

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 22.

30 Mei 1914.

11^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Lijst van Chemische Fabrieken in Nederland. — Logarithmen en antilogarithmen. — Dr. H. J. PRINS, scheik. ing., Over de katalytische werking van het natrium en zijne derivaten. — Dr. J. J. POLAK, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

R. G. J. L. SMAGGHE, apoth., Breda.

Adresverandering:

Dr. A. MASSINK, ass. Centraal-Laboratorium Volksgezondheid, Plompstortengracht 15, Utrecht.

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

Drift 14, Utrecht.

Lijst van Chemische Fabrieken in Nederland

(Chem. Jaarb. 1915-'16).

De rubrieken zullen o.a. worden uitgebreid met asfaltfabrieken, gloeilampfabrieken en stijfsel-fabrieken. Inzending van opgaven voor deze en andere rubrieken (vooral ook voor de fabrieken van diverse chemische producten, de fabrieken van inkt, enz. en de fabrieken van pharmaceutische en pharmaceutisch-chemische producten) wordt gaarne spoedig verwacht.

W. P. JORISSEN.

Logarithmen en antilogarithmen.

Overdrukken van de logarithmen en antilogarithmen, voorkomend in het Chemisch Jaarboekje, zijn thans verkrijgbaar bij den uitgever, den Heer D. B. CENTEN, 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam.

De exemplaren, aan weerszijden van een stuk carton geplakt (42×18 cM.), kosten f 0.30 (franco f 0.35); de niet-opgeplakte exemplaren (in brochure-vorm) f 0.15.

OVER DE KATALYTISCHE WERKING VAN HET NATRIUM EN ZIJNE VERWANTEN

DOOR

H. J. PRINS.

Reeds meermalen ¹⁾ heb ik er op gewezen, dat iedere verbinding zoo goed als ieder element ten opzichte van andere verbindingen of elementen zich niet onverschillig gedraagt, maar dat zich een bepaalde verhouding instelt, zoodra zij met elkander in aanraking gebracht worden.

Onderzoekt men deze verhoudingen op overeenkomstige wijze als bij een logische beschouwing van het begrip „verhouding” gebruikelijk is, dan komt men tot de gevolgtrekking, dat genoemde verhoudingen, in zooverre zij niet tot een chemische in engeren zin aanleiding geven, katalytische verhoudingen zijn.

Katalytisch zijn die verhoudingen welke niet onmiddellijk chemisch zijn, maar middellijk aanleiding kunnen geven tot het ontstaan eener chemische verhouding.

In een chemische verbinding staan de atomen tot elkaar in een chemische verhouding die (zooals een verhouding in 't algemeen) als een wederzijdsche beïnvloeding, een wederzijdsche verandering moet worden opgevat. Een verandering in 't algemeen is echter een verandering naar kwaliteit en kwantiteit. De chemische verhouding brengt dus een verandering naar kwaliteit en kwantiteit mede.

Daar dit geldt voor een verhouding in 't algemeen, geldt dit ook voor een katalytische verhouding.

Iedere theorie omtrent de veranderingen, welke bij een verhouding optreden, moet deze veranderingen kwalitatief en kwantitatief beschouwen, wil zij niet tenslotte in gebreke blijven.

Zoo moet ook iedere theorie omtrent het chemisme, de chemische veranderingen kwalitatief en kwantitatief opvatten, een voorwaarde, waaraan tot dusverre nog geen voldoet.

Het behoeft geen nader betoog dat in zooverre men „berekenen” wil, de kwaliteit op een kwantitatieve wijze moet uitgedrukt worden,

¹⁾ Dissertatie, Delft 1912 (W. D. MEINEMA). PRINS, Chem. Weekbl. 1913, 1001; 1914, 117; Journ. f. prakt. Chem. [2] 89, 414 (1914).

waarmede echter de kwaliteit niet verdwijnt, maar alleen voorloopig op den achtergrond wordt gehouden, tot verdere berekeningen haar weer aan den dag brengen, om ze opnieuw naar achteren te dringen.

Beschouwt men de mogelijke verhouding van twee stoffen (hetzij elementen of verbindingen) dan zijn daarin drie stadia te onderscheiden:

1°. Het stadium der betrekkelijke verhoudingloosheid. In dit stadium is zelfs de katalytische beïnvloeding onmerkbaar, terwijl van een chemische verbinding geen sprake is. ¹⁾

2°. Het katalytische stadium, waarin o. m. de wederzijdsche activeering optreedt.

In dit stadium spelen zich de katalytische werkingen af.

3°. Het reactiestadium, waarin een intra- of extramoleculaire reactie optreedt.

Het katalytische stadium vormt de brug tusschen de betrekkingloosheid en de chemische verbinding. Bij iedere chemische reactie worden alle drie de stadia doorlopen. Men kan echter door verandering der omstandigheden bewerken, dat de beïnvloeding slechts bijv. tot in het tweede stadium komt.

Evenzeer is het mogelijk, dat het derde stadium niet te realiseeren is, doordat bijv. de componenten uiteenvallen alvorens de chemische verbinding tot stand komt.

Daar bij iedere chemische reactie, dus bij iedere vorming of ontleding of omlegging, het katalytische stadium doorlopen wordt, is het duidelijk dat bij iedere chemische reactie katalytische werkingen zullen optreden.

Geschiedt dit alles zeer snel, zoo bemerkt men niets van de katalytische werking.

Bij gecompliceerde verbindingen kunnen in de verschillende deelen van het molekuul verschillende stadia optreden.

De definitie van OSTWALD, die een katalysator beschouwt als een versneller van een reactie, die ook zonder deze verloopt, is m.i. niet algemeen genoeg, daar een katalysator een reactie nu eens versnelt dan weer oorzaak is van een reactie, die zonder den katalysator niet verloopt.

Een stof kan ook voor een deel der reactie katalysator zijn en voor een ander deel medereageeren.

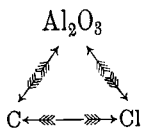
¹⁾ In 't algemeen gesproken treedt dit bij extrême omstandigheden op.

Bijv. een mengsel van Al_2O_3 en koolstof wordt bij matig rood-gloeihitte door chloor snel in AlCl_3 en CO omgezet. ¹⁾

Nu reageert de koolstof met Al_2O_3 alleen eerst bij zeer veel hogere temperatuur; we zijn dus hier in het katalytische stadium m. a. w. Al_2O_3 en koolstof activeeren elkander onder die omstandigheden zóó dat het Al_2O_3 door het chloor wordt aangetast.

Dit is echter niet alleen het geval; immers men kan ook het chloor als katalysator voor het Al_2O_3 beschouwen, dat dan door de koolstof wordt aangetast.

In werkelijkheid activeeren dus alle drie elkander, of als men dit door een $\longleftrightarrow$ aanduidt:



Dat ook de koolstof en chloor elkaar activeeren is zeker, zij reageeren echter niet met elkaar onder vorming van CCl_4 , daar dit omgekeerd door Al_2O_3 onder die omstandigheden wordt aangetast onder vorming van AlCl_3 en CO .

Het chloor en de koolstof stellen door hunnen katalytische invloed op het Al_2O_3 elkander in staat dit te splitsen in AlCl_3 en CO .

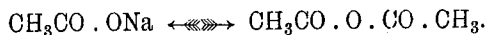
Het chloor, de koolstof en het Al_2O_3 zijn dus elkaars katalysator en reageeren alle drie met elkander.

Evenals bij een chemische verbinding van A en B, A door B en B door A wordt veranderd zoo wordt ook bij een katalytische beïnvloeding van A door B ook B door A katalytisch beïnvloed. We krijgen hierdoor de *wederzijdsche activeering*. ²⁾

Een voorbeeld hiervan hebben we bijv. in de activeering van het azijnzuuranhydried door natriumacetaat en omgekeerd. ³⁾

Zoo wordt het azijnzuuranhydried door het natriumacetaat geactiveerd, wanneer we door middel van het eerste een alcohol veresteren.

