.“ door W. P. JORISSEN, Leiden, 1909.

- Ueber Zinkacetat. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 11 (1879); Maandbl. v. Natuurw. **9**, 53 (1880).
- Ueber Kohlehydrate I. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1938.
- Darstellung von Essigsäure-ester. Ibid. **12**, 2059.
- Handleiding bij praktische oefeningen in organische chemie voor eerstbeginnenden, Leiden, 1879.
- Over de werking van zwavelzuur op azijnzuuranhydride. Versl. en meded. Kon. Akad. v. Wetensch. (2) **16**, 368; Compt. rend. **92**, 1054 (1881).
- Sur les dérivés acétyliques de la cellulose. Compt. rend. **92**, 1053.
- Sur la forme cristalline de l' α -dinitrodiméthylaniline. Arch. néerl. **16**, 473 (1881).
- Leiddraad bij de studie van de koolstof en hare verbindingen, 2e druk, Leiden, 1881.
- Kort leerboek der organische chemie als leiddraad bij middelbaar onderwijs, Leiden, 1881.
- L'action de l'anhydride acétique sur l'épichlorhydrine. Rec. trav. chim. **1**, 43 (1882).
- Solubilité de quelques combinaisons mercuriques dans la benzine. Ibid. **1**, 55.
- Over honig afkomstig van Sumatra. Tijdschr. v. Nijverh. (4) **6**, 326; Rec. trav. chim. **1**, 223 (1882).
- Sur la paraldehyde. Rec. trav. chim. **1**, 239.
- L'action des anhydrides d'acides sur les aldéhydes, les acétones et les oxydes; 1e partie. Ibid. **1**, 243.
- Sur des expériences de cours. Ibid. **1**, 275 (1882); Maandbl. v. Natuurw. **11**, 46 (1884).
- Synthese van polyhydriche alcoholen. Kon. Akad. v. Wetensch. 28 April 1882.
- Boterolie. Tijdschr. v. Nijverh. 1882.
- Sur la cellulose et l'amidon en présence du brome. Rec. trav. chim. **2**, 91 (1883).
- Sur une nouvelle classe de corps azotés. Ibid. **2**, 94; Kon. Akad. v. Wetensch. 26 Mei 1883.
- L'action de l'acide azotique réel (anhydre) sur les corps amidés. Rec. trav. chim. **2**, 121; Kon. Akad. v. Wetensch. 30 Juni 1883.
- Sur l'oxycellulose de M. GEORGES WITZ. Rec. trav. chim. **2**, 241.
- L'action de l'acide azotique sur les amines, les acides amidés et les amides. Ibid. **2**, 329.

L'action de l'acide azotique sur les amines, les acides amidés et les amides. Ibid. 3, 216 (1884).

Action de l'acide azotique sur les méthylamides de l'acide sulfurique. Ibid. 3, 47.

Action de l'acide azotique (réel) sur quelques acides bibasiques. Ibid. 3, 422.

Sur la réduction de la nitrodiméthylamine. Ibid. 3, 427.

De twee mogelijke formules voor het salpeterzuur. Kon. Akad. v. Wetensch. 26 Jan. 1884.

Beginnelsen der chemie. 1e Deel: anorganische chemie; 2e Deel: anorganische chemie; Tiel, 1884.

L'action de l'acide azotique (réel) sur les amines, les acides amidés et les amides. Rec. trav. chim. 4, 195 (1885).

L'action de l'acide azotique (réel) sur quelques acides bibasiques. Ibid. 4, 393.

Beginnelsen der chemie. 3e Deel: organische chemie; Tiel, 1886.

Met E. A. KLOBBIE, L'action de l'acide azotique sur les méthyl- et éthylamides de l'acide éthylsulfonique. Rec. trav. chim. 5, 274 (1886).

L'action de l'acide azotique sur les acides bibasiques (Suite). Ibid. 5, 281.

L'action de l'acide azotique sur les amides et sur les alkylamides. Ibid. 6, 140 (1887); Kon. Akad. v. Wetensch. 29 April 1887.

Les uréides et leur réaction avec l'acide azotique réel. Rec. trav. chim. 6, 213; Kon. Akad. v. Wetensch. 28 Mei 1887.

L'influence des groupes d'atomes dits négatifs sur les propriétés des composés. Rec. trav. chim. 6, 224; Kon. Akad. v. Wetensch. 25 Juni 1887.

Met E. A. KLOBBIE, Les amides, les méthyl- et éthylamides des acides trichlor- et triméthylacétique et leur action avec l'acide azotique réel. Rec. trav. chim. 6, 234.

Met E. A. KLOBBIE, Les méthyl- et éthylamides de l'acide heptylique. Ibid. 6, 247.

Met E. A. KLOBBIE, Quelques nouveaux dérivés de l'urée. Ibid. 7, 12 (1888):

Sur l'acide sulfonacétique et ses dérivés. Ibid. 7, 25.

Met E. A. KLOBBIE, Sur quelques uréides et leurs dérivés nitrés. Ibid. 7, 236; Kon. Akad. v. Wetensch. 26 Mei 1888.

Met E. A. KLOBBIE, Les éthers méthyl- et éthyl- de l'acide éthylènediamidoformique et leurs dérivés nitrés. Rec. trav. chim. 7, 258.

- Met E. A. KLOBBIE, Quelques nitramines et leur préparation. Ibid. 7, 343.
- Met E. A. KLOBBIE, Contributions à la connaissance de l'action de l'acide azotique sur les corps organiques. Ibid. 8, 283 (1889).
- L'influence de certains groupes d'atomes sur l'action de l'acide azotique avec les corps organiques. Ibid. 8, 307.
- De koolstof en hare verbindingen. Leiddraad bij de studie der zogenaaemde organische chemie, Leiden, 1889.
- Action de l'acide azotique réel sur les composés de l'hydrogène. Revue scientifique. 45, 807; 46, 40 (1890). Confér. faites à la Soc. chim. de Paris 1889-1892.
- De organische chemie een kind dezer eeuw. Rede uitgesproken als rector magnificus 8 Febr. 1890; Jaarb. der R. Univ. te Leiden, 1889-90.
- Met E. A. KLOBBIE, Action de l'acide azotique sur l'éther méthényl-tricarbonique. Rec. trav. chim. 9, 220 (1890).
- Met E. A. KLOBBIE, Les acides méthane-di- et trisulfonique avec l'acide azotique. Ibid. 9, 223.
- L'action de l'acide azotique sur les amidines. Ibid. 10, 231 (1891).
- Sur l'éthylaldoxime (acétaldoxime). Ibid. 10, 236.
- In Memoriam E. A. van der Burg. Almanak van het Leidsche Studenten-Corps 1891.
- Le congrès international pour la réforme de la nomenclature en chimie organique. Rec. trav. chim. 11, 1 (1892).
- Sur les pentacétates de la glucose. Ibid. 11, 106.
- Joodamylum. Kon. Akad. v. Wetensch. 29 April 1892.
- De twee pentacétaten van glucose. Kon. Akad. v. Wetensch. 24 Juni 1893; Rec. trav. chim. 12, 310 (1893).
- Met H. VAN ERP, Sur les acides dinitroalkyliques de Frankland. Rec. trav. chim. 12, 330.
- Sur la méthylnitramine. Ibid. 13, 308 (1894).
- Met H. A. ROUFFAER, Sur quelques dérivés azotés de l'acide oxalique. 13, 331.
- Over eene nieuwe klasse van ureumderivaten. Kon. Akad. v. Wetensch. 26 Jan. 1895; Rec. trav. chim. 13, 488 (1894).
- Met H. VAN ERP, Contribution à la connaissance des nitramines. Rec. trav. chim. 14, 234.
- Met H. VAN ERP, Les produits de réduction de la méthylbutylnitramine et quelques-uns de leurs dérivés. Ibid. 14, 317.
- L'action de l'acide azotique sur les mono- et diméthylamides. Ibid. 15, 61 (1896); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 4, 302.

- Met H. VAN ERP, L'oxalpipéridide et son action avec l'acide azotique. Rec. trav. chim. **15**, 66.
- Met H. J. TAVERNE, Quelques pipéridides et leur action avec l'acide azotique. Ibid. **15**, 69.
- Met H. VAN ERP, L'action des alcalis sur les nitramines aliphatiques neutres. Ibid. **15**, 165.
- Met H. UMBGROVE, L'allyléméthylénitramine, un corps isomère et leurs dérivés bromés. Ibid. **15**, 196.
- Met H. UMBGROVE, Sur la méthylénitramine, la diméthylénitramine et l'un de ses isomères. Ibid. **15**, 211.
- Over isomeeren van neutrale nitraminen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 1896.
- Sur le point de fusion des substances organiques. Rec. trav. chim. **16**, 126 (1897); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **5**, 156 (1897).
- Contributions à la connaissance des nitramines aliphatiques. Rec. trav. chim. **16**, 226; Kon. Akad. v. Wetensch. 26 Juni 1897.
- Bijdrage tot de kennis van het methylnitramine. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **6**, 265 (1897).
- De werking van verdund zwavelzuur op de aliphatische nitraminen en op hunne isomeren. Ibid. **6**, 491.
- Over de nitrogroep der nitraminen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 1897.
- Met H. UMBGROVE, L'éthylénitramine et quelques-uns de ses dérivés. Rec. trav. chim. **16**, 385.
- Met H. UMBGROVE, Sur deux isomères de la méthyléthylénitramine. Ibid. **16**, 401.
- Met H. UMBGROVE, La propylenitramine, quelques-uns de ses dérivés alkyliques et leurs isomères, et l'existence probable d'une nouvelle classe d'isomères des nitramines neutres. Ibid. **17**, 270 (1898).
- Met H. UMBGROVE, L'action de l'acide sulfurique sur les nitramines aliphatiques et sur leurs isomères. Ibid. **17**, 287; Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **6**, 491 (1897).
- Sur la plumiéride. Rec. trav. chim. **18**, 334 (1899).
- L'action de l'anhydride acétique, additionné d'acide sulfurique, sur la cellulose. Ibid. **18**, 472.
- Sur la plumiéride. Rectification. Ibid. **18**, 477.
- La plumiéride et son identité avec l'agoniadine. Ibid. **19**, 346 et 350 (1900); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **9**, 13.
- Eene nieuwe klasse van nitraminen. Kon. Akad. v. Wetensch. 29 Juni 1901.

