

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 34.

22 Augustus 1914.

11^e Jrg.

INHOUD: Mededeeling van den Redacteur. — Chemisch Jaarboekje 1915-16. — Dr. H. J. PRINS, scheik. ing., Over wederzijdsche activeering. — Boek-aankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeeling van den Redacteur.

Nu de invoer van chemikaliën voorloopig vrijwel zal stil staan, bestaat de kans, dat niet alleen fabrieken, maar ook laboratoria, gebrek zullen krijgen aan bepaalde stoffen. Wellicht kan door onderlinge ruiling tot zekere hoogte daaraan tegemoet worden gekomen. Gaarne wordt de rubriek „Vraag en aanbod” ook daarvoor beschikbaar gesteld.

Brieven met aanvragen en aanbiedingen gelieve men te adresseeren aan ondergeteekende. Men wordt verzocht postzegels voor het doorzenden der brieven in te sluiten.

W. P. JORISSEN.

Chemisch Jaarboekje 1915-16.

Aanvullingen en verbeteringen van de lijst van Particuliere Laboratoria in Nederland (zie Chem. Jaarb. 1913-14, blz. 475-477) worden gaarne spoedig verwacht door de Redactie.

W. P. JORISSEN.

OVER WEDERZIJDSCHE ACTIVEERING

DOOR

H. J. PRINS.

Vele van de verschijnselen, welke wij heden ten dage onder de katalytische rekenen, waren, alvorens BERZELIUS deze tot een bepaalde groep vereenigde, reeds lang bekend.

BERZELIUS gaf als kenmerk der katalytische reactie het daarbij noodig zijn van een stof, die onveranderd in de reactieproducten gevonden werd.

De tijd was echter, volgens OSTWALD in zijn Nobelprijzrede, nog niet rijp voor een rationeele opvatting van de katalytische verschijnselen, aangezien men nog niet over het begrip reactiesnelheid beschikte.

OSTWALD gaf in 1887—1888 als criterium voor een katalysator, het versnellen van een overigens reeds uit zich zelf verloopende reactie door dien katalysator.

Aangezien hiermede door OSTWALD een bepaalde definitie is gegeven, in verband met de verandering der reactiesnelheid, zoo is deze slechts juist, indien een katalysator alleen in staat is een reactie te versnellen en *niet* deze kan doen ontstaan.

Bovendien is hiermede de vraag naar de eigenlijke werking van den katalysator niet beantwoord.

Toch is het noodzakelijk, indien men van een verklaring der katalytische werking wil spreken, dat deze in verband wordt gebracht met de grondoorzaak der chemische verschijnselen: de affiniteit. Zoodra de katalytische werking als noodzakelijke uitingsvorm van de affiniteit der elementen erkend wordt, kan men die werking als betrekkelijk verklaard beschouwen.

De kinetische definitie van OSTWALD kan ons in dit opzicht niet helpen. Er zijn dan ook pogingen aangewend om de katalytische werking in verband te brengen met de affiniteit en wel door de daaruit voortvloeiende verschijnselen als gewone chemische reactie's op te vatten. Men neemt daarbij aan, dat de katalysator zich tijdelijk met een der stoffen verbindt en de zoo ontstane verbinding de reactie ondergaat onder weder afsplitsing van den katalysator.

Hierdoor zouden dus de katalytische verschijnselen tot de gewone chemische behooren en daarmede tevens de naam katalyse overbodig

worden. Het bleek echter spoedig, dat het heel moeilijk was de bedoelde tusschenproducten te vinden en men begon in te zien, dat in vele gevallen de theorie der tusschenproducten onhoudbaar was; ten eerste omdat dikwijls de bedoelde verbindingen niet geconstateerd konden worden, en ten tweede omdat, indien een verbinding ontstond, deze juist inactief was. Vandaar dan ook dat men begon te spreken van een dissocierende werking van den katalysator (o. a. RUFF en BÖESEKEN) of van een ioniseerende werking (EULER) of van een disloceerende d. i. verplaatsende werking (BÖESEKEN).

Achttē men eerst de ontstane verbindingen van katalysator en reageerende stof noodzakelijke tusschenproducten, nū werden dezelfde verbindingen als schadelijk voor de reactie en als toevallig ontstane nevenproducten beschouwd.