Eenzoo wordt het natriumacetaat door het azijnzuuranhydried geactiveerd, wanneer we benzaldehyd met natriumacetaat in tegenwoordigheid van azijnzuuranhydried tot kaneelzuurnatrium condenseeren. Geven we de wederzijdsche activeering door $\longleftrightarrow$ aan, zoo hebben we:

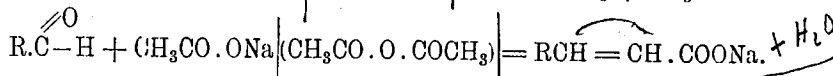
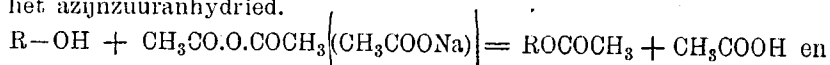


¹⁾ BERZELIUS, Jahresber. 6, 118.

²⁾ Dissertatie, H. J. PRINS. Algemeene Inleiding.

³⁾ Van vetzure zouten en vetzuuranhydrieden zijn additieproducten bekend, welke bij lagere temperatuur bestendig zijn.

Beide reactie's verlopen, zooals bekend is, bij het kookpunt van het azijnzuuranhydried.



Door de wederzijdsche activeering bijv. van twee stoffen A en B is het ook mogelijk dat A en B *beiden* reageeren op C (of C en D), wanneer ze te zamen, daarentegen in 't geheel *niet* reageeren, wanneer ze afzonderlijk toegevoegd worden.

Er is reeds op gewezen, dat, wanneer onder zekere omstandigheden een stof A katalytisch werkt op een stof B, onder gewijzigde omstandigheden een reactie van A met B te verwachten is, die tengevolge kan hebben:

1^{ste} een additie van A aan B;

2^{de} een momenteele additie gevolgd door de eene of andere afplitsing of substitutie.

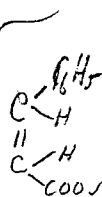
Welke van deze beide gevallen op zal treden is van den aard van A en B afhankelijk. Zoo zal in het geval van Al_2O_3 en koolstof wel geen eenvoudige additie gevonden kunnen worden, wel echter een CO en Al-vorming.

In andere gevallen zooals bij natriumacetaat en azijnzuuranhydried is daarentegen een additieproduct bij lagere temperatuur bekend.

Gaan we nu over tot het natrium en zijn verwanten. Hieronder versta ik kortheidshalve natrium en de andere alkali metalen, verder alle verbindingen die een natriumachtig karakter bezitten. Zoo zijn rubidium, caesium en kalium sterker dan het natrium en dit laatste weer sterker dan natriumamid, natriumalcoholaat, natriumhydroxyde enz., zoo is het natriumhydroxyde weer sterker dan het cyaannatrium of het natriumcarbonaat. Kortom, het katalytisch effect op een bepaalde verbinding neemt ongeveer gelijkmatig af met de alkaliniteit, dus ook ongeveer met de sterkte der alkalische reactie, die de bedoelde verbindingen in water veroorzaken.

Men zou door systematische onderzoekingen instaat gesteld worden alle mogelijke verbindingen die een alkalisch karakter hebben in een bepaalde volgorde te plaatsen, naar de mate hunner katalytische werking op een bepaalde verbinding.

Gaan we nu na welke organische verbindingen in 't algemeen door die alkalische stoffen beïnvloed zullen worden. Hiervoor gaan we uit van het bekende verschijnsel, dat het natrium — dat ik



kortheidshalve als voorbeeld zal nemen, alhoewel deze redeneering voor andere alkalische verbindingen in beginsel dezelfde blijft -- meer in 't bijzonder neiging vertoont voor halogenen, zuurstof, zwavel en derg., iets minder voor koolstof, ¹⁾ stikstof, waterstof e.d.

Andere in de organische verbindingen minder voorkomende elementen laten we buiten beschouwing.

Nu kunnen we deze neiging niet zonder meer overdragen op iedere organische verbinding, waarin genoemde elementen voorkomen, omdat -- overeenkomstig het beginsel der wederkeerigheid -- een onderlinge wijziging door de chemische binding is ingetreden, welke kwalitatief en kwantitatief is vast te stellen.

Zoo is bijv. de neiging van natrium voor de koolstof en de waterstof in het methaan slechts gering, omdat de neiging van de koolstof voor het natrium door de vier „positieve” waterstofatomen ²⁾ stuk verminderd is. Daarentegen kan die neiging vergroot worden door wegneming der waterstofatomen, zooals bijv. uit het gedrag van acetyleen ten opzichte van natrium blijkt, waarbij men een directe additie van het natrium verkrijgt, die echter een bij gewone temperatuur gedeeltelijk oververzadigde verbinding geeft CHNa . CHNa welke weer waterstof afsplitst. Dat echter de kwaliteitsverandering niet alleen de mate der beïnvloeding bepaalt, blijkt uit de vergelijking van het acetyleen met het benzol C_6H_6 , dat kwalitatief op denzelfden trap staat als het acetyleen maar kwantitatief veel en veel meer verzadigd is.

Voert men nu een COOC_2H_5 -groep in het methaan in, dan krijgt men al een verbinding waarin de waterstofatomen van de CH_3 -groep naast de COOC_2H_5 -groep wel degelijk neiging voor het natrium vertoonen, ³⁾ een neiging, die tot een chemische verbinding voert wanneer we een tweede COOC_2H_5 -groep of een COCH_3 -groep invoeren.

Een eenigszins overeenkomstigen invloed heeft de $\text{C}=\text{O}-\text{H}$, COCH_3 ,

1) Dit is echter de vraag. We kennen van de koolstof slechts de sterk geconenseerde toestand, die bijna niet te vergelijken is met den toestand waarin bijv. de halogenen voorkomen. Dit zelfde geldt ook voor vele metalen, die we door electrischen of anderen invloed in uiterst fijne verdeeling zouden moeten brengen om ze in hunne reactiviteit en katalytische werking met bijv. de halogenen te kunnen vergelijken. Alsdan zouden vele verbindingen ook met organische stoffen bekend worden, in het bijzonder met die organische verbindingen welke onder andere omstandigheden door het betreffende metaal katalytisch beïnvloed worden.

2) Ik ben er mij van bewust dat de uitdrukking positief en negatief zeer pover is, daar de karakters der verschillende elementen onderling wel relatief, maar niet absoluut tegengesteld zijn, zooals dit met positief en negatief gewoonlijk bedoeld wordt.

3) Men denke bijv. aan de acetylazijnestersynthese (zie verderop).

CN, C_6H_5 -groep en zooals ik hoop aan te toonen ook de $C \equiv C$ -groep.

Meer onmiddellijk te verwachten is de neiging van het natrium voor de C—O groep, de OH-groep enz.

Deze, onder bepaalde omstandigheden, activeerend werkende neiging speelt een zeer belangrijke rol bij de bekende reductie-methode met natrium en alcohol, natriumamalgaan en derg.; verder bij alle condensatie's en isomerisatie's onder invloed van het natrium en zijne verwanten.

Beschouwen we nu de reductie.*

De activiteit van de waterstof is afhankelijk van de mate van activeering door het natrium en kan afhankelijk zijn van den aard der verbinding waaruit de waterstof ontstaat, daar deze laatste kan reageeren in het katalytische stadium dat de vorming van waterstof onmiddellijk voorafgaat.

Opdat nu reductie intreedt moet:

- 1°. het kwaliteitsverschil tusschen de waterstof en de te reduceeren verbinding groot genoeg zijn;
- 2°. de atomen, die de waterstof op zullen nemen, kwantitatief voldoende onverzadigd zijn.

Deze zelfde voorwaarden hebben invloed op de mate van katalytische werking door het natrium uitgeoefend.

Het is nu te verwachten, dat de verbindingen, die bijv. door natrium en alcohol gereduceerd worden, onder andere omstandigheden additieverbindingen met natrium aangaan. Dit zal bij lagere temperatuur intreden, daar de verbindingen dan in 't algemeen meer stabiel zijn.