- Met A. LUBLIN, Sur les nitraminoalcools. Rec. trav. chim. **21**, 45 (1902).
- Met H. FRIEDMANN, Sur l' α . α '.tétraméthylpipéridine et quelques dérivés. Ibid. **24**, 404 (1905).
- Met H. FRIEDMANN, Les amides des acides α - et β -aminopropionique. Ibid. **25**, 75 (1906).
- Bijdrage tot de kennis der werking van reëel salpeterzuur op hetero-cyclische verbindingen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **15**, 647 (1907).
- Met H. FRIEDMANN, L'action de l'acide azotique réel sur la triméthylène-urée et sur l'hydro-uracil. Rec. trav. chim. **26**, 218 (1907).
- Met H. FRIEDMANN, Sur quelques dérivés de la diamino-acétone (1.3.diaminopropanone). Ibid. **26**, 223.
- Met W. VAN RIJN en H. FRIEDMANN, Sur quelques pipéridides. Ibid. **26**, 228.
- Met H. FRIEDMANN, La nitration et l'acétylation du glycinanhydride et de ses homologues méthyliques: l'alanine anhydride et l'anhydride α -amino-isobutyrique. Ibid. **27**, 192 (1908).
- Over stikstof- (of nitrilo-) trimethylnitraminomethyleen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **19**, 501 (1910).
- Contribution à la connaissance des monalkylnitramines. Rec. trav. chim. **29**, 296 (1910).
- Remarque sur les trinitrophénylalkylnitramines. Ibid. **29**, 313.
- Le nitrilo-tri-méthylnitraminométhylène. Ibid. **29**, 355.
- Met J. V. DUBSKY, Over de reactieproducten van kaliumisocyanat en chloorwaterstof-diaminoaceton. Amino- en ureopropyleen-urée. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 26 Nov. 1910.
- Met J. V. DUBSKY, Sur quelques dérivés de la diamino-acétone. Rec. trav. chim. **30**, 177 (1911).
- Met J. V. DUBSKY, Sur l'acétylation de quelques acétamides substituées. Ibid. **30**, 183.
- Met J. V. DUBSKY, Sur les produits de la réaction du chlorhydrate de la diamino-acétone avec l'isocyanate potassique „amino- et uréométhyléthylène-urée". Ibid. **30**, 186.
- Met J. V. DUBSKY, Bijdrage tot de kennis der directe nitreering van aliphatische iminoverbindingen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **21**, 108 (1912).
- Met E. KRAMER, Sur quelques dérivés de la pipérazine. Ibid. **31**, 40 (1912).
- Met H. J. BACKER, Absorption Spectra of the Cobalto-derivatives of Primary Aliphatic Nitroamines. Journ. Chem. Soc. **101**, 2256 (1912).
- Met H. J. BACKER. Sur les spectres d'absorption des dérivés cuivriques

- des nitramines primaires aliphatiques. Rec. trav. chim. **32**, 158 (1913).
 Met. H. J. BACKER. Les spectres d'absorption des dérivés nickeliqes
 des nitramines primaires aliphatiques. Ibid. **32**, 321 (1913).
 Met H. J. BACKER. Etude spectrographique sur la coloration des
 picrylalkylnitramines avec les alcalis. Ibid. **32**, 325 (1913).
 Bijdrage tot de kennis der amiden. Kon. Akad. v. Wetensch. 9 Oct. 1913.

DISSERTATIES VAN LEERLINGEN VAN A. P. N. FRANCHIMONT.

- K. H. MERTENS, Over nitroderivaten van dimethylaniline. 30 Juni 1877.
 J. D. R. SCHEFFER, Over levulose en dextrose. 28 Sept. 1877.
 J. W. DOYER, Over een product van de inwerking van broom op
 tolunitril. 27 Sept. 1878.
 L. W. TH. WIGMAN, Over betuline en lactucon. 7 Oct. 1878.
 J. P. LAND, Over de inwerking van metalen op halogeenbevattende
 koolstofverbindingen in het bijzonder op glycolacetoehloride. 10
 Juli 1879.
 P. VAN ROMBURGH, Over isomere chloorsubstitutieproducten van pro-
 paan en propyleen. 22 Jan. 1881.
 C. A. LOBRY (VAN TROOSTENBURG) DE BRUYN, Verhouding der drie
 dinitrobenzolen tegenover cyaankalium in alcoholische oplossing.
 13 Oct. 1883.
 H. ELION, Diacetylazijnaether en aethyldiacetylazijnaether. 7 Juli 1884.
 A. F. HOLLEMAN, Onderzoekingen over het zoogenaamde β -nitrocymol.
 26 Maart 1887.
 K. H. M. VAN DER ZANDE, Over eenige asymmetrische dialkylurea
 en het di-isopropylamine. 1 Mei 1889.
 J. C. A. SIMON THOMAS, Propyl- en isopropylnitramine. 1 Maart 1890.
 P. J. DEKKERS, Over het tetramethyleenglycol. 4 Maart 1890.
 H. VAN ERP, Studie over aliphatische nitraminen. 12 Juli 1894.
 L. T. C. SCHEY, Over synthetisch bereide neutrale glycerine-esters
 — triacylinen — van verzadigde éénbasische zuren met even aantal
 C-atomen. 16 Febr. 1899.
 P. J. MONTAGNE, De werking van reëel salpeterzuur op de drie
 isomere chloorbenzoëzuren en eenige derivaten. 14 Dec. 1899.
 L. VAN SCHERPENZEEL, De werking van reëel salpeterzuur op de
 drie toluylzuren en eenige hunner derivaten. 15 Juni 1900.

- F. M. JAEGER, Kristallografische en moleculaire symmetrie van plaatsingsisomere benzolderivaten. 9 Oct. 1903.
- G. C. A. VAN DORP, Over nitreeringsproducten van tetrahydrocholine-derivaten. 20 Febr. 1904.
- J. MOLL VAN CHARANTE, Het sulfonisoboterzuur en eenige zijner derivaten. 2 Juli 1904.
- H. J. TAVERNE, De monosulfonbenzoëzuren (pheencarboon-sulfonzuren) en hunne door reëel salpeterzuur gevormde nitroderivaten. 20 Dec. 1904.
- D. MOL, Over eenvoudige esteranhidriden van organische verzadigde tweebasische zuren. 5 Juli 1907.
- T. DE HAAN, Over de condensatieproducten van β -diketonen met ureum. 19 Oct 1907.
- W. J. A. JONGKEES, Het iminodiazijnzuur en eenige zijner derivaten. 18 Jan. 1908.
- O. DE VRIES, Over complexe iridiumverbindingen. 28 April 1908.
- W. A. VAN DORP JR., Over eenige piperazine-derivaten. 6 Oct. 1908.
- O. D. E. BUNGE, Energie en structuur. 6 Mei 1910.
- W. C. DE LEEUW, Over eenige secundaire aromatische aminen in verband staande met het di-isopropylamine. 6 Juni 1911.
- H. J. BACKER, De nitraminen en hunne electrochemische reductie tot hydrazinen. 6 Juli 1911.
- J. TH. BORNWATER, Over de werking van oxalylchloride op aminen en amiden. 7 Juli 1911.
- S. A. KOOPAL, Intramoleculaire atoomverschuiving bij α -glykolen. 6 Dec. 1911.
- D. J. MEYERINGH, Oxalylderivaten van aminozuren. 19 Dec. 1912.
- J. F. L. REUDLER, De werking van salpeterzuur op phenylurea. 4 Juli 1913.
- T. FOLPMERS, Werking van oxalylchloride op hydrazinederivaten. 18 Nov. 1913.

W. P. J.

ACETYLEEN EN ZIJN DERIVATEN ¹⁾

DOOR

A. SCHWEIZER.

Sinds 1895, het jaar waarin de eerste carbidfabriek in bedrijf kwam, is onze kennis van de koolstofverbindingen met een drievoudigen band sterk vermeerderd. Talrijke onderzoekers leverden belangrijke bijdragen, zoodat de litteratuur over de „aethinen” een grooten omvang heeft gekregen.

Hoewel uitstekende handboeken, zooals dat van VOGEL ²⁾, een spoedige orienteering in de acetyleenlitteratuur mogelijk maken, speciaal wat techniek en toepassingen betreft, is aan talrijke onderzoekingen m.i. niet voldoende aandacht geschonken, deels doordat ze van meer recenten datum zijn, deels ook doordat ze slechts zeer kort gerefereerd werden. Doel van dit verzamelreferaat is, deze eenigszins onbekend gebleven resultaten meer op den voorgrond te brengen. Korte, puntsgewijze behandeling leek me met dit doel voor oogen het beste.

1. Metaalverbindingen der Aethinen.

A. Carbiden.

Acetyleen heeft twee, door metaal vervangbare waterstofatomen en zijn er dan ook twee reeksen van carbiden bekend, bijv. Na_2C_2 en NaC_2H waaraan volgens SKOSAREWSKI, de formules $\text{NaC} \equiv \text{CNa}$ en $\text{NaC} \equiv \text{CH}$ zijn toe te kennen. Talrijke carbiden werden in den elektrischen oven door inwerking van kool op het metaaloxyd verkregen, verschillende ook door overleiden van acetyleen, aethaan of andere organische verbindingen over het op bepaalde temperatuur verhitte metaal. Zoo wordt b.v. Na_2C_2 verkregen door acetyleen over op 220° verhit natrium te leiden, NaC_2H bij 180° ; met magnesium levert acetyleen bij 400° MgC_2 , bij 420° Mg_2C_3 téven ³⁾ (de magnesiumverbinding van allyleen, dat er bij behandeling met water

¹⁾ Naar een voordracht gehouden voor den Leidschen Chemischen Kring op 7 Dec. 1911.

²⁾ J. H. VOGEL, Handbuch für Acetylen in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht, 1904.

³⁾ NOVÁK, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 513; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 4209.

uit ontstaat; Mg. is het eenige metaal, dat twee normale carbiden vormt).

Interessant is de vorming van het „zure” carbid NaC_2H uit natriumammonium en acetyleen. Dit laatste wordt daartoe in een oplossing van natrium in vloeibaar ammoniak geleid. Bij verdampen van de ammoniak kristalliseert het carbid uit. Als bijprodukt ontstaat o. a. aethyleen: $3 \text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{NaNH}_2 = 2 \text{C}_2\text{NaH} + 2 \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4^{1)}$.

De carbiden der alkali- en aardalkalimetalen worden door water zeer gemakkelijk ontleed, de alkalcarbiden zelfs explosief.²⁾ Met alcohol is de reactie veel minder heftig; calciumcarbid ontwikkelt in het geheel geen gas met absoluten alcohol, waarop een geschikte methode berust, om in het laboratorium een rustige stroom acetyleen te ontwikkelen³⁾. Natriumcarbid geeft geen explosieve ontleding meer en dit carbid werkt op droge aceton en aethylacetaat niet meer in. Dus alleen tegenover OH-bevattende stoffen komt de groote reaktiviteit te voorschijn. Tegenover vele organisch zuurchloriden, esters, ketonen is het volkomen indifferent. Echter is de oplossing van NaC_2H in vloeibaar NH_3 zeer reactief en geschikt voor talrijke omzettingen⁴⁾.

De meeste carbiden vertoonen in meer of mindere mate hetzelfde gedrag als CaC_2 , wat betreft de ontleding door water of verdunde zuren. Ze vallen uiteen in metaalhydroxyd of zout en acetyleen. Veel moeilijker worden SiC , TiC , Cr_2C_2 enz. aangegrepen. Afwijkend zijn ook die carbiden, welke niet uitsluitend acetyleen leveren; zooals CeC_2 maar vooral Al_4C_3 en Be_4C_3 , die zuiver methaan geven bij ontleden met water. Over de structuur dezer carbiden is met zekerheid niets bekend.

B. Metaalverbindingen van acetyleen uit metaalzoutoplossingen geprecipiteerd.

Van groot belang voor analyse en synthese zijn vooral de metaalverbindingen van Cu, Ag en Hg. In alkalische oplossing kunnen zij een eindstandige drievoudige binding aantoonen. De koperverbinding vooral is van belang voor quantitative bepaling, zoowel van koper als van acetyleen. Het roode neerslag, dat men verkrijgt bij doorleiden van acetyleen door een ammoniakale cupro-oplossing heeft de samenstelling $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Het water is hier eenvoudig hydraatwater en

¹⁾ MOISSAN, Compt. rend. 127, 911.

²⁾ MATIGNON, Ibid. 124, 775.

³⁾ MATTHEWS, Journ. Americ. Chem. Soc. 22, 106.

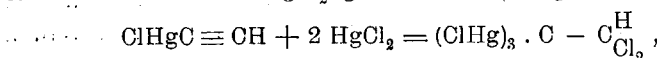
⁴⁾ Zie P. LEBEAU. Compt. rend. 156, 1077.

niet zooals vroeger aangenomen werd constitutiewater ¹⁾. Door verdund HCl of KCN wordt de koperverbinding quantitatief ontleed, waarbij acetyleen teruggevormd wordt. Het neerslag is zeer gevoelig voor oxydatie, vandaar dat met een cuprizout een geheel ander reactieverloop optreedt. Ook hier wordt het koper als cuproverbinding neergeslagen; ernaast ontstaat echter door oxydatie een groote hoeveelheid humusachtige zwarte stof, zoodat quantitative bepalingen niet mogelijk zijn. In zure oplossing schijnt eveneens een verbinding tot stand te kunnen komen berustend op het onverzadigd karakter van het acetyleen.