Was door de aanname eener bepaalde werking, hetzij dissocierende, ioniseerende of disloceerende, nog niet het voor een verklaring noodzakelijke verband tusschen een katalytische werking en de affiniteit gelegd, toch hebben deze, tegenover de tusschenproductentheorie staande, voorstellingen zeer veel aanleiding gegeven tot nadere studie van verschillende katalytische werkingen.

Volgens de tusschenproductentheorie wordt dus aangenomen, dat er een gewone chemische aantrekking tusschen den katalysator en de betreffende component bestaat, die aanleiding geeft tot een gewone chemische verbinding.

De tegenstanders van deze theorie zijn dan genoodzaakt deze aantrekking uit te schakelen.

Beschouwt men met OSTWALD de katalysatorwerking als een zuiver versnellende, dan moet men of de drijvende kracht als grooter aannemen of den weerstand — een nieuwen onbekende — als kleiner.

Van deze beide mogelijkheden heeft OSTWALD de laatste gekozen.

Neemt men aan dat de katalysator een verbinding aangaat, dan kan men deze verbinding aansprakelijk stellen voor het verloopē der reactie, waarbij dan echter het bezwaar optreedt, hetwelk FRIEDEL en CRAFTS reeds genoemd hebben, n. l. dat dan de verbinding, in een vanzelf verloopende reactie ontstaan, meer actief zou zijn dan het uitgangsp̄duct.

Toch is dit bezwaar niet altijd gegrond, zooals straks met een voorbeeld zal worden aangetoond.

Verwerpt men deze tusschenproductentheorie, dan moet men een nieuwe onbekende invoeren, daar men dan de katalytische werking herleidt tot een andere bijv. een dissocierende, een disloceerende,

of een ioniseerende, waarbij het waarom onbekend blijft, in zooverre deze werkingen niet met de affiniteit in verband gebracht worden.

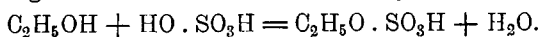
In deze gevallen kan men de affiniteit niet zonder meer verantwoordelijk stellen voor de katalytische werking, omdat men dan noodzakelijker wijze zou moeten aannemen, dat de affiniteit tusschen den katalysator en de stof, die moet reageeren, tot het vormen eener verbinding aanleiding moet geven, waardoor men dus terugkeert tot de tusschenproductentheorie.

Wil men de tusschenproducten als toevallig beschouwen, dan kan men de werking van den katalysator niet aan de affiniteit van den katalysator voor de te reageeren stof toeschrijven. Men is daardoor genoodzaakt de dan op zichzelf staande werking van den katalysator door een op zichzelf staande voorstelling te omschrijven, maar een verklaring in bovengenoemden zin is dan niet mogelijk. Men moet dus of de affiniteit buiten spel laten of de verbinding van den katalysator met de te reageeren stof als wezenlijk beschouwen. Overigens bedenke men, dat de weg over de tusschenproducten dikwijls de werkelijke is in gevallen, waarbij men anders geneigd zou zijn aan zuivere katalyse te denken. Stel dat voor de reactie tusschen de stoffen *A* en *B*, *C* noodig is; zoo is het mogelijk dat *C* zuiver als katalysator werkt of dat de affiniteit tusschen *C* en *A* en tusschen *C* en *B* zoo groot is, dat de verbindingen *C A* en (of) *C B* ontstaan, die reageeren, zóó, dat door de reactie *niet C* alleen weer ontstaat, maar daarnaast een andere stof, die zeer sterk inwendig verzadigd is, of eventueel met *C* een, tenopzichte van *C*, sterk verzadigde verbinding vormt.

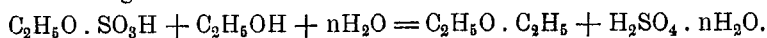
Nemen wij bijv. de reactie, die aanleiding gaf tot het ontstaan van den naam katalyse, n.l. de aethervorming uit alcohol en zwavelzuur.

Het zwavelzuur zou hierbij zuiver katalytisch kunnen werken en aether uit alcohol vormen zonder zich met den alcohol, den aether, of het ontstane water te verbinden. Dit is niet het geval, omdat het zwavelzuur te onverzadigd is, zoowel tenopzichte van alcohol, als tenopzichte van water.

Daardoor begint de reactie met de vorming van aethylsulfaat.