SCHLENK¹⁾ heeft van ketonen als benzophenon²⁾ natriumverbindingen kunnen verkrijgen, evenzoo van stilbeen, s. tetraphenylaethyleen, as. diphenylaethyleen, anthraceen etc.

Met de aannahme van genoemden onderzoeker, dat meer in 't bijzonder arylverbindingen ten opzichte van natrium actief zullen zijn, kan ik niet medegaan, omdat de ophooping der arylgroepen alleen de bestaanbaarheid van natriumverbindingen met twee- of driewaardig koolstofatoom zal verhoogen, maar de additie van het natrium is een verschijnsel, dat vrijwel bij alle aldehyden, ketonen, esters, cyaniden enz. plaats vindt, in verband met de katalytische werking, welke het natrium op deze verbindingen uitoeft. Daarentegen zal

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 46, 2844 (1913), 47, 473 (1914).

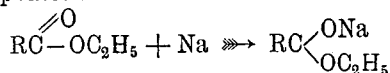
²⁾ Zie ook HALLER, BAUER, Ann. chim. phys. [8] 16, 146. SCHORIGIN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 2712.

bij vele de verbinding niet af te zonderen zijn, indien de aanwezigheid van bewegelijke waterstofatomen aan het koolstofatoom naast de $C=O$, of CN -groep aanleiding tot condensatie geeft alvorens de verbinding is ingetreden. In vele gevallen zal deze condensatie plaats grijpen in het katalytische stadium dat gedurende de vorming dier verbindingen optreedt. Nemen we de reduceerbaarheid door natrium en alcohol of algemeener de katalytische werking van het natrium op verschillende verbindingen als leidend beginsel, dan is een verbinding van natrium te verwachten met koolwaterstoffen als naphthaline, phenanthreen, retene, diphenyl, acenaphteen, dibiphenyleen-aethyleen die alle door natrium en alcohol in meerdere of mindere mate gereduceerd worden.

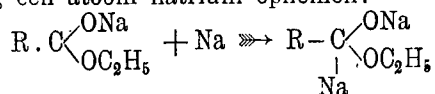
Verder bij koolwaterstoffen van het type $RC\equiv C-R$ en $RC\equiv C-H$. In dit laatste geval zal eerst een waterstofatoom door natrium vervangen worden en dan eventueel additie van natrium optreden.

Evenzoo bij de reduceerbare styrolen,¹⁾ omlegbare phenylallyl-derivaten etc.

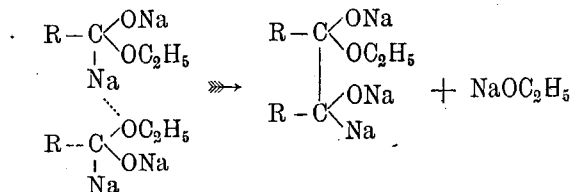
De onderzoeken van BOUVEAULT en LOCQUIN²⁾ omtrent de condensatie van aliphatische esters onder invloed van metallisch natrium in aether of benzol, wijzen m.i. ook op een primaire additie van natrium. Men kan de reactie (die dikwijls meer dan 80% rendement geeft) als volgt opvatten:



Afhankelijk van den aard van R. zal dit product meer of minder gemakkelijk nog een atoom natrium opnemen:



In deze verbinding zal het natrium aan het C-atoom het meest actief zijn, dus is condensatie van twee molekulen te verwachten.

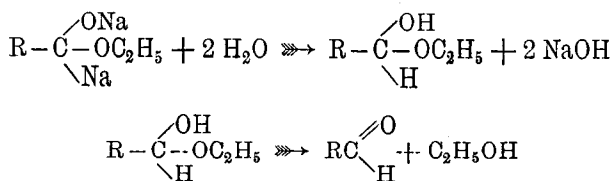


dit geeft met water de door bovengenoemde onderzoekers gevonden verbindingen $R-CO.CHOH.R$.

1) KLAGES, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1721; **36**, 3586; **37**, 924, 1722.

2) Bull. soc. chim. [3] **35**, 629.

Door een proef kan men zich verder gemakkelijk overtuigen, dat hierbij ook aldehyd ontstaat.



Men vindt n.l. altijd wat aldehyd naast vermoedelijk een dimeer-aldehyd.

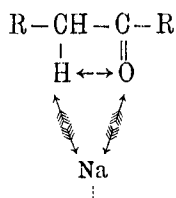
Bij de reductie's van verbindingen in tegenwoordigheid van het natrium en zijne verwanten zullen de katalytisch beïnvloede atomen in de eerste plaats waterstof opnemen. Dit kan tot complicatie's leiden in zooverre één atoom bijv. het O-atoom van een C=O-binding of één C-atoom van een C=C-binding (zooals in α - β -onverzadigde ketonen) het meest bevoorrecht wordt door den katalysator. Bij de C=O-binding ontstaan dan verbindingen van het pinakontype, bij de α - β -onverzadigde ketonen diketonen.

Bij de reductie van koolwaterstoffen door natrium en alcohol krijgt men gewoonlijk slechts gedeeltelijke reductie, omdat het natrium *niet* alle C-atomen activeert — zooals nikkel, platina e. d. dat doen, getuige de totale reductie — maar alleen de meest *negatieve en onverzadigde koolstofatomen*.

Dat *de aard* van den katalysator een belangrijke rol speelt, blijkt nog daaruit, dat bijv. HJ en phosphorus — door de dissociatie van HJ aanleiding gevende tot $\text{H} \longleftrightarrow \text{J}$ naast den phosphorus die het HJ weer katalytisch beïnvloedt — alifatische onverzadigde koolwaterstoffen gemakkelijk reduceert, daarentegen diphenyl bij 280° nog onaangetast laat, terwijl dezelfde koolwaterstof door natrium en amyl-alcohol gemakkelijk gereduceerd wordt.¹⁾

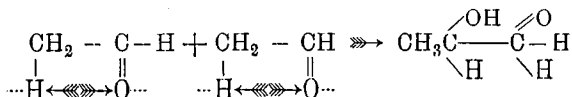
Ik heb er reeds op gewezen dat de CH₂- of CH₃-groep naast de C=O-groep in een organische verbinding evenals de C=O-groep door het natrium en zijne verwanten katalytisch beïnvloed wordt. Het is trouwens te verwachten dat de activeering van het zuurstof-atoom direct door het natrium indirect een activeering van de waterstofatomen aan het naastliggende C-atoom tengevolge zal hebben. We kunnen de daardoor ontstane katalytische toestand als volgt voorstellen:

¹⁾ BAMBERGER. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3074.

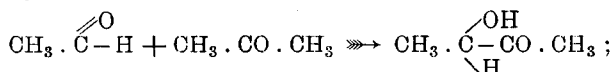


Gemakshalve beschouwen we slechts een H-atom als geactiveerd. We kunnen nu de volgende gevallen krijgen:

1^{ste} aldehyd en aldehyd, bijv.



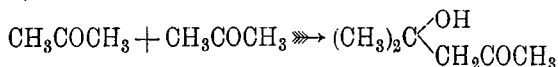
2^{de} aldehyd en keton



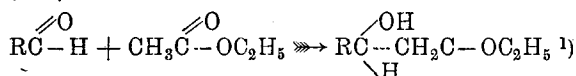
bij het aceton kan het Na zooals bekend een verbinding veroorzaken.

De C=O-groep van het aldehyd is blijkbaar actiever tegenover een H-atom van de CH₃-groep in aceton, dan de C=O-groep in aceton ten opzichte van een H-atom van het acetaldehyde.

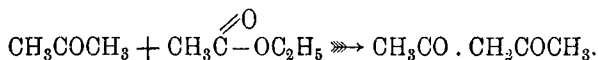
3^{de} keton + keton.



4^{de} aldehyd + ester.



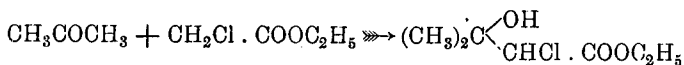
5^{de} keton + ester.