Te vermelden valt nog de explosiviteit van cupro-, zilver- en mercuriacetylid.

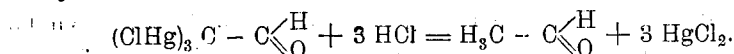
Van geheel anderen aard is de metaalverbinding, die met kwikzouten in neutrale of zwak zure oplossingen geprecipiteerd wordt ²⁾. Ontleedt men het witte kristallijne neerslag, dat ontstaat met HgCl_2 , met geconcentreerd zuur (met verdunder zuur moet verwarmd worden), dan wordt acetaldehyd uit de vloeistof ontwikkeld, waaruit volgt, dat het acetyleen door het HgCl_2 is gehydrateerd. De reactie is als volgt voor te stellen: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HgCl}_2 = \text{HC} \equiv \text{CHHgCl} + \text{HCl}$ ³⁾.

Er wordt nu verder HgCl_2 geaddeerd als volgt:



dat met water ontleedt tot: $(\text{ClHg})_3 \cdot \text{C} - \text{C}_{\text{O}}^{\text{H}}$.

Bij inwerken van geconcentreerd zuur verloopt:



Cadmium en zinkzouten ⁴⁾ oefenen een gelijke werking uit op acetylenen, terwijl terloops moge vermeld worden, dat door palladiumchloruur uit acetyleen ontstaat butyraldehyd.

In deze hydrateeringsreacties hebben we dus een elegante methode om te komen van een acetyleenderivaat tot een keton of aldehyd, waarop later nog wordt teruggekomen.

C. Metaalverbindingen van derivaten van acetyleen.

Wanneer men in een absoluut-aetherische oplossing van bijv.

1) SCHEIBER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 3816; 44, 210.

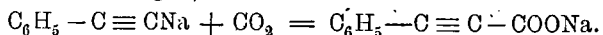
2) BILTZ en MUMM, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 4417.

3) Voor een andere opvatting zie: MANCHOT en HAAS, Lieb. Ann. 399, 123.

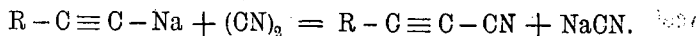
4) KATSCHEROFF, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 2759.

$C_6H_5C \equiv C$. H. natrium brengt, dan slaat, onder ontwikkeling van waterstof, wit, poedervormig phenylacetyleen natrium neer.

Deze natriumverbindingen zijn zeer reaktief en hebben aanleiding gegeven tot synthese van tal van nieuwe acetyleenderivaten. Zoo ontstaan, bij doorleiden van koolzuur door de aetherische suspensie der natriumverbindingen, de natriumzouten der carbonzuren, bijv.:



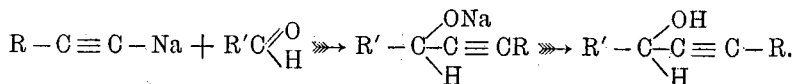
Bij doorleiden van cyaangas ontstaan nitrilen.



Zuurchloriden werken in onder vorming van ketonen.



Met aldehyden en ketonen ontstaan secundaire of tertiaire alkoholen:

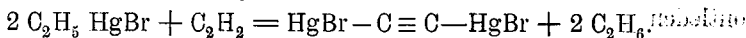


Terecht merkt NEF op, dat er groote overeenkomst is tusschen deze reakties en die van het zinkaethyl en de organomagnesiumverbindingen.

Het is wel merkwaardig, hoe door het intreden van een of ander organisch radikaal, het karakter van het acetyleen geheel veranderd wordt; acetyleen zelf werkt bij gewone temperatuur op natrium niet in, de monoderivaten geven alle een gladde reaktie. De natriumverbindingen van het acetyleen zelf zijn ten opzichte van tal van organische reagentia volkomen indifferent, terwijl de natriumverbindingen der monoderivaten zeer reaktief zijn; mogelijk is het, dat de eersten door de hooge temperatuur der bereiding sterk gepolymeriseerd en daardoor niet geschikt voor omzettingen zijn. Hiervoor spreekt ook de reaktiviteit van het NaC_2H in oplossing van vloeibaar NH_3 .

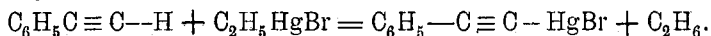
Van niet minder belang voor de synthese zijn de magnesiumhaloogeenverbindingen van het acetyleen en zijn derivaten ¹⁾. Dank zij de bewegelijkheid van de waterstofatomen in acetyleen zelf, zoowel als in monogesubstitueerde derivaten, werken deze op een alkylmagnesiumhaloid in onder vorming van acetyleen-magnesiumhaloidverbindingen.

Leidt men absoluut zuiver en droog acetyleengas door een aetherische oplossing van bijv. aethylmagnesiumbromid, dan ontstaat het acetyleendimagnesiumbromid, een in aether onoplosbare, zeer dikke olie, terwijl aethaan ontwijkt.



¹⁾ IORSRCH, Bull. soc. chim. 28, 922; 30, 208; etc.

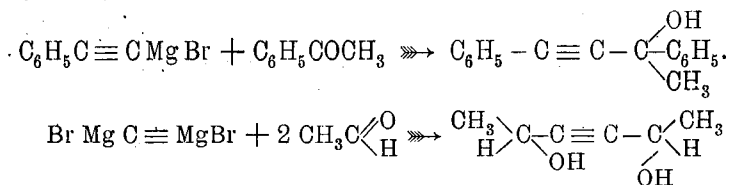
Geheel analoog is de volgende reactie:



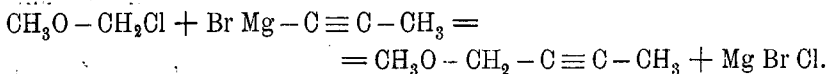
Met tal van organische stoffen kunnen deze acetyleenmagnesiumverbindingen omzettingen en condensaties aangaan; zij zijn zoo een zeer waardevol materiaal in de acetyleenchemie gebleken te zijn.

Enkele voorbeelden mogen duidelijk maken, dat met behulp dezer magnesiumverbindingen uiterst gecompliceerde acetyleenderivaten langs eenvoudigen weg zijn te verkrijgen.

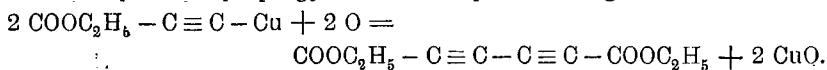
Acetyleenalkoholen ontstaan uit de magnesiumverbindingen en aldehyden en ketonen:



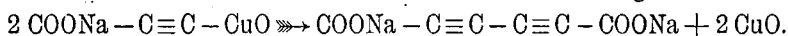
Acetyleenaethers laten zich als volgt bereiden:



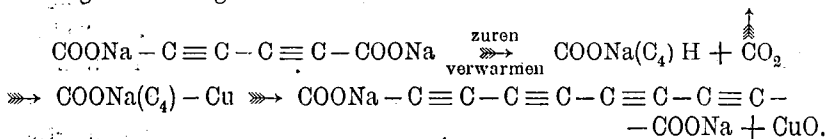
Tot geheel andere, niet minder interressante lichamen komen we door oxydatie der cuproverbindingen van monogesubstitueerde acetyleenderivaten, zooals door VON BAYER ¹⁾ toegepast. Hierdoor zijn ons de polyacetyleenverbindingen toegankelijk geworden. De oxydatie onder afscheiding van CuO geschiedt het best met roodbloedloogzout en verloopt voor propargylzuurester-koper als volgt:



De natriumzouten laten zich met evenveel succes gebruiken:



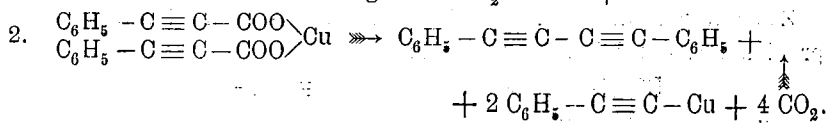
Uit dit diacetyleendicarbonzuur laat zich een stof met 4 drievoudige bindingen als volgt bereiden:



Zooals te verwachten, is het een zeer onbestendige stof. In het donker goed te bewaren, treedt in het licht na korten tijd reeds koolstofafscheiding op, terwijl groote hoeveelheden explosief kunnen ontleden.

¹⁾ VON BAYER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 675, 2269.

In latere tijd heeft STRAUSS¹⁾ zich met polyacetylene-derivaten bezig gehouden, waarbij hij o. a. additiereacties aan de drievoudige banden bestudeerde. Hij vond een eigenaardige synthese voor het diphenyldiacetyleen, n.l. door in een suspensie van het koperzout van phenylpropionzuur stoom te blazen, waarbij een reactie verloopt, die herinnert aan de ontleding van CuI_2 tot $\text{CuI} + \text{I}_2$.

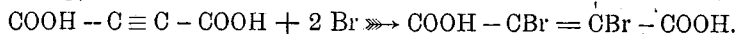


2. Additiereacties.

De meeste acetyleenverbindingen zijn, dank zij de onverzadigheid van den drievoudigen band, tot additie van verschillende reagentia in staat. De halogeenwaterstofzuren, ammoniak, aminen, water, alcohollen en phenolen, worden meer of minder gemakkelijk aan den drievoudigen band geaddeerd, waarbij groote invloed wordt uitgeoefend door de substituenten in het acetyleen.

Zeer vele acetyleenverbindingen zijn in staat door opnemen van chloor of broom den drievoudigen band in een enkelen om te zetten.

Echter meent het acetyleendicarbonzuur niet meer als 2 atomen broom op,

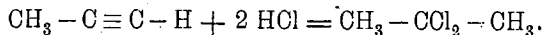


Het diphenyldiacetyleen kan in maximum 4 atomen broom binden:

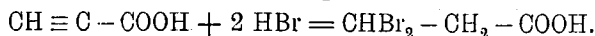
$$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 + 4 \text{Br} \gg \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CBr} = \text{CBr} - \text{CBr} = \text{CBr} - \text{C}_6\text{H}_5.$$

Zijn in een verbinding carboxylgroepen niet direkt naast de acetyleenbinding geplaatst, dan kunnen weer 4 atomen broom, tot volkomen verzadiging geaddeerd worden, zooals bijv. in stearolzuur.

Betreffende de additie van halogeenwaterstof kan opgemerkt worden, dat de halogeenatomen meestal aan hetzelfde C-atoom gebonden worden:



Bij de carbonzuren gaat het halogeenatoom naar het β C-atoom:



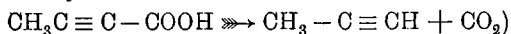
Van veel meer belang zijn de additiereacties, waarbij water aan den drievoudigen band opgenomen wordt onder vorming van ketonen. Hier geldt de regel, dat de waterstof aan dat C-atoom komt, waaraan reeds een waterstofatoom staat. De monogesubstitueerde acetylene-derivaten zullen aldus steeds ketonen geven. De wateradditie kan met behulp van verschillende „overbrengende” agentia ge-

¹⁾ STRAUSS, Lieb. Ann. 342, 190.

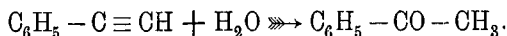
schieden; het best leenen er zich kwikzouten, vooral kwikchlorid, en zwavelzuur toe.

Echter is de additie ook mogelijk zonder een dezer stoffen, zooals DESGREZ ¹⁾ heeft aangetoond. Deze onderzoeker kon, door de acetylenen met een ruime hoeveelheid water op 300°–350° te verhitten, tal van ketonen met een vrij goede opbrengst bereiden.