In de zoo ontstane verbinding is het zwavelzuur nog niet voldoende verzadigd en zodoende zal, ook onder den katalytischen invloed van het ontstane water, het aethylsulfaat zich trachten om te zetten, *niet* meer tot alcohol en zwavelzuur, maar met alcohol tot aether en zwavelzuur gebonden aan water



Hier verschijnt niet alleen de aether maar ook het $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, als verzadigd eindproduct van de reactie.

Het is dus onjuist te zeggen, dat het zwavelzuur onveranderd blijft of dat de vorming van het water den *katalysator* verzwakt, integendeel, het inwerkende zwavelzuur wordt door het water gebonden zóó dat het daarna nog slechts katalytisch kan werken.

De in 't begin der reactie geringe hoeveelheid water, die zich vormt, oefent dus op het aethylsulfaat een activeerenden invloed uit, of wel — en dit zal bij het grooter worden van de waterconcentratie het geval zijn — het water verzeept het aethylsulfaat tot aethylalcohol en $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Door de toenemende watervorming zal dus tenslotte de aethervorming worden stopgezet.

Het komt veel voor, dat een als katalysator bedoelde stof te sterk is en zich dan met een der aanwezige stoffen verbindt. De zoo ontstane verbinding is dan dikwijls de eigenlijke katalysator, hier zou dit bijv. het aethylsulfaat kunnen zijn, dat dan als katalysator voor de direkte waterafplitsing tusschen twee moleculen alcohol dienst doet.

Aan den anderen kant zal bij grootere concentratie van het zwavelzuur het $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$ intramoleculair ontleiden onder aethyleenvorming, waarbij dan tevens verschillende nevenreacties plaats grijpen.

In dit voorbeeld is dus wel degelijk sprake van de vorming van tusschenproducten, terwijl tevens de katalytische werking — o.a. van het water — een rol speelt.

Wij zien dan af van de katalytische stadia ¹⁾, die de genoemde stoffen doorloopen.

Is dus aan den eenen kant het verbinden van den katalysator met de stof, die moet reageeren, oorzaak dat de katalysator of onwerkzaam wordt of overgaat in een andere verbinding, die dan, hetzij katalysator is, hetzij direct reageert, aan den anderen kant moeten deze additieproducten niet als toevallig worden beschouwd.

Het is hier de plaats te wijzen op den bekenden chemicus-philosoof C. F. SCHÖNBEIN, waarvan OSTWALD zegt, dat hij geen licht kon werpen op de katalyse, omdat hem het begrip der chemische snelheid en versnelling ontbrak.

Toch heeft deze geniale vorscher de volgende, dikwijls aangehaalde, woorden neergeschreven :

„Wiederholt habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass, wo nicht alle,

¹⁾ Zie PRINS, Chem. Weekbl. 1914, 474; Journ. f. prakt. Chem. [2] 89, 414 (1914).

doch sehr viele chemische Verbindungen, namentlich aber diejenigen, welche der Sauerstoff mit den übrigen Elementen eingeht, nicht urplötzlich zustande kommen, sondern dieselben, wie einen Anfang und ein Ende, so auch eine Mitte haben, so dass die vollendete Bildung einer zusammengesetzten Materie gleichsam nur die Schlusszene eines aus mehreren Akten bestehenden chemischen Dramas sei."

Als eerste acte beschouwt SCHÖNBEIN de aanlegging van bijv. zuurstof aan een aldehyd, de tweede acte is dan de vorming van het desbetreffende zuur.

In een onlangs gepubliceerde verhandeling ¹⁾ heb ik nog eens uitvoerig herhaald, dat aan de eerste acte van het chemische drama — de aanlegging — nog een proloog vooraf dient te gaan, n.l. de wederzijdsche activeering, die de betreffende stoffen in een z.g. katalytisch stadium overvoert.

Het wederzijdsch zijn van de activeering is oorzaak, dat de katalysator met de te activeeren stof van rol verwisselen kan; daardoor is het begrijpelijk, dat de z.g. katalysator heel dikwijls medereageert, zoodat het verschil tusschen katalysator en geactiveerde stof wegvalt. Bij een katalytische werking activeeren altijd minstens twee stoffen elkaar en degene, die nu niet of in ondergeschikte mate reageert, noemt men den katalysator ²⁾. Hierdoor vervalt de eenigszins bijzondere rol, die de katalysator tot dusverre speelde en wordt het onderscheid met de andere aanwezige stoffen slechts graduëel. Bij behoud van dezelfde componenten kan een verbinding, al naar omstandigheden, katalysator of geactiveerde en daarna reageerende stof zijn. Door dit wederzijdsch verband is ook de vorming van tusschen- of nevenproducten duidelijk; werkt een metaal bijv. op een bepaalde stof onder bepaalde omstandigheden in, dan kan men door het kiezen van een metaal, dat wat minder affiniteit vertoont voor de genoemde stof, een katalysator verkrijgen. Zoo constateerde bijv. MAILHE ³⁾ dat, terwijl boterzuur door zink bij 300° onder vorming van een zinkzout, keton en aldehyd werd aangegrepen, dezelfde stof door cadmium onder die omstandigheden zuiver katalytisch ontleed werd onder vorming van keton. In het eerste geval hebben we dus met een reactie te doen, die over tusschenproducten verloopt, in 't tweede geval daarentegen met een katalytische.