Maakt men in CH₃COOC₂H₅ den invloed van den katalysator op een waterstofatoom der CH₃-groep grooter door een waterstofatoom door chloor te vervangen dus CH₂Cl.COOC₂H₅, dan is nu een waterstofatoom der CH₂Cl-groep meer actief ten opzichte van de C=O-groep

1) Bij de kaneelzuursynthese met benzaldehyd en natriumacetaat hebben we de katalytische werking van het azijnzuuranhydried op het natriumacetaat en het benzaldehyd (dit laatste door de neiging tot diacetaatvorming). Neemt men C₆H₅CHCl₂ en natriumacetaat, dan krijgt men juist het diacetaat in staat van ontleding. In beide gevallen, in staat van ontleding en in staat van vorming, wordt het katalytische stadium doorlopen. Ik hoop later op de katalytische werking van zuren, anhydriden en derg. terug te komen.

van een keton dan een waterstofatoom van deze laatste stof ten opzichte van de C = O-groep in $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$. Men krijgt dan:



de bekende synthese van DARZENS voor aldehyden.

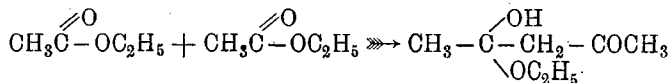
Voert men in het $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ een tweede COOC_2H_5 -groep in, dan krijgt men de malonester. Hierop werkt natrium al niet meer katalytisch maar substitueerend. Vandaar dat minder sterk werkende stoffen zooals aminen voor dergelijke verbindingen (ook voor acetylazijnester) meer katalysatoren zijn. Bekend is bijv. de condensatie van aldehyden met malonzuur, malonester, acetylazynester vooral door de onderzoekingen van KNOEVENAGEL. Dat een tertiair amin bijv. katalytisch werkt op een aldehyd is begrijpelijk, als we denken aan de gemakkelijke condensatie van aldehyden met bijv. primaire aminen. Bij de secundaire en tertiaire aminen is de chemische reactie opgehouden; daarentegen treedt de katalytische werking sterk op.

Bij de condensatie tusschen een aldehyd en malonzuur onder invloed van een tertiaire base ontstaan naast elkaar verbindingen $\text{RCH}=\text{C}(\text{CO} \cdot \text{OH})_2$ en $\text{RCH}=\text{CHCOOH}$, de laatste in hoofdzaak. De eerste wordt onder de omstandigheden der proef niet in $\text{RCH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$ omgezet. Primair moet dus vorming van $\text{RC} \begin{array}{l} \text{OH} \text{ H} \\ \text{---} \text{C}(\text{COOH})_2 \end{array}$

hebben plaats gegrepen dat in den activen vorm waarin het *ontstond direct koolzuur afsplitste en water* m.a.w. primair onstaat *niet*

$\text{RC} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{---} \text{CH}(\text{COOH})_2 \end{array}$ maar alleen een katalytische toestand tusschen $\text{RC} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{---} \text{H} \end{array}$ en $\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2$ welke in hoofdzaak zoowel tot water- als tot CO_2 -vorming aanleiding geeft en slechts ten deele tot watervorming alleen ¹⁾.

6°. Ten slotte nog de condensatie tusschen twee esters.



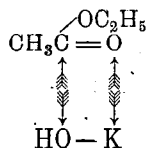
Al deze reactie's laten zich door de activeering der CH_2 - resp. CH_3 -groep haast de C = O groep gemakkelijk rangschikken en verklaren.

Het katalytische werkende agens is hierbij natrum, natriumamid, natriumalcoholaat enz. ²⁾

¹⁾ Er zijn meerdere van dergelijke gelijktijdige afsplitsingen zoowel als opnamen bekend; zij zijn alle door de beschouwing van het katalytische stadium te verklaren.

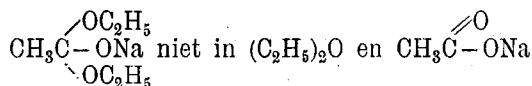
²⁾ Neemt men C = O of CO_2 , zoo treedt zooals bekend is onder bepaalde omstandigheden ook additie op bijv. van KOH, NaOC_2H_5 enz.

Door hydroxyden als KOH, NaOH enz. worden de esters, zooals bekend is verzeept; de katalytische toestand die ontstaat en als volgt kan worden aangegeven:



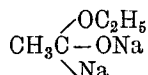
blijft niet bestaan, omdat in zooverre de mogelijkheid eener betrekkelijk gelijkmatige verzadiging der $\text{C}=\text{O}$ -groep hier gegeven is, door de binding van de OH-groep en het kaliumatoom, deze verzadiging intreedt onder gelijktijdige afsplitsing van alcohol of eventueel daarvoor gevolgd. Iets dergelijks treedt bij natriumamid op, alleen wordt de koolstof der $\text{C}=\text{O}$ -groep door de NH_2 -groep minder verzadigd dan door de OH-groep, dus zal een verzeeping hier minder snel intreden.

Bij natriumalcoholaat bijv. zal dit verschijnsel ook optreden; alleen ontleedt zich het ontstane additieproduct:



vermoedelijk omdat de OC_2H_5 -groep de koolstof niet voldoende verzadigd.

Nog veel minder is dit het geval bij natrium zelve; ook daar treedt de verbinding



op, maar deze is zeer onbestendig omdat de koolstof door het natrium totaal onvoldoende verzadigd wordt.

Al naarmate deze verbindingen langzamer of sneller ontstaan, zal het te doorloopen katalytische stadium langer of korter bestaan en diens invloed grooter of kleiner blijken; verder moeten we rekening houden met het feit, dat de ontstane additieproducten zelf weer als katalysator dienst doen ¹⁾ voor andere nog niet verbonden molekulen ²⁾.

¹⁾ Dit is een voorbeeld van een dikwijls waar te nemen verschijnsel dat een stof welke te actief is om als katalysator op te treden, zich met een gedeelte der de te activeeren stof verbindt en de zoo ontstane verbinding daarentegen de gewenschte katalytische werking uitoefent. Zoo is bijv. zwavelzuur als katalysator voor wateradditie's aan onverzadigde verbindingen dikwijls te sterk, maar de ontstane sulfonzuren zijn uitstekende katalysatoren.

²⁾ Zoo bijv. de natriumverbindingen van SCHLENK, welke zelf als katalysatoren voor de verdere inwerking van het natrium dienst doen (zie SCHLENK l. c.)

De activeering van de waterstofatomen aan het koolstofatoom naast de CO_2 , C_6H_5 - enz. -groep kan niet het eenige verschijnsel zijn; in mindere mate moet dit ook voor de waterstofatomen aan het tweede koolstofatoom het geval zijn.

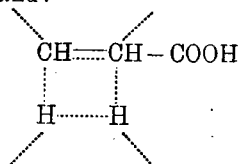
Een gevolg hiervan is het zoogenaamde verschuiven van een dubbele binding in β - γ e. d. onverzadigde zuren, in allylphenolen, in β - γ onverzadigde ketonen enz.

Zoo bijv. geeft het smelten van oliezuur met kali zooals bekend is een zuur met twee koolstofatomen minder. Hierbij heeft een activeering der waterstofatomen in de eerste plaats aan het α -koolstofatoom en in mindere mate aan het β -koolstofatoom plaats en de zoo geactiveerde waterstofatomen addeeren zich aan de dubbele binding in hetzelfde of een ander molekuul. Hierbij wordt geen waterstof *afgesplitst*, want vrije waterstof wordt onder deze omstandigheden niet opgenomen, de isomerisatie verloopt dus door het katalytische stadium, waarin de genoemde waterstofatomen zich bevinden ¹⁾.

Aan den anderen kant is het zoo ontstane $\alpha\beta$ -onverzadigde zuur door bijv. natrium en alcohol te reduceeren, de $\alpha\beta$ -dubbele binding wordt dus ook katalytisch beïnvloed door het natrium ²⁾.

Bij de smelting van een onverzadigd zuur als oliezuur met kaliumhydroxyde bereiken we den geactiveerden toestand der waterstofatomen uitgaande van de groep $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, bij de reductie van $\alpha\beta$ -onverzadigde zuren daarentegen uitgaande van het systeem $\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH} + \text{H}_2$.