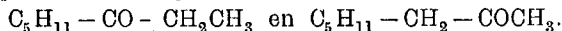
Zoo ontstaat uit allyleen $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (als bron hiervoor diende propiolzuur, dat bij 200° ontleedt:



en water tot 325° verhit, aceton en geen spoor aldehyd. Phenylacetyleen levert acetophenon:



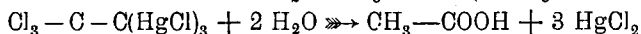
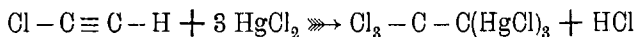
Uit $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ ontstaat een mengsel van twee ketonen:



Over de additie van water onder invloed van HgCl_2 werd reeds in het kort gesproken. Enkele voorbeelden mogen hier thans de algemeene toepasbaarheid der methode illustreeren.

De monogesubstitueerde acetyleenderivaten leveren bij de hydratatie, volgens den hierboven gegeven regel, steeds ketonen, de digesubstitueerde, mengsels van ketonen. Slechts het acetyleen zelf levert acetaldehyd, echter in niet zeer groote opbrengst; leidt men een stroom acetyleen door een met zoutzuur aangezuurde kwikchlorid-oplossing bij 100° dan is in het destillaat ten slotte vrij veel acetaldehyd aan te toonen, welks vorming aldus continu plaats vindt. Het is niet onwaarschijnlijk, dat op deze methode een technische bereiding van acetaldehyd gebaseerd kan worden.

Zeer interessant is de vorming van azijnzuur uit monochlooracetyleen en mercurichlorid:



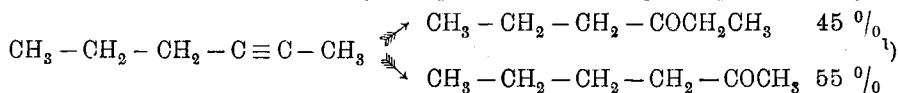
een reactie, die in twee opzichten belangrijk is; in de eerste plaats om den overgang van de groep $-\text{CCl}_3$ in $-\text{COOH}$, welke overgang nog slechts in enkele bijzondere gevallen is te realiseeren, en in de tweede plaats als strijdende tegen de opvatting van NEF, die in

C_2ClH een tweewaardig C-atoom aanneemt, n.l.: $\text{C} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, waaruit de vorming van azijnzuur slechts moeilijk is in te zien.

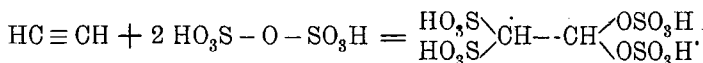
Andere mercurizouten (bromid, acetaat) leiden eveneens tot hydra-

¹⁾ Ann. chim. phys. (7) 3, 209.

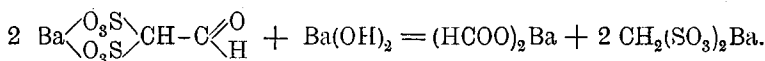
teering van de acetylenen, hoewel de werking minder energisch is als met het kwikchlorid. Met dit laatste zijn de meeste hydrateeringen uitgevoerd; bijv. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$



Zeer gemakkelijk is de wateradditie met behulp van zwavelzuur. Hiertoe wordt het acetyleenderivaat in geconcentreerd of desnoods rookend zwavelzuur opgelost, of ermede geschud. Na verloop van korten tijd op ijs uitgegoten, slaat het keton neer. Acetyleen zelf wordt door geconcentreerd zwavelzuur bijna niet opgenomen, wel door rookend zwavelzuur. SCHROETER²⁾, heeft een uitvoerig onderzoek ingesteld over de wateropneming door het acetyleen onder invloed van oleum. De resultaten van dit onderzoek zijn in het kort de volgende. Bij 30°—40° neemt 50 % oleum ongeveer 6 % van zijn gewicht aan acetyleengas op, waarbij ontstaat het disulfaat van het disulfoacetaldehyd, volgens:



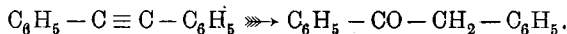
Wordt dit lichaam op ijs uitgegoten en met bariumcarbonaat ge-neutraliseerd, dan ontstaat er uit het bariumzout van disulfoacetaldehyd, $\text{Ba} \begin{array}{c} \text{O}_3\text{S} \diagup \\ \text{O}_3\text{S} \diagdown \end{array} \text{CH} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$, hetwelk met $\text{Ba}(\text{OH})_2$ als volgt ontleedt, onder vorming van het bariumzout van methionzuur en van mierenzuur.



Bij deze reacties vormt zich dus volgens dit onderzoek, geen aldehyd zelf, maar derivaten ervan, een resultaat, dat ook vroeger reeds verkregen was door BERTHELOT³⁾ en LAGERMARK⁴⁾.

Enkele voorbeelden van hydratatie bewerkt door zwavelzuur zijn de volgende.

Door 80 proc. zwavelzuur wordt tolaan in desoxybenzoin omgezet:



Diamidotolaan wordt buitengewoon gemakkelijk omgezet in het bijbehorende desoxybenzoinderivaat, n.l. reeds door verwarmen met verdund zwavelzuur.

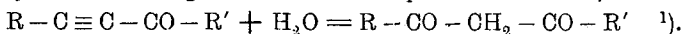
1) MICHAEL, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2143.

2) SCHROETER, Lieb. Ann. 303, 114.

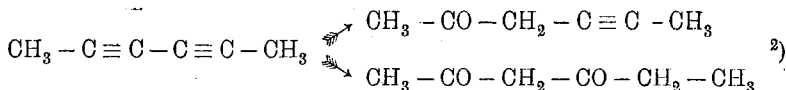
3) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 57, 82.

4) LAGERMARK en ELTEKOW, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 637; 13, 693.

Acetyleenketonen gaan door wateropname over in β diketonen:

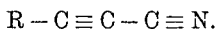


Ook polyacetyleenderivaten zijn voor de reactie geschikt en gaan in ketonen over. Zoo neemt dimethyldiacetyleen 1 of 2 molekulen water op en vormt een mengsel van:

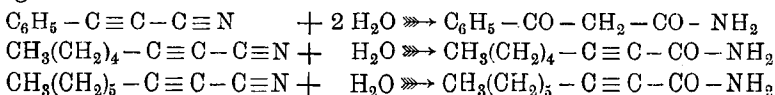


Waar hier reeds een trapsgewijze wateropnemen te voorschijn komt, is het niet te verwonderen, dat bij de acetyleennitrilen deze eigenschap duidelijker wordt. De wateropneming der acetylenen is tot op zekere hoogte het analogen van de verzeeping der nitrilen tot zuuramiden; in beide gevallen wordt een molekuul water aan den driedvoudigen band geaddeerd, hetwelk bij de acetylenen leidt tot vorming van ketonen, $-CO-CH_2$, bij de nitrilen tot zuuramiden, $-CO-NH_2$. Theoretisch zal het zeer interessant zijn, na te gaan, welke driedvoudige binding, n.l. die tusschen twee koolstofatomen, of die tusschen een koolstof- en een stikstofatoom, het eerst door water onder invloed van hetzelfde reagens aangegrepen wordt. MOUREU en LAZENNEC ³⁾, hebben een zeer belangrijke bijdrage tot opheldering van dit vraagstuk kunnen leveren.

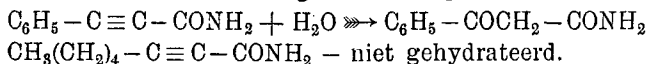
Zij gingen na, tot hoever de hydrateering ging onder invloed van geconcentreerd zwavelzuur bij verbindingen van het type:



In het geval dat R was een phenylgroep nam het acetyleennitril twee molekulen water op en ging over in een ketozuuramid. In het geval echter, dat R was $CH_3(CH_2)_4$ of $CH_3(CH_2)_5$ werd slechts de nitrilgroep aangegrepen en niet de acetyleenbinding. Een en ander volgens de reacties:



Hiermede in overeenstemming is het volgende:



Twee verklaringen zijn voor de scherpe tegenstelling tusschen de aromatische en alifatische acetyleennitrilen denkbaar. Het meest waarschijnlijk lijkt mij, dat „sterische hinderings” bij de alifatische

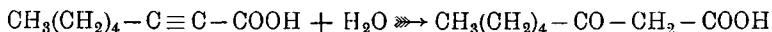
1) MOUREU en DELANGE, Bull. soc. chim. (3) 25, 302.

2) GRINER, Ann. chim. phys. (6) 26, 360.

3) MOUREU en LAZENNEC, Bull. soc. chim. (3) 35, 520.

derivaten een rol speelt. Echter is het ook mogelijk, dat de negativiteit der phenylgroep invloed op de meer volkomen hydratatie uitoefent. Nieuwe experimenten zullen noodig zijn om dit vraagsuk tot oplossing te brengen. Een methode om toch te komen tot de ketonzuuramiden der alifatische nitrillen zal hieronder ter sprake komen.

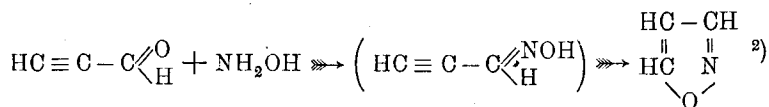
In een enkel geval gelukt de hydrateering van acetyleenderivaten met behulp van alkali ¹⁾. Sommige acetyleencarbonsuren gaan n.l. door koken met alcoholische kali in de ketonzuren over:



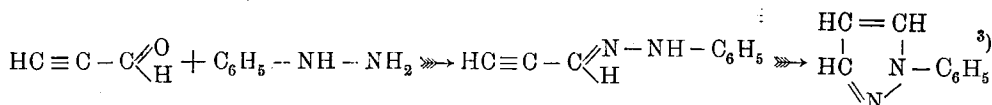
Met waterige alkalioplossing gekookt ontstaat steeds het bijbehorend keton onder CO_2 -afsplitsing.

Van zeer veel interesse zijn de condensaties van acetyleenderivaten met aminen, hydrazinen of hydroxylaminen. Vooral de aldehyden, ketonen en nitrilen, afgeleid van het acetyleen, zijn tot deze reacties in staat. In sommige gevallen heeft de additie in eerste instantie plaats aan den drievoudigen band, in andere gevallen aan de carbonyl- of de nitrilgroep. Bijna steeds echter gaat de reactie verder door inwendige condensatie tot een ringsysteem. Enkele voorbeelden mogen het hiervorenstaande duidelijk maken.

De meest eenvoudige reactie van dezen aard is die tusschen propargylaldehyd en hydroxylaminen. In plaats van het verwachte oxim, ontstond door isomerisatie isoxazol:



Met phenylhydrazin heeft een analoge reactie plaats:

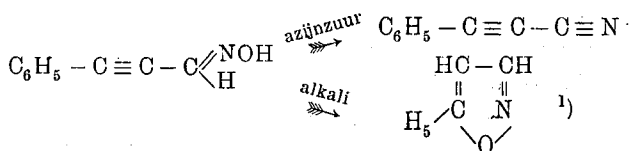


Daarentegen kon van phenylpropargylaldehyd het oxim bereid worden, dat met azijnzuuranhydrid in nitril overgaat. Met een druppel alkali heeft echter ringsluiting plaats tot phenylisoxazol:

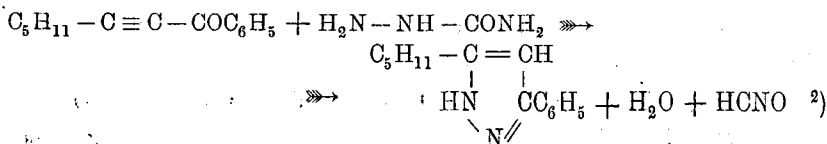
¹⁾ MOUREU en DELANGE, Compt. rend. **132**, 1121; **136**, 753.

²⁾ CLAISEN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3665.