¹⁾ Chem. Weekbl. l. c.

²⁾ Zijn er dus drie componenten, zoo heeft men drie paar zich wederzijdsch activeerende stoffen, zoodat er voldoende gelegenheid is tot allerlei nevenproducten.

³⁾ Chem. Zeitung 33, 242, 253 (1909).

Evenzoo geeft natrium, zooals bekend is, met malonester een natriumverbinding die door joodaethyl in aethylmalonester wordt omgezet. Deze reactie over een tusschenproduct kan men katalytisch laten verlopen door in plaats van natrium zink te nemen ¹⁾.

Voor al de autoxydatieverschijnselen vormen als 't ware grijpbare voorbeelden van de wederzijdsche activeering.

Zoo activeeren bijv. benzaldehyd en zuurstof elkaar, waarbij:

- 1°. door de te sterke activeering zich een additieproduct vormt; .
- 2°. het aldehyd een atoom zuurstof en de gewone zuurstof of andere aanwezige, oxydabele lichamen het andere atoom zuurstof opneemt.

Is de autoxydeerende stof een onverzadigde koolwaterstof, een onverzadigd zuur of een alifatisch aldehyd, dan treden door de activeering van die stoffen condensatie's of polymerisatie's in.

Ik herinner hierbij aan het oxydeeren en verharsen van stoffen als nonylaldehyd, decylaldehyd, phenylacetaldehyd, lijnolie, terpenen, styrol enz., enz.

Dat de wederzijdsche activeering voorafgaat aan de eigenlijke inwerking ook bij dergelijke oxydatie's, blijkt bijv. uit het bekende onderzoek van ENGLER en WEISSBERG ²⁾ over de inwerking van zuurstof op terpentijn, waarbij bleek, dat tot 100° de zuurstof sterk geactiveerd wordt, daarentegen neemt bij hogere temperatuur de activeering af en bij 160° is deze opgehouden. Wij hebben dus de wederzijdsche activeering van terpentijn en zuurstof, die bij 100° een maximum bereikt; daarentegen bij 160° alleen oxydatie van de terpentijn onder opname van zuurstof ³⁾.

Zoo zien we door stijging der temperatuur de chemische inwerking de overhand krijgen over de activeering.

Wat nu voor terpentijn, dus voornamelijk pineen, eerst bij 160° begint, heeft bij dimethylfulreen ³⁾ al bij ongeveer 80° plaats; alsdan wordt het geoxydeerd, waarbij het katalytische stadium zoo snel doorloopen wordt, dat men geen activeering van de zuurstof meer bemerkt.

Het behoeft geen betoog, dat de wederzijdsche activeering niet alleen extra- maar ook intramoleculair optreedt en het is dan ook niet te verwonderen, dat, wanneer verschillende actieve groepen in één molekuul voorkomen, de wederzijdsche activeering van die groepen een belangrijke rol speelt. Ik ben er dan ook van overtuigd, dat men bij

¹⁾ DAIMLER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 203.

²⁾ Ibid. **31**, 3050.

³⁾ Ibid. **34**, 2933.

³⁾ Naast de activeering verloopt hier ook de additiereactie, n.l. de vorming van een peroxyde.

het veel besproken vraagstuk over de substitutie in de benzolkern de wederzijdsche activeering van den katalysator en de aanwezige substituenten en van deze onderling in aanmerking moet nemen, om tot een oplossing te kunnen geraken. Dat, zoowel bij de ontleding van een verbinding als bij de vorming, een katalytisch stadium optreedt, is in verband met het voorgaande duidelijk. Als voorbeeld is bijv. aan te halen de inwerking van 30-proc. waterstofsperoxyde op pineen in ijsazijn, waarbij men eenvoudig oxydatie zou verwachten. De wederzijdsche activeering der componenten van het ontledende waterstofsperoxyde, n.l. water en zuurstof, is oorzaak dat α water α zuurstof worden opgenomen, zoodat men in de reactieproducten α -terpineol naast oxydatieproducten aantreft ¹⁾.