De geactiveerde toestand:

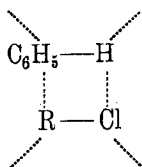


kan dus zoowel waterstofafplitsing als waterstofadditie tengevolge hebben. Onder bepaalde omstandigheden zal dus die reactie een omkeerbare wezen. Is een sterker onverzadigd systeem aanwezig, dan staat het molekuul waterstof daaraan af.

Dit geval is dus analoog met den actieven toestand waarin het systeem $\text{RCl} + \text{C}_6\text{H}_6$ of $\text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ gebracht wordt door katalysatoren als AlCl_3 ; hierbij kan uit den actieve toestand

¹⁾ Vandaar dan ook dat dergelijke isomerisaties *kwantitatief* kunnen verlopen bijv. de omlegging van allylphenolaethers in propenylphenolaethers, maar evenzoo behooren hiertoe de racemeeringsverschijnselen.

²⁾ Eveneens door KOH daar bij het smelten hetzij hydrolyse hetzij oxydatie plaats grijpt.



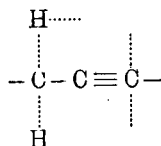
zooowel het eerste als het tweede systeem ontstaan.

De katalysator veroorzaakt dus den actieven toestand; de aard de stoffen en de omstandigheden bepalen daarna de richting der reactie.

De katalytische werking van zoo verschillende katalysatoren als natrium en zijn verwanten en aluminiumchloride en zijn verwanten kunnen dus door de activeeringstheorie geheel overeenkomstig worden gerangschikt en verklaard ¹⁾.

Ten slotte wil ik nog op eenige isomerisaties ²⁾, wijzen die lichamen met een zoogenaamde drievoudige C—C-binding onder invloed van natrium en zijne verwanten kunnen ondergaan en waaruit blijkt dat de C≡C-binding op de naastbijzijnde CH₂- resp. CH₃-groep een analoge werking uitoefent als de COCH₃-, COOH-, C₆H₅-, CH- e. d. groepen.

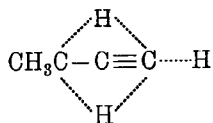
De wederzijdsche beïnvloeding der CH₂C≡C-configuratie heeft tengevolge dat onder invloed van katalysatoren deze configuratie in een katalytischen toestand komt, die als volgt kan worden aangegeven:



De stippellijnen duiden aan dat de daarmede voorziene atomen in 't bijzonder geactiveerd zijn.

De richting, waarin de isomerisatie verloopt, hangt in dit geval af van den aard der stof, die we behandelen. Zoo bijv. gaat: CH₃.CH₂.C≡CH door alcoholische kali over in CH₃C≡C.CH₃; wordt daarentegen het waterstofatoom aan het drievoudig C-atoom door natrium vervangen zoo geschiedt het omgekeerde.

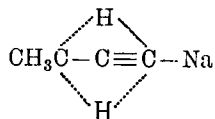
In beide gevallen of we van CH₃CH₂C≡CH of van CH₃C≡C.CH₃ uitgaan, krijgen we denzelfden katalytischen toestand:



¹⁾ Zie over de katalytische werking van AlCl₃: Dissertatie van H. J. PRINS, Delft, October 1912.

²⁾ FAWORSKY, Journ. f. prakt. Chem. **44**, 208, 229 (1891).

maar door metallisch natrium wordt het reeds genoemde waterstofatoom door Na vervangen:



nu is dit met Na verbonden koolstofatoom voldoende verzadigd en gaat het systeem in: $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} - \text{Na}$ over.

Daarentegen wordt datzelfde koolstofatoom door alcoholische kali sterk geactiveerd zonder dat compensatie door metaalintreding ontstaat; daardoor neemt dat koolstofatoom de waterstofatomen op en het systeem gaat over in: $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$.

Het verband tusschen de katalytische werking en het vormen eener verbinding blijkt ook daaruit, dat men door betrekkelijk geringe wijzigingen in den katalysator deze tot ageerenden component kan maken.

Neemt men in plaats van natriumalcoholaat of alcoholische kali, stoffen als natriummalonester, natriumacetylazijnester, cyaankalium e.d. dat krijgt men zooals bekend is bij $\alpha \beta$ -onverzadigde zuren en -ketonen additie van genoemde stoffen aan de $\alpha \beta$ -dubbele binding ¹⁾. De additie van malonester en actylazijnester aan deze stoffen kan men echter ook bewerken door een zuiver katalytisch werkende stof zooals diaethylamin, piperidin e.d. ²⁾. Hierbij is dus het te sterk nl. substitueerend werkende natrium vervangen door een stof die niet meer substitueerend maar daarom juist sterk katalytisch werkt.

Men zou nog vele andere voorbeelden van de katalytische werking van het natrium en zijne verwanten ter toepassing van de activee ringstheorie kunnen aanhalen; de belangrijkste meen ik echter hier besproken te hebben, waarmede, naar ik hoop, een bijdrage geleverd is, tot het bewijs, dat de wederzijdsche activeering en het daardoor optreden van een katalytischen toestand evenzeer kenmerkend zijn, bij katalysatoren als natrium e.d. als voor AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 enz., katalysatoren, waarvan ik de werking reeds vroeger besproken heb.

Juist de algemeenheid der begrippen, in de activeeringstheorie vervat, maken het mogelijk dergelijke oogenschijnlijk zeer verschillende katalysatoren met elkaar in verband te brengen.

Zaandam, Maart 1914.

¹⁾ VORLÄNDER, Lieb. Ann. **294**, 298, 332 (1897); Ibid. **345**, 206 (1906).

²⁾ KNOEVENAGEL, Ber. d. deutsch. chem. Ges **27**, 2339 (1894).

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Verslag van de Vergadering van 24 April 1914.

F. A. H. SCHREINEMAKERS. „*Evenwichten in ternaire stelsels.*” XV.

Algemeene afleidingen worden gegeven voor systemen, waarbij de damp slechts één component bevat (water met 2 zouten).

ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN. „*De Allotropie van Kadmium.*” II.

Het overgangspunt van kadmium blijkt sterk afhankelijk te zijn van de thermische vóórgeschiedenis; zijn temperatuur werd dilatometrisch gevonden tusschen de grenzen 69.3° en 61.3° . Dit wijst volgens Schrs. op het bestaan eener derde modificatie van het kadmium.

ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN. „*De Allotropie van Koper.*” II.

Afhankelijk van de voorgeschiedenis werd het overgangspunt van koper dilatometrisch gevonden bij temperaturen, varieerend van 71.7° tot 69.2° . Ook hier wordt het gelijktijdig aanwezig zijn van meer dan 2 modificaties aangenomen, mede in verband met andere waarnemingen.

ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN. „*De Allotropie van Zink.*” II.

Zink, volgens het proces van SCHOOP gespoten, en dus sterk „abgeschreckt”, vertoont bij 25° een sterke inkrimping, en ondergaat blijkbaar een omzetting.

J. J. VAN LAAR. „*Een nieuwe betrekking tusschen de kritische grootheden, en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag.*” (Slot).

Berekening van β -waarden beneden de kritische temperatuur levert in vele gevallen onmogelijke waarden, wat of aan associatie in den damp, of aan foutieve waarnemingen wordt toegeschreven. Schrijver geeft ten slotte een overzicht van de conclusies, waartoe hij is gekomen inzake de variabiliteit van a en b.

L. K. WOLFF en E. H. BÜCHNER. „*Over het gedrag van geleien tegenover vloeistoffen en hare dampen.*” II.

Op grond van talrijke experimenten kunnen Schrs. van het verschijnsel van VON SCHROEDER (schijnbare strijd met de tweede hoofdwet) de volgende verklaring geven:

Het z.g. „dampevenwicht” is een valsch evenwicht, daarna moet nog een uiterst langzame wateropname plaats vinden, waarbij de dampspanning nagenoeg niet verandert. De waarneining, dat het gewicht van in water opgezwollen gelatine in damp weer afneemt, blijkt onjuist. Waarschijnlijk wordt het water hierbij door den exsiccator geadsorbeerd; een inrichting, waarbij dit voorkomen wordt, levert het bewijs, dat gelatine, agar-agar en celloïdin, die in vloeistof opgezwollen zijn, in verzadigden damp geen gewichtsverlies ondergaan. Indien het colloïd een zoutoplossing opnemen moet, kan in damp nooit een waar evenwicht bereikt worden.