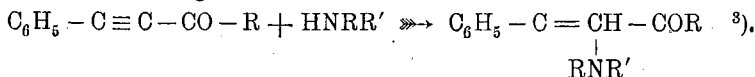
³⁾ Ibid.



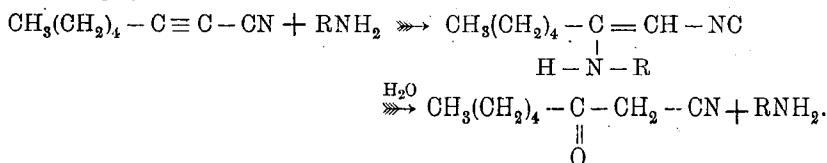
Inwerking van semicarbazid op oenanthylideenphenylketon levert een pyrazolderivaat:



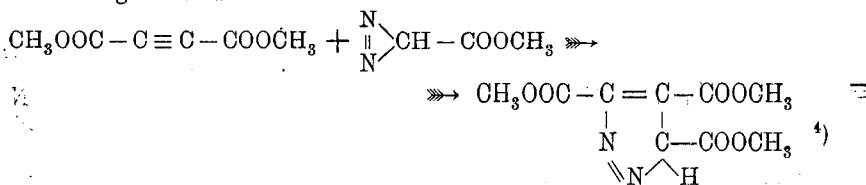
Primaire en secundaire amienen werken op ketonen, nitrilen en zuuramiden als volgt:



Onder invloed van zuren (gebruikt werd oxaalzuur) splitst zich het amien weer af en wordt onder wateropname een nitrilketon gevormd, dat bij verzeeping in het bijbehorend ketonzuuramid overgaat. Langs dezen omweg kunnen we aldus geraken tot de ketonzuuramiden, die zich door direkte wateropneming onder invloed van zwavelzuur niet vormden uit de acetyleennitrilen, zooals op voorgaande pagina vermeld is:



Alifatische diazoverbindingen addeeren zich eveneens aan den drievoudigen band:



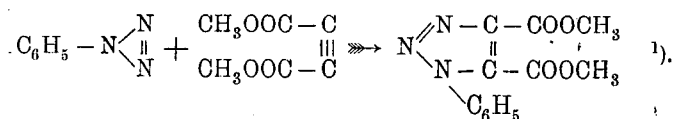
Het is een bij gewone temperatuur reeds zeer gemakkelijk verlopende reactie. Zoo ook de volgende:

1) CLAISEN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3665.

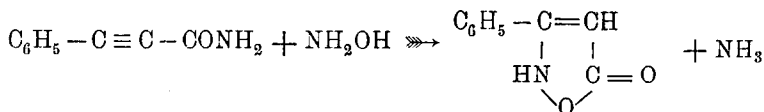
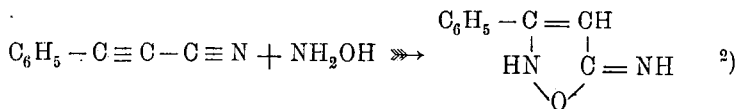
2) MOUREU en DELANGE, Bull. soc. chim. (3) **25**, 307.

3) MOUREU en LAZENNEC, Ibid. (4) **1**, 1062-66.

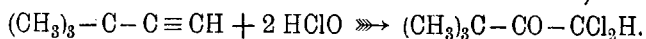
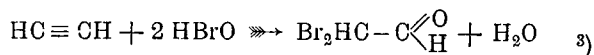
4) BUCHNER, Lieb. Ann. **273**, 252.



Inwerking van hydroxylamin op nitrilen of zuuramiden leidt tot isoxazonimininen resp. isoxazonen:



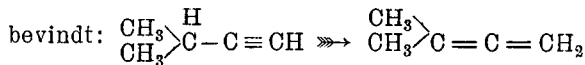
Als een laatste voorbeeld van additiereacties aan den drievoudigen band moge hier de inwerking van HClO en HBrO vermeld worden. Acetyleenkoolwaterstoffen nemen twee molekulen dezer zuren op onder vorming van dihalogeנקetonen, bijv.:



3. Isomerisatieverschijnselen bij Acetyleenderivaten.

Zeër in het kort moge hier vermelding vinden de eigenaardige isomerisatie, die verscheiden acetyleenkoolwaterstoffen ondergaan bij behandelen met alkoholische kali. Bij verwarming op 170° met dit reagens bleek bijv. aethylacetyleen over te gaan in dimethylacetyleen: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \equiv \text{CH} \xrightarrow{170^\circ} \text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$. 4)

FARWORSKI verklaart deze overgang door additie en opvolgende wederafsplitsing van alkohol. De isomerisatie gelukt slechts als aan de acetyleengroep een primair koolstofatoom gebonden is. Bevindt zich een secundair koolstofatoom naast de acetyleenbinding, dan gaat de isomerisatie slechts tot een alleenderivaat. Geen isomerisatie treedt op, als zich naast den drievoudigen band een tertiair C-atoom bevindt:

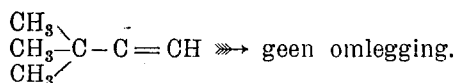


1) MICHAEL, Amer. Chem. Journ. 20, 377.

2) MOUREU en LAZENNEC, Bull. soc. chim. (4) 1, 1079.

3) FARWORSKI, Journ. f. prakt. Chem. 51, 535; N. WITTORF, Chem. Zentral-Blatt 1900, II, 29.

4) Journ. f. prakt. Chem. 44, 208; 37, 382.

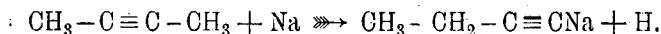


Als product der isomerisatie treden die koolwaterstoffen op, die de meeste methylgroepen hebben, terwijl de drievoudige binding meer naar het midden van het molekuul verschoven wordt.

Ook polyacetyleenverbindingen vertoonen de isomerisatiereacties:



Verschuiving van den drievoudigen band naar eindstandige C-atomen heeft plaats bij inwerking van Na-metaal, getuige:



4. Halogeensubstitutieprodukten der Acetyleen-koolwaterstoffen.

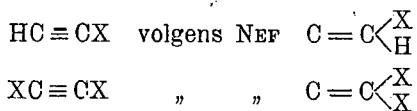
Het acetyleen zelf geeft aanleiding tot vorming van twee series halogeenaafgeleiden: C_2XH en C_2X_2 .

Monogesubstitueerde acetyleenderivaten leveren: RC_2X .

Tusschen de halogeenvverbindingen afgeleid van het acetyleen zelf, en die ontstaan uit de monogesubstitueerde derivaten bestaan zeer groote verschillen, nog sprekender als die, welke we geconstateerd hebben bij de metaal-, speciaal natrium-verbindingen (zie pag. 396).

De halogeenderivaten der monogesubstitueerde acetylenen vertoonen de gewone eigenschappen van stoffen, waarin een drievoudige band aanwezig is; het eenige merkwaardige is, dat het halogeenaatoom vaster gebonden is als gewoonlijk in alkylverbindingen, en aldus de gewone omzettingsreacties niet of minder duidelijk vertoont.

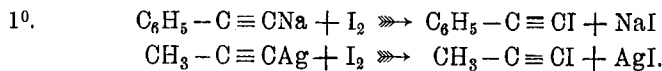
De halogeenaafgeleiden van het acetyleen zelf wijken daarentegen in zooverre af, dat hun reactiviteit een onevenredig grootere is; alle worden door de zuurstof der lucht sterk veranderd, verscheidene onder hevige explosies; hun verdunde oplossingen phosphoresceeren, waarbij ozon optreedt, ze verspreiden veelal een ondragelijken reuk en zijn uiterst vergiftig. De geheel afwijkende eigenschappen dezer halogeenvverbindingen zijn voor NEF ¹⁾ aanleiding geweest tot het aannemen hunner acetylideenstructuur, waarin een tweewaardig C-atoom:



Zooals reeds gezegd vertoonen de halogeenvverbindingen der ace-

¹⁾ NEF, Lieb. Ann. 298, 332; 308, 292.

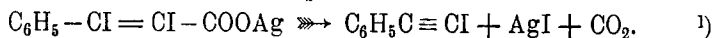
tyleenderivaten geen bijzondere eigenschappen. De bereiding kan op verschillende manieren geschieden:



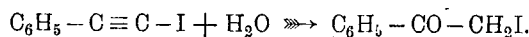
Men zou hier polyacetyleenverbindingen kunnen verwachten, welke echter niet ontstaan.

2^o. Afsplitsen van HX uit verbindingen: $\text{RCH}=\text{CX}_2$ met NaOH.

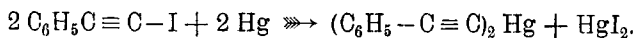
3^o. Afsplitsen van AgX en CO₂ uit halogeen-aethyleen-carbonzuren:



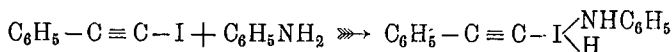
Het zijn aangenaam riekende niet vergiftige stoffen, die de gewone acetyleenreacties vertoonen, bijv. hydrateering met zwavelzuur onder vorming van ketonen:



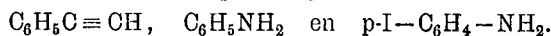
Met Hg-metaal ontstaat:



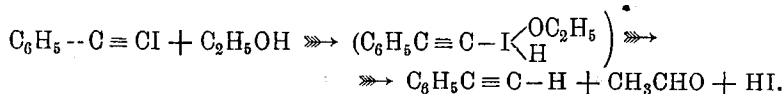
Het halogeenatoom heeft, zooals reeds vermeld, eenigszins afwijkende eigenschappen. Met tertiaire amienen bijv. ontstaan geen quaternaire ammoniumbasen. Met anilin wordt uit phenylacetyleen-jodid een goed gekristalliseerd additieprodukt gevormd, waarin het I-atoom in driewaardigen vorm voorkomt:



Bij verhitten met aether op 100 gr. ontstaat hieruit:



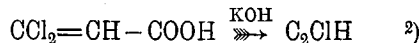
Met alcoholische kali verhit heeft de volgende reactie plaats:



Het is niet gelukt een jodose of een jodoverbinding te verkrijgen. Broom- en chloor-phenylacetyleen gedragen zich analoog; alleen kon het anilineadditieprodukt niet afgezonderd worden.

Van het acetyleen zelf zijn tot nu toe de volgende halogeen-derivaten bekend geworden: C₂HCl, C₂HBr, C₂I₂, C₂Br₂.

Het eerste is als volgt bereid:



C₂HBr is verkregen door HBr-afspitsing met loog uit C₂H₂Br₂³⁾.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 4115.

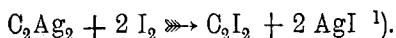
2) Lieb. Ann. 203, 87.

3) Ibid. 216, 241.

Het zijn hoogst explosieve stoffen, die gemakkelijk ontvlammen en onder enorme warmteontwikkeling verbranden tot o. a. HBr, CO en CO₂. Ze zijn eenigszins oplosbaar in water of verdund salpeterzuur, welke oplossingen sterk phosphoresceeren. Met KOH of Cu₂Cl₂ vormt zich acetyleen. In de koude neemt C₂HBr 2 atomen I op en gaat over in C₂HBrI₂, waaruit zich door het zonlicht, of vlugger door logen C₂I₂ vormt, onder afsplitsing van HBr.

Dijoodacetyleen, C₂I₂, kan op verschillende manieren bereid worden.

1. Uit acetyleenzilver en jodium. (Met broom ontstaat uit acetyleenzilver uitsluitend perbroomaethyleen).

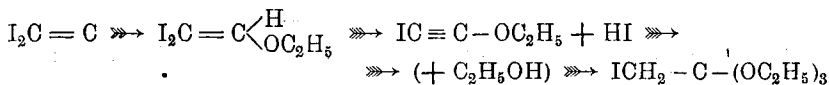


2. Volgens: $C_2I_4 + 2 KOH \gg C_2I_2 + KI + H_2O + O \quad 2).$

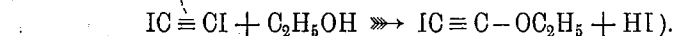
3. Uit C₂I₄ met 1½ mol. KOH, naast acetyleen. ²⁾

4. De beste methode ter bereiding van C₂I₂ is die van BILTZ, in zijn oorspronkelijken of verbeterden vorm. ³⁾ De waterstofatomen van acetyleen worden hierbij door jodium of hypojoditen aangegrepen en door joodatomen vervangen.

Het acetyleendijodid kristalliseert in fijne, witte naalden, het is zeer vluchtig en verspreidt een uiterst onaangename reuk. Bij verwarming boven het smeltpunt (78°) treedt heilige explosie op. Met alcoholische NaOH ontstaat in eerste instantie dijoodvinylaether, dat onder de reactieomstandigheden niet bestaanbaar is en overgaat in:



(reactieschema volgens NEF. Ook te schrijven als volgt:



(Uit perbroomaethyleen, C₂Br₄ ontstaat met NaOC₂H₅ dibroomvinylaether, welke afgezonderd kan worden. NEF neemt aan, dat hier in eerste instantie verloopt: CBr₂ = CBr₂ $\gg$ C = CBr₂).

De alcoholadditie tot vinylaether heeft een analoon in de additie van alcohol aan isonitrilen:



Dibroomacetyleen wordt bereid volgens LEMOULT ⁵⁾, door n.l. aan

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2275.

2) NEF, loc. cit.

3) BILTZ, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1200; 37, 4412.

4) SMITH, Amer. Chem. Journ. 16, 378.

5) LEMOULT, Bull. soc. chim. 33, 193.

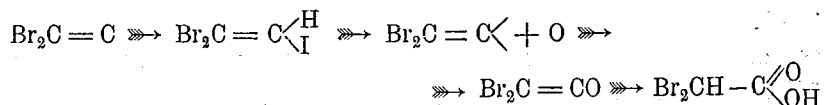
tetrabroomaethaan 2 mol. HBr te onttrekken, achtereenvolgens met droog NaOC_2H_5 en een getitreerde hoeveelheid natronloog:



Men moet bijzondere maatregelen nemen om het product af te zonderen, daar het aan de lucht spontaan ontvlamt en tot explosie aanleiding kan geven. Het is een olieachtige vloeistof (s.g. 2), onoplosbaar in water, oplosbaar in organische oplosmiddelen. Jodium addeert zich onder vorming van $\text{C}_2\text{Br}_2\text{I}_2$, dezelfde stof die NEF verkreeg door broomadditie aan C_2I_2 . Hieruit blijkt o.a. de gelijke structuur van C_2Br_2 en C_2I_2 .

Voor al deze verbindingen heeft NEF, zooals reeds vermeld, voorgesteld de acetyldeeenformule. Het groote verschil in eigenschappen tusschen bijv. $\text{Br} - \text{C} \equiv \text{CH}$ en $\text{BrC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ wordt volgens NEF niet voldoende verklaard door de substitutie van een H-atoom door een methylgroep. De redeneering is dus zeer plausibel, dat de totaal afwijkende eigenschappen van $\text{BrC} \equiv \text{CH}$ etc. gezocht moeten worden in een andere structuur. Daar in verscheidene opzichten overeenkomst bestaat tusschen de halogeenaacetylenen en bijv. CO, blauwzuur, knalzuur, waarin een tweewaardig C-atoom algemeen aangenomen wordt, is NEF gekomen tot opstelling van zijn acetyldeeenformule met een tweewaardig C-atoom.

Het is hem, evenmin als zijn leerling LAWRIE ¹⁾ gelukt, langs experimenteelen weg een bewijs te leveren voor de juistheid zijner opvatting. LAWRIE, wiens bewijsvoering het beste is, liet op Cr_2Br_2 , HI inwerken; uit het hierbij gevormde dibroomjoodaethyleen ontstond met rookend salpeterzuur dibroomazijnzuur: $\text{Br}_2\text{HC} - \text{COOH}$. Uit dit reactieverloop concludeerde LAWRIE, dat ook in de uitgangsstof C_2Br_2 beide broomatoemen aan hetzelfde C-atoom gebonden waren, $\text{C} = \text{CBr}_2$, waarmede de aanwezigheid van een tweewaardig C-atoom bewezen was, daar uit een molekulairgewichtsbepaling de enkelvoudige formule bleek. Het reactieschema wordt nu aldus:

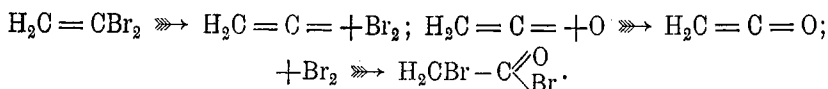


Ook de overgang van tribroom- en perbroomaethyleen in respectievelijk tribroomazijnzuur en tribroomacetylbromid door oxydatie met HNO_3 volgens DEMOLE ²⁾ kan zoo verklaard worden. As-di-

¹⁾ LAWRIE, Amer. Chem. Journ. **36**, 487.

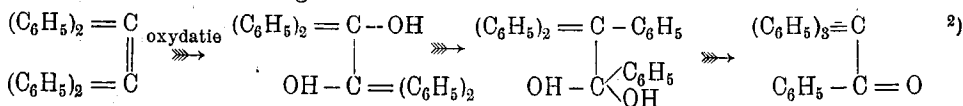
²⁾ DEMOLE, Ber. d. deutsch. Ges. **11**, 315; **12**, 2245.

broomaethyleen vormt bij behandeling met sterk salpeterzuur broom-acetylbromid.



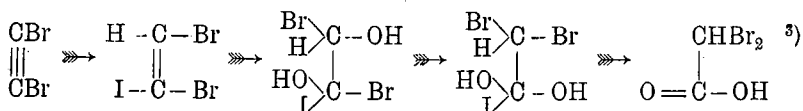
Echter is ook een andere, zeer plausible verklaring te geven van de vorming van dibroomazijnzuur uit dibroomacetyleen, waarbij uitgegaan wordt van de echte acetyleenstructuur van het C_2Br_2 ¹⁾.

Het is n.l. een bekend feit, dat bij dergelijke oxydaties intramoleculaire atoomverschuiving kunnen optreden. Een bekend voorbeeld hiervan is het volgende:



We hebben hier aldus te maken met een geval van pinakolin-omlegging.

BILTZ verklaart de vorming van het dibroomazijnzuur uit C_2Br_2 en ook de omzettingen van DEMOLE op gelijke wijze:



Door deze theorie wordt het bewijs van LAWRIE voor de acetylideenstructuur der onderhavige stoffen belangrijk verzwakt.

Ook de andere argumenten door NEF en LAWRIE aangevoerd zijn niet voldoende steekhoudend gebleken. Een belangrijke steun voor NEF's theorie werd hem ontnomen, toen bleek, dat een stof C_3HI door PERATONER ⁴⁾ bereid, en beschreven als een weinig reactieve, niet vergiftige en aangenaam riekende stof, een mengsel bleek te zijn van verschillende aetyleenderivaten. Het door NEF zoo gretig gezochte isomeer met een drievoudigen band is nog niet gevonden.

Eigenaardig en weinig in overeenstemming met de formule $\text{C}=\text{CBr}_2$ is nog het feit, dat deze stof slechts in nascenten toestand alcohol, phenol, etc. opneemt, daarbij overgaande in: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{CBr}_2$ bijv. Is eenmaal het dibroomacetyleen gevormd, dan is het, zelfs bij 100° , vrijwel inactief tegenover bovenge-

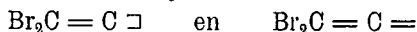
1) BILTZ, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 46, 143.

2) WERNER en GROB, Ibid. 37, 2889.

3) BILTZ, loc. cit.

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2718; PERATONER, Gazz. 19, 587.

noemde agentia. LAWRIE verklaart dit gedrag door aan te nemen twee vormen van dibroomacetyleen:



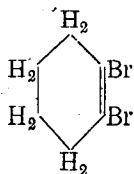
waarvan de eerste voorstelt den bestendigen vorm, de tweede den reactieven, nascenten vorm.

Evenmin als er strikte bewijzen zijn gebracht vóór de acetylideen-formule, evenmin zijn er ook strenge bewijzen tégen gebracht. Welke van de twee opvattingen de juiste is, of dat beide opvattingen van de constitutie der halogeenaacetylenen niet juist zijn, is met de tegenwoordige kennis dezer verbindingen niet uit te maken.

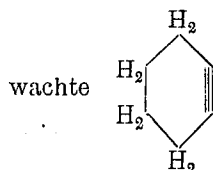
5. Ringsystemen met een drievoudigen band.

De spanningstheorie van VON BAYER doet verwachten, in verband met de structuur van $-\text{C}\equiv\text{C}-$, dat dergelijke ringsystemen slechts mogelijk zijn als de ring door een groot aantal atomen gevormd wordt.

FAWORSKY ¹⁾ heeft getracht een cyclohexin te bereiden door uit



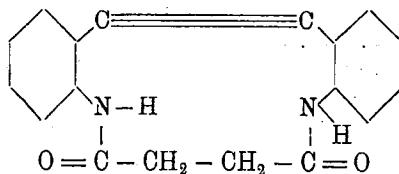
met natrium de broomatomen af te splitsen. Het ver-



wachte

ontstond echter niet. Een twaalfring met een

drievoudigen band (het eerste voorbeeld dezer ringsystemen) kon door RUGGLI ²⁾ bereid worden:



Een uitgebreid veld van onderzoek, van groot belang voor de kennis der ringsystemen, ligt hier nog open.

Sido-ardjo, S. F. „Boedoeran”, Januari 1914.

¹⁾ Lieb. Ann. 390, 122.

²⁾ Ibid. 392, 92.

Boekaankondigingen.

Der Eisenbeton. Kolloid-chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen von Dr. PAUL ROHLAND. Leipzig, OTTO SPAMER, 1912, 67 p.p., 2 Tafeln, M. 3.—.

Het feit, dat ijszerbeton van Franschen oorsprong is, heeft helaas bij ons ook den naam gewapend beton als vertaling van beton doen ingang vinden, waar wij anders vlug genoeg zijn met een naam uit het Duitsch te vertalen. Mij rijkt ijszerbeton een juistere benaming.

Het belang, van deze betrekkelijk nieuwe bouwstof, om haar zoo maar even te noemen, is niet te overschatten; zij is een wonderlijk materiaal met haast alleen goede eigenschappen. De verklaring van deze is echter volstrekt niet zoo eenvoudig, zoodat de theoretische beschouwingen van ROHLAND daarom zeer welkom zijn voor hen, die meer wenschen dan alleen een goed materiaal.

ROHLAND zegt, dat niettegenstaande de zeer snelle zegetocht van het ijszerbeton, wat betreft zijn toepassing, het chemische en fysische karakter een onbekend terrein gebleven is.

Zijn persoonlijke praktische ervaringen en experimenteele studiën zijn daarom van belang, ook al dragen de mededeelingen zeer sterk het karakter van alleen eigen werk.

De inhoud van het werkje is verdeeld in zeven hoofdstukken en wel: 1. geschiedenis, 2. het ijszer, 3. het cement, 4. het ijszerbeton, 5. gedrag van ijszerbeton ten opzichte van allerlei vloeistoffen, 6. ijszerbetonbeschermmiddelen.

De bedoeling van SCHILLER's onjuistheid „Es gibt keinen Zufall” als motto op de eerste bladzijde, is mij na lezing van het interessante boek niet duidelijk geworden, ook niet het hier en daar opdringen van teleologische opmerkingen.