A. SMITS en A. H. W. ATEN. „*De toepassing van de theorie der allotropie op de electromotorische evenwichten.*” II.

Wanneer in een metaal het innerlijk evenwicht verstoord wordt bij electrolytisch oplossen resp. neerslaan, dan zal het zich edeler, resp. onedeler voordoen tenopzichte van hetzelfde metaal, dat in innerlijk evenwicht verkeert. De anodische verstoringstoestand is dus passiever, de kathodische actiever dan het metaal zelf. Bij grotere stroomdichtheid zal dit verschil sterker blijken. Een en ander wordt bepaald door meting van de polarisatiespanning der beide elektroden tijdens en na stroomdoorgang. Ag, Cu en Pb stellen zich snel in innerlijk evenwicht (geen noemenswaardige polarisatiespanning), Ni zeer langzaam (zelfs na stroomverbreking nog belangrijke polarisatie), Cd tamelijk snel. Op de innerlijke evenwichtsinstelling van Bi heeft vermoedelijk zuurstof een negatief-katalytischen invloed. Bij de innerlijke evenwichtsinstelling van Fe wordt een positief katalytische invloed van waterstof, een negatief katalytische van zuurstof aangenomen — vandaar het sterke verschil tusschen anodische en kathodische polarisatie (passiviteit bij groote stroomdichtheid). Bij Al wordt ter verklaring der sterke anodische polarisatie, de vorming van een oplossing van zuurstof in Al aangenomen, welke groote weerstand bezit. Geamalgameerd Al is veel actiever dan zuiver Al; waarschijnlijk is Hg een positieve katalysator voor de innerlijke evenwichtsinstelling.

H. HULSHOF. „*Over den thermodynamischen potentiaal als kinetische grootheid*” (eerste gedeelte).

PH. KOHNSTAMM en K. W. WALSTRA. „*Isothermmetingen van waterstof bij 20° C. en 15°.5 C.*”
J. J. P.

Boekaankondigingen.

Relations entre la constitution chimique et la coloration des corps organiques. Conférence faite le 10 déc. 1913 par M. ANDRÉ MEYER, docteur ès sciences. Publications de la soc. de chimie-physique, VIII. Paris, A. Hermann et fils, 1914, 48 pages, 2 fr.

Een beknopt, goed geschreven overzicht van de betrekkingen, die men heeft waargenomen tusschen kleur en chemische samenstelling, en van de theorieën, die men hierover heeft opgesteld. Een groote eenheid bestaat er nog niet tusschen de beschouwingen van verschillende onderzoekers, en sommige der theorieën schijnen in hoofdzaak neer te komen op het invoeren van nieuwe benamingen. De schrijver heeft belangwekkende waarnemingen gedaan over de kleur der isoxazol-derivaten.

De brochure bevat een uitvoerige literatuurlijst.

H. J. B.

Encyklopädie der Photographie, Heft 7. Die Misserfolge in der Photographie und die Mittel zu ihrer Beseitigung. (Photographisches Fehlerbuch). Von HUGO MÜLLER, Dahlem. I Teil: Negativverfahren. 113 Seiten, mit 4 Figuren im Text, 8 Tafeln und einem Sachregister. Vierte verbesserte und vermehrte Auflage. Halle (Saale), Druck und Verlag von WILHELM KNAPP, 1913, Preis M. 2.—.

Een voor amateurs heel nuttig werkje, waarin gewezen wordt op de verschillende fouten, die men bij een fotografische opname moet vermijden, op de oorzaken van het hard of flauw zijn der negatieven, van het loslaten der gelatine, van het verbleeken der afdrukken, van het ontstaan van vlekken, enz. In al deze gevallen wordt de weg tot verkrijging van betere resultaten aangegeven. Bij de bespreking der ontwikkelaars worden zooveel voorschriften genoemd, dat het werk hier meer gelijkt op een handleiding dan op een „foutenboek”.

H. J. B.

Die Photographie, ihre wissenschaftlichen Grundlagen und ihre Anwendung, von Dipl. Ing. Dr. OTTO PRELINGER in Wien. Aus Natur und Geisteswelt, 414. Bändchen, 113 Seiten, mit 65 Abbildungen im Text. Verlag von B. G. TEUBNER, Leipzig u. Berlin, 1914. Preis geh. M. 1.—, geb. M. 1.25.

Evenals verschillende andere nummers van deze voor den ontwikkelden leek bestemde serie, bevat dit boekje in een klein bestek veel goeds. Van de bekende practische handleidingen over fotografie onderscheidt het zich, doordat meer zorg is besteed aan de theorie.

De fotografische objectieven, de processen die bij de belichting plaats grijpen, de chemische bewerkingen, de kleurenfotografie worden duidelijk, onderhoudend en toch geenszins oppervlakkig besproken.

H. J. B.

Elektrische Öfen von Dr. HANS GOERGES. Sammlung-Götschen. G. J. Götschen'sche Verlagsgesellschaft in. b. H., Leipzig, Nr. 704, 107 p.p. mit 68 Abb., 90 Pfg.

Het boekje beperkt zich niet tot de beschrijving van enkele electrische

fornuizen, maar geeft in 't kort een overzicht van de electrothermie (electric verhittingsproces) en zijn toepassingen. Het eerste hoofdstuk geeft de historische ontwikkeling der electrothermie. Vervolgens worden in de drie volgende hoofdstukken de natuurkundige en technische grondslagen der electriche fornuizen behandeld.

In 't zesde hoofdstuk worden verschillende toepassingen in de groot-industrie nagegaan, 't zevende en laatste hoofdstuk geeft eene beschrijving van de toestellen voor huishoudelijk gebruik.

Over 't algemeen laat 't boekje zich vlot lezen en lijkt 't me dan ook een aanbevelenswaardig werkje, vooral ook voor hen, die heel vlug de hoofdpunten betreffende een der bovengenoemde onderwerpen willen naslaan.

Alleen kunnen nog een paar opmerkingen gemaakt worden. Op blz. 23 had de overgang van ergen tot caloriën bij de wet van JOULE wel wat scherper uitgedrukt kunnen worden, en op blz. 78 verlangt de mededeeling „Luftionen sind elektrisch geladene Molekülen, ganz ähnlich wie die Ionen in einem Elektrolyten” ook wel eenige opheldering. Verder is 't tabelletje op blz. 104, prijs per K. W. St. om verschillende dingen te koken wel aardig, maar 't zou meer waarde gekregen hebben, zoo hier vergelijkende opgaven met de prijzen van andere verhittingsmaterialen gegeven waren. H. C.

• •

Legierungs-Metalle. Ihre Bestimmung und kritische Beleuchtung der vorgeschlagenen Analysengänge nebst ihrer Verwendung von ERNST PANCKE, Hüttenchemiker. Halle a. S., Druck und Verlag von WILHELM KNAPP, 1913, 82 pp., M. 3.80.

In dit boekje wordt besproken de quantitatieve bepaling van tin, lood, antimoon, koper, zink, arsenicum, bismuth, aluminium, nikkel, cadmium en kwik, terwijl tevens iets wordt medegedeeld over de wijze, waarop deze elementen worden gewonnen en de toepassingen, welke zij in de techniek hebben gevonden.

Voor den beginner lijkt ons dit boekje, zonder iets op den inhoud zelf af te willen dingen, niet bijzonder geschikt; ondanks zijn beknoptheid bevat het voor hem nog te veel van het goede. Ook is het niet zóódanig geschreven, dat men er spoedig wegwijs in wordt. Het zou aan waarde gewonnen hebben, als de verschillende analyses nog meer onder afzonderlijke hoofden waren geplaatst, waardoor ook het geheel overzichtelijker zou zijn geworden.

J. C. TH. JR.

• •

Stereochemie von Prof. Dr. E. WEDEKIND. Mit 42 Figuren im Text, 126 pp., Sammlung-Göschchen. G. J. Göschensche Verlags-gesellsch., Leipzig, 90 Pf.

In zeven hoofdstukken behandelt de schrijver achtereenvolgens de inleiding, de stereochemie van de koolstof en stikstof, die der overige elementen (zwavel, selenium, tin, silicium, phosphorus en jodium), de stereochemie

bij anorganische complexe verbindingen en de sterische invloeden op chemische reacties. Het werkje is duidelijk geschreven en geeft een helder inzicht in hetgeen tot heden op dit gebied verricht is, terwijl het bij den lezer de lust opwekt zich door de studie van grootere werken, waarnaar telkens verwezen wordt, dieper in dit onderdeel der scheikunde in te werken.

De voornaamste litteratuur op het gebied der Stereochemie is op pag. 6 aangegeven, terwijl een zeer volledig register het boekje besluit.

W. v. R.

• •

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie von Prof. Dr. A. BERNTHSEN.

Zwölfte Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit Dr. AUGUST DARAPSKY. Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG & SOHN, 1914, 672 p.p., geheftet 12 Mark, in Lnw. 13 Mark.

Van het bekende leerboek van BERNTHSEN is thans de 12^e druk verschenen, een feit dat iedere aanbeveling overbodig maakt. Na een kort algemeen gedeelte, waarin o.a. de begrippen „constitutie” en „isomerie” worden behandeld en ook iets over physische eigenschappen van organische verbindingen wordt medegedeeld, volgt het speciale deel.

Hierin wordt een zeer groot aantal verbindingen behandeld en een groot feitenmateriaal medegedeeld, ook in den vorm van uitvoerige tabellen, waarin smelt- en kookpunten opgegeven worden.

Van de meeste belangrijke verbindingen wordt de structuurformule besproken, met een korte uiteenzetting van de redenen, die hiertoe geleid hebben. Bij de gecompliceerde verbindingen wordt voor het structuurbewijs naar de litteratuur verwezen. De behandeling der theorie is vaak zeer beknopt, waardoor het boek voor beginners wellicht minder geschikt is. Zoo zou bij de behandeling der koolhydraten een korte aanduiding, hoe men tot de configuratie der monosen komt, toch wel op zijn plaats geweest zijn.

Na de aliphatische verbindingen komen de cycloparaffinen en de cycloolefinen, dan de benzolderivaten, de terpenen en kamfers en de verbindingen met gecondenseerde benzolkernen. De verschillende kleurstofgroepen worden hier niet vergeten. Daarna komt een overzichtelijk en helder geschreven gedeelte, waarin een volledig overzicht gegeven wordt over de heterocyclische verbindingen. Bij de 5-ringen furaan en pyrrol, worden ook de benzoderivaten hiervan behandeld (de cumaron- en de indigogroep); verder vinden we hier thiopheen, de diazolen, triazolen en tetrazol. Bij de 6-ringen komen o.a. de pyroonderivaten, diazinen, triazinen en tetrazinen aan de beurt. Dan volgen korte hoofdstukken over alkaloiden, harsen, glucosiden en andere plantenstoffen en voorts de eiwitstoffen.

Een zeer uitvoerig en goed verzorgd register besluit het werk.

Over 't algemeen is het boek zeer up to date, men wordt telkens naar de meest recente publicaties verwezen. Wel valt het op dat bijna uitsluitend met Deutsche onderzoekingen is rekening gehouden. Om iets te noemen, vind ik bij de bespreking der substitutieregelmaticgheden in benzol de

onderzoekingen van HOLLEMAN zelfs nergens vermeld, terwijl bij de bespreking van de rol die het aluminiumchloride bij syntheses vervult, alleen verwezen wordt naar een publicatie van SCHMIDLIN en LANG (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 45, 902), welke toch zeker van zeer ondergeschikt belang is, vergeleken bij het werk van BÖESEKEN.

Doch dit doet weinig af aan den voortreffelijken indruk, dien het werk maakt. Iedereen, die een boek wil bezitten dat in beknopten vorm veel biedt, en met behulp waarvan men zich kan oriënteren over het geheele gebied der organische chemie, kan dit leerboek zeer worden aanbevolen.

J. P. W.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

No. 58 van de „Chemiker-Zeitung” (blz. 613) bevat een artikel „A. P. N. Franchimont. Zu seinem 70. Geburtstage” van de hand van Dr. H. J. BACKER.

De N. R. Ct. deelt mede, dat de Pharmaceutical Society of Great Britain tot eere lid heeft benoemd Prof. VAN ITALLIE te Leiden en tot corresponderend lid Prof. VAN DER WIELEN te Amsterdam.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „De voeding van de oester” de Heer J. A. HEYMAN, scheik. ing.

Aan de Universiteit te Zürich is bevorderd tot doctor phil. de Heer J. A. RAS, geboren te Arnhem, op proefschrift, „Ueber die Salze der seltenen Erden mit der Aepfelsäure”.

De Heer H. HAMSTRA is benoemd tot fabricatiechef van de Suikerraffinaderij en Stroopfabriek v.h. W. A. Scholten te Groningen.

De Heer E. KOPFESCHAAR is benoemd tot fabricatiechef der Coöperatieve Beetwortelsuikerfabriek te Puttershoek.

De Heer S. POSTMA, chem. doct., heeft eervol ontslag aangevraagd als assistent van den hoogleeraar Dr. A. SMITS aan de anorganisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

In de sectie van natuur- en geneeskundige wetenschappen van het Provinciaal Utrechtsch Genootschap van Kunsten en Wetenschappen zal op 3 Juni Prof. P. DEBIJ een voordracht houden, getiteld: „hoe wordt de moleculairbeweging zichtbaar?”

Congresavond over Colloidchemie. Door het Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap zal op Maandag 8 Juni e.k., des avonds *half acht* in Hôtel Central te Delft, een Congresavond over „Colloidchemie” worden gehouden. Sprekers zijn: Prof. Dr. J. G. SLEESWIJK (iets over colloïden in de physiologie), Dr. A. J. KLUYVER (De ultrafilter-natuur van het levend protoplasma), Dr. H. I. WATERMAN (De „Haftdruck” volgens TRAUBE), A. VAN ROSSEM (De theorie van HATSCHEK over de viscositeit

der colloïden), W. D. COHEN (De osmotische druk der colloïden), H. C. JACOBSON (Chemische reacties in colloïde media), Dr. N. L. SÖHNGEN (Gelatineuse koolstof), P. E. VERKADE (Iets betreffende de reducties volgens PAAL), J. D. RUYS (De storende invloed van colloïden bij de hardheidsbepaling volgens CLARKE), C. J. VAN NIEUWENBURG (De natuur der pyrosolen).

Het Bestuur zal het zeer waardeeren, indien belangstellenden deze vergadering bij willen wonnen. Slechts verzoekt het in dat geval tijdige mededeeling van dat voornemen, bijv. vóór 5 Juni, bij den secretaris, den Heer J. D. RUYS, Koornmarkt 49, Delft.

Op 7 en 8 Juli zal te Amsterdam de 63^{ste} algemeene vergadering plaats vinden van de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der pharmacie.

De Mei-aflevering van het „Tijdschr. d. Alg. Techn. Ver. v. Beetw. suikerfabr. en raffin.” bevat de reproductie van een portret van wijlen den Heer V. DE CARITAT DE PÉRUZZIS, besturend vennoot der firma's Binsfeld, Meeus, Laane & Co. te Werkendam, Sucrierie de Vieux-Lillo te Lillo en N.V. Beetwortelsuikerfabriek „Sas van Gent” te Sas van Gent. Een waardeerend bijschrift van het bestuur van bovengenoemde vereeniging vergezelt het portret.

In hetzelfde tijdschrift beginnen M. G. HUMMELINCK en C. L. BRUNINGS een belangwekkend opstel over moderne stoom-economie bij de verdamping.