De voor de bouwtechniek inderdaad hoogst belangrijke uitvinding van den franschen tuinman MONIER zou stellig niet gedaan zijn door een technicus, die met behoorlijke materiaalkennis was toegerust; het gedrag toch van ijszer en van cement zou te voren niet wijzen op een zoo gunstige combinatie. Om maar een enkel punt al dadelijk te noemen, wie zou te voren gedacht hebben, dat het ijszer volkomen roestvrij zou blijven, wie zou gedacht hebben dat de aanhechting tusschen beide zoo geheel verschillende stoffen zoo vast zou zijn, als het geval blijkt te zijn?

Het onderwerp roesten van ijszer is veel gecompliceerder dan door ROHLAND wordt voorgesteld, maar dat doet er nu betrekkelijk weinig toe, omdat het in cement toch roestvrij opgesloten zit. (De mededeeling dat in ijszer 5% C zit (p. 15) is natuurlijk een drukfout).

In de gelukkige omstandigheid, dat ijszer het goedkoopste metaal is en een uitzettingscoëfficiënt heeft, die vrijwel gelijk is aan dien van cement, zien wij nu nog niet zoo dadelijk een einddoel der natuur! Maar wel volgt daaruit, dat ijszerbeton vrijgoed bestand is tegen hooge temperatuur en dus bijv. bij brand zich lang goed kan houden.

Het spreekt van zelf, dat bij de beschouwingen omtrent de eigenaardige bindende kracht van cement de koloidale toestand een hoofdrol speelt. Bij

de waardeering van het feit, dat van alle onedele metalen nu weer juist het ijzer het eenige is, dat door alkaliën, casu quo calciumhydroxyde, niet wordt aangetast, behoeft niet de natuurdoelmatigheid te worden gehaald (het zou heel wat doelmatiger geweest zijn, als ijzer nooit roestte) maar deze omstandigheid is wel in hooge mate gunstig geweest voor de snelle ontwikkeling van het gebruik van ijzerbeton. In het ijzerbeton heeft men nu niet alleen een uitstekend maar ook tevens een betrekkelijk weinig kostbaar materiaal en dat is van grooten invloed op de snelheidstoename van zijn toepassing.

ROHLAND wijst er op, dat waar de bijzondere werking van de aanhechting van cement en ijzer te danken is aan den koloidalen toestand van het cement, er geen voordeel aan verbonden is het ijzer anders dan gewoon glad te maken en al die diverse haringgraatprofielen geen zin hebben:

Merkwaardig is het zeker toch wel, dat door de combinatie van een zeer trekvast metaal, het ijzer, en een zeer drukvast conglomeraat, beton, een materiaal ontstaat, dat daardoor zeer buigvast is. Want wel haalt de theoretische mechanica trek- en drukspanning uit elkaar, de praktische mechanica echter maakt van het ijzer en de cement toch maar weer een enkel materiaal, zij het ook met ongelijke verdeling van een en ander.

ROHLAND's boekje draagt het stempel van geschreven te zijn door iemand, die het weet, zoowel van de practische als van de theoretische zijde, en het heeft bovendien het voordeel van zeer beknopt te zijn.

A. Vo.

Modern Inorganic Chemistry by J. W. MELLOR, D.Sc. London, 39 Paternoster Row, LONGMANS, GREEN and Co., 1912, 871 p.p., 316 fig., geb. 7/6.

Een modern chemieboek is natuurlijk eigenlijk meer fysica dan chemie en zoo ook dit, maar het is een zeer merkwaardig boek, niet voor beginners, want die zouden stellig in de war raken door zooveel onvastheid, zooveel twijfel en contrabeschouwing.

Voor wie nog min of meer door hun leeftijd vastzitten aan de chemie van een vijfentwintig jaar geleden is het soms moeilijk, zich nu weer geheel los te maken van die waarheden van toen, die nu al lang niet meer waar zijn; de chemie is er niet gemakkelijker op geworden, sinds dien tijd, dat het gelijktéeken nog gold voor het aangeven van hetgeen er gebeurde en het lijkt mij voor een leeraar tegenwoordig geen gemakkelijke taak om precies te weten, op welke wijze de tegenwoordige chemische waarheid gedraaid moet worden, dat de leerlingen genoeg weten en niet te veel.

Het boek van MELLOR las ik met buitengewoon genoegen geheel door, ter vervanging van vroegere kennis. Hij heeft een bijzonder vermogen om uit de overweldigend groote massa gegevens juist de interessante te kiezen en vooral te streven naar het geven van chemisch inzicht veel meer dan zooals vroeger chemische feiten.

Het is ondoenlijk maar ook niet noodig, om van die 200000 anorganische verbindingen een groot deel te kennen. De meeste menschen hebben er veel meer aan, om overeenkomst en verband te kennen en het lezen van

de heldere uiteenzettingen met de bezwaren er tegen geeft aanstonds de overtuiging, dat de schrijver en chemie en fysica volkomen beheerscht.

MELLOR's laatste zin is, dat de wetenschap correctie tart maar ook koestert en dat is ook wel het karakter van zijn boek. Naast de gronden voor theoriën en hypothesen geeft hij ook wel degelijk de zwakke zijden en twijfel, bijv. aan de geheele juistheid van de ionentheorie, de transmutatie, het periodieke stelsel en alle andere strijdpunten, zooals valentie, osmotischen druk, enz.

Persoonlijk spijt het mij, dat hij het periodieke stelsel nog zoo handhaaft; dat is trouwens in Amerika nog algemeen het geval en het schijnt hem niet opgevallen te zijn, dat de vermeende periodiciteit in eigenschappen, die in numerieke waarden zijn vast te leggen, een heel andere is dan die der atoomgewichten, wat trouwens heel natuurlijk is, omdat die zoogenaamde fysische eigenschappen behooren bij moleculen resp. molecuulcomplexen en die staan nog in een onbekend verband tot atomen, voor zoover wij nu denken aan de vaste stoffen.

Uit het zeer kennelijk verband en de merkbare verwantschap tusschen sommige groepen van elementen, meer speciaal de inerte gassen, de halogenen, de alkalimetalen, volgt allerm minst, dat er nu ook weer verband zou zijn tusschen groepen onderling.

Op één plaats slechts wijst hij op de waarschijnlijkheid, dat eigenschappen niet alleen zullen afhangen van aantal doch ook van configuratie; dit punt hadden wij gaarne verder uitgesponnen gezien. Wat zou er van de koolstofchemie terecht gekomen zijn, als alleen gelet ware op de elementair-analyse!

MELLOR's chemieboek lijkt mij ook bij uitstek geschikt voor niet-chemici, die op de hoogte willen zijn van de moderne inzichten. De wijze van schrijven is bijzonder boeiend; het is in de eerste plaats beschouwend, daarna mededeelend en meer algemeen dan bijzonder.

A. Vo.

Landbouwscheikunde, bevattende de toepassing van de voornaamste beginselen der scheikunde op den landbouw, in populairen vorm behandeld door Dr. G. H. Coops, 2^e druk. Groningen, P. Noordhoff, 1913, 148 p.p., f 1.75, geb. f 2.—.

Een boek, waarin een populairere behandeling van die deelen der scheikunde gegeven wordt, die voor den practischen landbouwer van belang zijn, voorziet zeker in een groote behoefte. Jammer, dat in dit boek, dat overigens goed is opgezet, zooveel onnauwkeurigheden voorkomen. Zoo treffen we b.v. in het hoofdstuk „grond” geen enkele bladzijde aan, waarop niet een verkeerde voorstelling of onjuistheid voorkomt; ook de hoofdstukken „grondbewerking” en „bemesting” laten te wenschen over.

Het is bij een eventueelen herdruk te hopen, dat het boekje nog eens grondig herzien wordt, daar het zeker veel nut kan stichten. J. H. A.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Prof. H. E. BOEKE. Over dezen oud-landgenoot, onlangs benoemd tot hoogleeraar te Frankfurt a. M., kunnen wij het volgende mededeelen.

HENDRIK ENNO BOEKE werd 12 Sept. 1881 te Wormerveer geboren. Na vijf klassen van het Gymnasium en twee van de H.B.S. te Amsterdam te hebben doorloopen, werd hij in September 1900 aan de Universiteit van Amsterdam ingeschreven, waar hij o.a. onder leiding der hoogleeraren BAKHUIS ROOZEBOOM en van DER WAALS Sen. studeerde. Hij promoveerde daar 24 April 1906 tot doctor in de scheikunde op een proefschrift „De mengkristallen bij natrium-sulfaat, -molybdaat en -wolframaat”, bewerkt in het laboratorium van Professor TAMMANN te Göttingen.

Na een kort oponthoud aan het Rijkslandbouwproefstation te Goes, werd BOEKE assistent aan het mineralogisch-geologisch instituut der Technische Hoogeschool te Hannover en ging in Mei 1908 als assistent aan het mineralogisch-petrographische instituut naar de Universiteit te Königsberg i. Pr. over. Daar was hij, tengevolge van de beroeping van Professor RINNE naar de Universiteit te Kiel, in het wintersemester 1908-1909 met de colleges en practica voor mineralogie en petrographie belast.

Met ingang van 1 April 1910 word BOEKE tot „etats-mässiger ausserordentlicher Professor der physikalisch-chemischen Mineralogie und Petrographie” aan de Universiteit te Leipzig beroepen. Hij volgde echter reeds in April 1911 een beroep tot buitengewoon hoogleeraar in de mineralogie en petrographie aan de Universiteit Halle-Wittenberg te Halle a. S. en zal thans als gewoon hoogleeraar en instituutsdirecteur den leerstoel voor mineralogie en petrographie aan de 1 Oktober 1914 te openen Kon. Pruisische Universiteit Frankfurt a. M. bezetten.

De volgende publicaties verschenen van zijn hand:

1. Dissertatie Amsterdam 1906. De mengkristallen bij natrium-sulfaat, -molybdaat en -wolframaat.
2. Deutsche bewerkung dier dissertatie: Die Mischkristallen von wasserfreiem Natrium-Sulfat, -Molybdat und -Wolframat. Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 355-381 (1906).
3. Ueber eine abnorme Erniedrigung der Umwandlungstemperatur, bei Mischkristallen. Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 686-688 (1906).
4. Ueber das Verhalten von Baryum- und von Calciumcarbonat bei hohen Temperaturen. Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 244-248 (1906).
5. Met F. RINNE. Die Modifikationsänderung des Schwefeleisens. Ibid. 53, 328-343 (1907).
6. Met F. RINNE. El Inca, ein neues Meteoreisen. Neues Jahrb. f. Mineral. Festband 1907, 227-255.
7. Physikalisch-chemische und mineralogische Studien über das Vorkommen von Brom und Jod in den Kalisalzablagerungen. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berlin 1908, 439-441.
8. Ueber das Kristallisationsschema der Chloride, Bromide und Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und Fehlen von Jod in den Kalisalzagerstätten. Zeitschr. f. Kristall. 45, 346-391 (1908): Habilitationsschrift Königsberg i. Pr.
9. Isotrimorphismus von Carnallit und Bromcarnallit, Zentralbl. f. Miner. 1908, 710-712.
10. Met F. RINNE. Ueber Thermometamorphose und Sammelkristallisation. Tschern. Mitt. 27, 393-398 (1908).
11. Vorrichtung für mikroskopische Beobachtungen bei tiefen Temperaturen. Zeitschr. f. Instrumentenk. 1909, 72-74.
12. Rinneit, ein neugefundenes eisenchlorürhaltiges Salzmineral. Zentralbl. f. Miner. 1909, 72-75.
13. Die künstliche Darstellung des Rinneit auf Grund seines Löslichkeitsdiagramms. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Berlin 1909, 632-638.
14. Das Rinneitvorkommen von Wolframshausen am Südharz. Ein Beitrag zur Salzpetrographie. Neues Jahrb. f. Miner. 1909 II, 19-56.
15. Uebersicht der Mineralogie, Petrographie und Geologie der Kalisalzagerstätten. Berlin W 62, 1909.
16. Eine graphische Darstellung der Salzgesteine und ihre Anwendung auf die verbreitetsten Salzarten. „Kali”, 4, 1-5 (1910).