Aan het verslag over het 8^{ste} boekjaar der N. V. Anton Jurgens' Vereenigde Fabrieken te Oss zij ontleend, dat evenals het vorig jaar 6% dividend kan worden uitgekeerd op de cumulatief preferente aandeele en 20% dividend op de gewone aandeele, doch thans over het uitgebreide kapitaal.

De directie van de Noorsche Gasmaatschappij te 's Gravenhage stelt voor 6% dividend uit te keeren op de preferente en op de gewone aandeele.

De directie van de N. V. Fransch-Hollandsche Oliefabrieken Calvé-Delft stelt voor het dividend over het afgelopen jaar te bepalen op 6% (v.j. 5%).

Beslissingen betreffende de toepassing van het tarief van invoerrechten. — Bij resolutie van den Minister van Financiën d.d. 2 Mei 1914 No. 114, zijn de volgende beslissingen genomen betreffende de toepassing van het tarief van invoerrechten:

1. Een onder den naam „Hematine” in den handel gebracht *kleurhout-extract*, waaraan ongeveer 10% melasse is toegevoegd, is bij invoer hier te lande belast als „melado, melasse, stroop en andere suikerhoudende vloeistoffen”.

2. *Magnesium-perhydrol-tabletten*, bestaande uit een mengsel van meel, koolzure soda en magnesiumperoxyde, behooren bij invoer in flacons van 100 stuks en daarbeneden, ook zonder gebruiksaanwijzing, belast te worden als „Kramerij” met een recht van 5% der waarde.

3. *Kunstleder of lederbordpapier* (bindersboard), bestaande uit een tot platen geperst mengsel van cellulose en een weinig lederafval, gedrenkt met paraffine en eene kleurstof, behoort te worden belast als „Papier v.a.s.” met een recht van 5% der waarde.

4. Een onder den naam „Zog” in den handel gebracht *poets- of reinigings-middel*, bestaande uit eene waterige emulsie van kalkzeep, kan in groote verpakking ingevoerd vrij van rechten worden toegelaten, doch is bij invoer in kleine verpakking belast als „Kramerij” met een recht van 5% der waarde.

5. *Smeltbare ketelproppen* voor stoomketels met bijbehorende koppelingen behoreen onder de van invoerrecht vrijgestelde onderdeelen van stoomwerktuigen gerangschikt te worden.

6. *Rookovens*, of *rookhuizen voor vleeschwaren*, bestaande uit ijzeren kasten met gasverhitting, waarin het vleesch boven smeulend zaagsel gerookt wordt, kunnen niet onder de als fabriekswerktuigen vrijgestelde ovens gerangschikt worden, doch behoreen te worden belast als „Ijzerwerk” met een recht van 5% der waarde.

7. Het *geneesmiddel „Propaesine”* (para-amidobenzoëzure propylester) behoort gerangschikt te worden onder de met een recht van f 2,35 belaste „uit of met alcohol bereide stoffen”.

8. *Terpinylacetaat* behoort gerangschikt te worden onder den tariefpost „Reuk- en parfumeurswaren”, belast met een recht van 5% der waarde.

9. *Kaneelalcohol*, ook wel genaamd *styron* of *phenylallyl alcohol*, behoort gerangschikt te worden onder den tariefpost „Reuk- en parfumeurswaren”, belast met een recht van 5% der waarde.

10. Een onder den naam „Sesco” in den handel gebracht *conserveeringsmiddel*, bestaande uit eene waterige oplossing van calciumsaccharaat, behoort te worden belast als „calciumsaccharaat” met een recht van f 19 per 100 kilogram.

11. Een *ledersmeer* of *neutraalvet* bestaande uit eene vethoudende ammoniakzeep, vrij van alcohol of houtgeest en ongeschikt voor waschdoeleinden, met een gehalte aan ammoniakzeep van $\pm 17\%$ kan vrij van rechten ten invoer worden toegelaten.

12. Automatische *trekregulateurs* voor fabrieksschoorsteen behoreen naar hun aard onder de van invoerrecht vrijgestelde fabriekswerktuigen gerangschikt te worden.

13. Het *geneesmiddel „terpinhydraat”* behoort bij invoer in eene verpakking, waarin het niet ook door anderen dan apothekers aan particulieren wordt afgeleverd, vrij van rechten te worden toegelaten.

14. Voor zoover tot eene rangschikking onder den tariefpost „Kramerij” volgens de bestaande voorschriften geene aanleiding bestaat, behoreen voortaan *aetherische, niet-welriekende oliën* als: dennennaaldenolie (*Oleum pini pumilionus*), Fransche Eucalyptusolie (verg. *Verzameling* 1908, No. 85, sub 34, 2e lid), aetherische mosterdolie (*Oleum sinapis aethereum*) (verg. *Verzameling* 1908, No. 173, sub 45) en *Oleum chenopodie* (een sterk werkend wormdrijvend geneesmiddel, vermoedelijk niet buiten apotheken verkrijgbaar) belast te worden als „Olie n.a.b.” met een recht van f 0,55 per 100 kilogram. Dit laatste geldt natuurlijk niet voor terpentijn en terpentijnolie en evenmin voor jeneverhoutolie (een over jeneverhout gedistilleerde terpentijn).

15. Een hoofdzakelijk uit cellulose, onder toevoeging van eenige tabaksbestanddeelen, bereid *dekblad voor sigaren* behoort te worden belast als „Papier v.a.s.” met een recht van 5% der waarde.

16. Een *conservezout*, bestaande uit een mengsel van benzoëzure en phosphorzure natron met 40% chloornatrium, behoort bij invoer hier te lande te worden belast als „ruw zout” met een accijns van f 3.— per 100 kilogram.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Proefstation voor vorstenlandsche tabak. Mededeeling No. VIII: Plukproeven 1912/13 door Dr. O. DE VRIES. I. Vroeg- en laatpluk. II. Het plukken van één blad, of van meerdere bladen tegelijk. III. Boomoogst of bladoogst bij topblad.

Proefstation voor vorstenlandsche tabak. Mededeeling No. IX: Bemestingsproeven 1912/13 door Dr. O. DE VRIES.

Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie, deel IV, No. 21: Verslag over de proeftuinen van de onderafdeeling Banjoemas van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie, oogstjaar 1913.

Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie, deel IV, Nos. 22, 23 en 24: Het vaatbundelstelsel bij het suikerriet. De anatomische

bouw van de wortelschors bij het suikerriet. Vergelijking van de opname en de afgifte van water bij serebieke en gezonde planten door Dr. C. E. B. BREMEKAMP, plantkundige aan de cultuurafdeling te Pasoeroean. Aanteekeningen der N.V. v. h. J. C. Th. Marius, Utrecht, V, N^o. 5 (photografische en microphotografische toestellen).

Ingekomen verhandelingen.

- M. W. SCHELTEMA BZN., Alkaptonurie, cystinurie en diaminurie.
 P. E. VERKADE, Overeenkomst en gradueel verschil tussen vetzuren en alkoholen.
 C. J. VAN NIEUWENBURG, De kalivoorziening van den Noord-Amerikaanschen landbouw.

Correspondentie.

B. v. H. te A. Een onzer lezers deelt mede, dat berkenbast bruikbaar is voor het tanen van netten.

* * *

Aan belangstellenden in de Java-Suikerindustrie kan worden medegedeeld, dat de portefeuille met 11 foto's (zie Chem. Weekbl. blz. 470) f 35.—, die met 14 foto's f 45.— kost. Ter verkrijging van een exemplaar geve men zich op aan Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS, Wanningstraat 17, Amsterdam.

* * *

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

Voor correctie is de schrijver verantwoordelijk.

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

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

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

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

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

Den leden der Nederl. Chem. Vereeniging wordt verzocht adresveranderingen niet aan den Redacteur te zenden, doch aan den Secretaris der Vereeniging, Dr. P. A. MEERBURG, Drift 14, Utrecht.

Den abonné's wordt verzocht adresveranderingen te zenden aan den uitgever, den Heer D. B. CENTEN, O. Z. Voorburgwal 115, Amsterdam.