17. Eine einfache graphische Anwendungsmethode der Zahlenresultate bei VAN 'T HOFF's Untersuchungen „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen“. Zeitschr. f. Kristall. 47, 273–283 (1910).
18. Ein Schlüssel zur Beurteilung des Kristallisationsverlaufes der bei der Kalisalzverarbeitung vorkommenden Lösungen. Halle a. S., WILH. KNAPP, 1910.
19. Ueber die Borate der Kalisalzlagerstätten. Zentralbl. f. Mineral. 1910, 531–539.
20. De kringloop der gesteenten. Van Bemmelen-Gedenkboek 1910, 275–283.
21. Ueber die Eisensalze in den Kalisalzlagerstätten. Neues Jahrb. f. Mineral. 1911 I, 48–76.
22. Die Anwendung der stereographischen Projektion bei kristallographischen Untersuchungen. Berlin 1911, Gebr. BORNTRAEGER.
23. Räumliche ternäre Kristallisationsmodelle für den Unterricht in physikalisch-chemischer Mineralogie. Zentralbl. f. Miner. 1912, 257–269.
24. Die Schmelzerscheinungen und die umkehrbaren Umwandlung des Calciumcarbonats. Neues Jahrb. f. Miner. 1912 I, 91–121.
25. Mineral- und Gesteinsbildung aus dem Schmelzfluss (Magma) und durch Pneumatolyse. Handb. der Naturwissenschaften Jena 1912, 6, 919–930.
26. Ueber die graphische Ermittlung der Kristallelemente und den Zonenverband in der gnomonischen Projektion. Zeitschr. f. Kristall. 52, 175–178 (1913).
27. Die gnomonische Projection in ihrer Anwendung auf kristallographische Aufgaben. Berlin 1913, Gebr. BORNTRAEGER.
28. Karbonatschmelzen unter Kohlensäuredruck II. Ueber Witherit, Alstonit, Barytokalzit und Strontianit. Mitt. d. Naturforsch. Gesellsch. zu Halle a/S. 3, 13–24 (1913).
29. Bemerkung über die Theorie und J. JOHNSTON bezüglich des Verhaltens fester Stoffe unter ungleichförmigem Druck. Zentralbl. f. Miner. 1913, 321–224.
30. Salzlagerstätten, Handwörterb. d. Naturwissensch. Jena 1913, 8, 541–558.
31. Die Granatgruppe. Eine statistische Untersuchung. Zeitschr. f. Kristall. 53, 149–157 (1913).
32. Die Erzlagerstätten Nord-Ontarios, insbesondere die Nickellagerstätte von Sudbury. Mitt. d. Naturf. Gesellsch. zu Halle a/S. 3, 25–33 (1913).
33. Zur chemischen Zusammensetzung der tonerdehaltigen Augite, eine Anwendung quaternärer graphischer Darstellungen auf mineralogische Fragen. Zeitschr. f. Kristall. 53, 445–462 (1914).
34. Die relative Stabilität von Diamant und Graphit. Zentralbl. f. Mineral. 1914.
35. Het ontstaan der mineralen. Chem. Weekblad 1908, 711–719. (Antrittsvorlesung, Königsberg i. Pr.)
36. Ueber die Entstehung der Mineralien. Naturwiss. Rundschau 1909 (Deutsch van No. 35).
37. Ueber Meteorite (Vortrag). Schriften der Physik.-oekon. Gesellsch. Königsberg i. Pr. 1909, 165–168.
38. Die Kristallisationsschemata der Kalisalze und ihre Anwendung auf das natürliche Vorkommen. „Gaea“ 1909, Heft 6.
39. J. M. van Bemmelen. Zentralbl. f. Mineral. 1911, 225–226.
40. J. H. van 't Hoff. Seine Bedeutung für Mineralogie und Geologie. Fortschritte d. Mineral. u.s.w. 1911, 285–290.
41. Bildung und Bau der deutschen Kalisalzlagerstätten. „Die Umschau“ 1913, 207–210.

* * *

Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS is door de Regeering der Fransche Republiek benoemd tot Chevalier du mérite agricole.

* * *

De Heer R. DE CARITAT DE PÉRUZZIS is benoemd tot besturend vennoot van de firma Binsfeld, Meeus en Laane & Co. te Werkendam.

* * *

Vereen. voor Chr. Midd.-Onderwijs te 's-Gravenhage. Sollicitanten naar de betrekking van leeraar in de scheikunde en de wiskunde, of voor een dezer beide vakken, worden uitgenoodigd, zich vóór 10 Mei a.s. aan te melden bij den Secretaris der vereeniging, van Weede van Dijkveldstraat 88, Scheveningen.

Aan de te openen Gemeentelijke Middelbare Daghandelschool te 's-Gravenhage moet tegen 1 Sept. 1914 benoemd worden een Leeraar in de natuurwetenschappen en warenkennis. Inlichtingen verstrekt Dr. A. VAN BERKUM, Laan 5, 's-Gravenhage, op 4 en 5 Mei, 10-12 u. en 2-4 u.

Men verzoekt ons de aandacht te vestigen op de Internationale Tentoonstelling voor boeknijverheid en graphiek, die van Mei tot October te Leipzig zal worden gehouden.

Het tentoonstellingsplan geeft de volgende 16 groepen aan: 1. vrije graphische kunst, 2. toegepaste graphische kunst, 3. technisch onderwijs in het boekbedrijf, 4. papierfabricatie, 5. papiervoortbrengselen, 6. vervenfabrikatie, 7. fotografie, 8. techniek der reproductie, 9. lettergravure, lettergieterij en aanverwante vakken, stereotypie, galvanoplastiek, 10. drukkerij (drukmethoden), 11. boekbinderij, 12. uitgeverij, boekhandel, commissiehandel, 13. dag- en weekbladen, journalistiek, reclame, 14. bibliotheekwezen, bibliografie, bibliofilie, 15. werktuigen bij de boekindustrie in gebruik, 16. bescherming en lotsverbetering der werklieden.

Deze groepen zijn weder in ongeveer 63 klassen onderverdeeld. Iedere groep zal met een historische en eene de techniek verklarende afdeling geopend worden.

Bij Kon. besluit van 20 April is een Nederlandsche commissie voor deze tentoonstelling ingesteld, waarvan de Heer C. A. J. VAN DISHOECK, uitgever te Bussum, tot secretaris is benoemd.

Bepalingen omtrent den uitvoer van gemalen ruw zout door zoutzieders en handelaars. — Bij K. B. van 1 April 1914 (Stbl. No. 169), is bepaald, dat de rekeningen met zoutzieders en handelaars in ruw zout, bedoeld bij de art. 55 en 64 der wet van 27 September 1892 (Stbl. No. 227), ook kunnen worden aangezuiverd door uitvoer naar het buitenland van gemalen ruw zout met een chloornatriumgehalte van ten minste zes en negentig percent.

De April-aflevering van het „Bulletin de la société chimique de Belgique” bevat korte verslagen van twee voordrachten, door Prof. LORENTZ te Brussel gehouden, n.l. over het relativiteitsbeginsel en over het voorspellen van verschijnsels.

In afl. 2-3 van deel XXIV (1914) van „Ziva”, een Tsechisch tijdschrift onder redactie van Dr. B. NEMEC, is een opstel verschenen over J. H. VAN 't Hoff van de hand van OTAKAR ZACHAR.

De rede, in 1912 door OTAKAR ZACHAR gehouden in een vereenigde vergadering van het Natuurkundig Gezelschap te Leiden en den Leidschen Chemischen Kring en verschenen in het Chem. Weekblad en in Janus, is nu ook in brochurevorm uitgekomen in het Tsechisch

De „Verein Deutscher Lederleim-Fabriken” (Rölsdorf-Düren) verzoekt ons de aandacht van belanghobbenenden te vestigen op het nadeel, dat het conserveeren van huiden door middel van formaline te weeg brengt voor lijmfabrikanten, die uit huidafval en huidafsnijdsels lijn koken. De lijn wordt n.l., zooals bekend, door formaline onoplosbaar gemaakt.

Ook wijst genoemde vereeniging er op, dat verscheidene desinfectie- en conserveermiddelen met geheime samenstelling formaldehyd bevatten.

Nederlandsche Bibliografie 1914.¹⁾

- H. I. WATERMAN, Analogie zwischen Nahrungswert verschiedener Körper für *Penicillium glaucum* und ihre narkotische Wirkung. *Folia microbiol.* 2, Heft 3.
- M. G. HUMMELINCK, Suiker en sapqualiteit in verband met kookduur en verwarmingssysteem. *Tijdschr. d. Alg. Techn. Ver. v. Beetw. suikerfabr. en Raff.* Maart 1914.
- K. DIEM, Over het vermengen van meststoffen. *Meded. v. h. Deli-Proefstation* 8, 107.
- C. BLOMBERG en FRANCINE SWART, Het gedrag van magnesium- en calcium-citraat in waterige oplossing. *Pharm. Weekbl.* 51, 573.
- A. F. HOLLEMAN, J. VERMEULEN et W. J. DE MOOL, La nitration du toluène et de ses dérivés chlorés dans la chaîne latérale. *Rec. trav. chim.* 33, 1.
- J. F. L. REUDLER, L'action de l'acide azotique sur les phénylurées. *Ibid.* 33, 35.
- W. STORTENBEKER, L'isomorphisme des azotates de potassium et de rubidium. *Ibid.* 33, 85.
- J. P. WIBAUT, Enkele gegevens over de samenstelling van watergasteer en vertikaaloventeer. *Het Gas* 34, 105.

Ingekomen verhandelingen.

- A. W. VAN DER HAAR, Eene methode van benzoylbepaling in benzoylverbindingen.
- H. J. PRINS, Friedel-Crafts' synthese van sulfonen.
- W. STORTENBEKER, Vacantiecursus voor wetenschappelijke microscopie in het Botanisch Laboratorium te Utrecht van 20—25 April 1914.

Correspondentie.

R. te A. Het onbrandbaar maken van stoffen volgens het proces van PERKIN bestaat in het doen ontstaan van tinoxyde in den vezel. Men voert de stof door een oplossing van natriumstannaat, perst de overmaat der vloeistof uit, droogt op verhitte koperen cylinders en voert haar daarna door een oplossing van ammoniumsulfaat, waarna weder uitpersen en drogen volgt. Ten slotte wordt het gevormde natriumsulfaat enz, door water uitgewassen, waarna drogen en opmaken plaats vindt. Het tinoxyde wordt niet verwijderd door warm zeepwater.

Ter bespreking zijn ontvangen: C. BOEKE, Over breuk na herhaalde belasting, 1914; G. FRSTER, Die chemische Technologie des Vanadins, 1914; F. GIOLITTI, La cémentation de l'acier, 1914; O. RÖHM, Massanalyse, 1912; E. RÜST, Grundlehren der Chemie und Wege zur künstlichen Herstellung von Naturstoffen, 1914; W. A. NOYES, A Textbook of Chemistry, 1913; O. KAUSCH, Die Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung von flüssiger Luft, 1913; J. E. ENKLAAR, Vraagstukken ten dienste van het onderwijs in de chemie, 1914. Leden der Ned. Chem. Ver., die bereid zijn een of meer dezer boeken eerstdaags te bespreken, gelieven zich te wenden tot den redacteur. De boeken blijven het eigendom van de besprekers.

1) Behalve Chem. Weekbl. en Verslagen Kon. Akad. van Wetensch. Zie ook Chem. Weekbl. 11, 112, 193, 330. Toezending van afdrukjes of titels van verhandelingen, boeken en brochures voor deze rubriek wordt vriendelijk verzocht.