Een ander voorbeeld van wederzijdsche activeering is de isomerisatie van dimethylalleen door chinolinbroomhydraat ²⁾. De wederzijdsche activeering dezer stoffen heeft ten gevolge, dat een van beide zich isomeriseert; n.l. het dimethylalleen legt zich om in 2-methylbutadieën. Dat een dergelijke wederzijdsche activeering ook optreedt in den loop van een gewone chemische reactie, blijkt o. a. uit de inwerking van natriumacetaat in ijsazijnoplossing op het paranitrophenylaethylchloride ³⁾, waarbij dit laatste lichaam, alvorens de reactie met natriumacetaat intreedt, geactiveerd wordt en in dat katalytische stadium zich isomeriseert tot het overeenkomstige secundaire chloride; zoodat men in de reactievloeistof ten slotte naast normaal acetaat ook secundair acetaat vindt.

Het is ten slotte de theorie der wederzijdsche activeering, volgens welke de betreffende stoffen in een katalytisch stadium komen, die ons in staat stelt al deze reactie's eenvoudig te verklaren, niettegenstaande zij tot zeer verschillende gedeelten der organische chemie behooren.

Het aantal voorbeelden is nog gering, doordat tot dusverre geen speciaal onderzoek zich in de richting der wederzijdsche activeering bewogen heeft, zoodat we gebruik moeten maken van onwillekeurige waarnemingen.

Zaandam, Juli 1914.

1) Journ. Chem. Soc. 101, 2289.

2) KUTSCHEROW, Chem. Zentralblatt, 1913, I, 754.

3) BRAUN BARTSCH, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 46, 3051.

Boekaankondigingen.

Das Bromöldruckverfahren von Dr. EMIL MAYER, Hof- und Gerichtsadvokat in Wien und Präsident des Wiener Amateur-Photografen-Club. Dritte erweiterte Auflage. Encyklopädie der Photographie Heft 81. Halle (Saale), Druck und Verlag von WILHELM KNAPP, 1914, 126 pp., M. 2.80, geb. 3.30.

In het laatste tiental jaren is de fotografie meer en meer een middel tot uitbeelding van kunst geworden en verscheidene werkwijzen bestaan er en worden er beoefend, die ons in staat stellen, naar onze individueele opvatting, vorm en uitdrukking te geven aan eene kunstzinnige gedachte en die de fotografie ten grondslag hebben.

Tot de nieuwere dier werkwijzen behoort de broomoliedruk, een variant van den oliedruk, die echter boven dezen verschillende voordeelen heeft. De schrijver van bovengenoemd werkje is doorkneed in de handgrepen van deze kopiëermethode en het feit, dat het boekje binnen korten tijd drie drukken beleeft, bewijst de toenemende belangstelling in deze liefhebberij. Het is misschien niet ondienstig even aan te geven, waar de broomoliedruk op berust.

Men maakt van een negatief een afdruk of eene vergrooting op broomzilverpapier, waarvan de gelatinelaag bij de fabricatie niet of zeer weinig gehard mag zijn. Men ontwikkelt deze op de gewone wijze met een niet-looienden ontwikkelaar, liefst amidol, en fixeert. Na uitwasschen wordt het zilverbeeld gebleekt en daarbij tevens de gelatinelaag overeenkomstig het weggebleekte beeld zoodanig gelooïd, dat de lichten van het beeld in water opzwellbaar blijven en de schaduwen die eigenschap verliezen. Daardoor wordt het beeld omgezet in een kleurloos, zeer zwak relief. Dat bleeken en looien wordt bereikt met eene oplossing van CuSO_4 , KBr en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, waaraan wat zoutzuur wordt toegevoegd. Hierdoor ontstaat natuurlijk een sekundair AgBr -beeld, dat daarna door een hypo-bad wordt opgelost. Op het uitgewasschen zwakke gelatinerelief wordt nu met behulp van penseelen een of andere vette verf geklopt en gestipt, waarbij de sterker gelooïde plaatsen meer, de minder gelooïde minder verf aannemen, geheel overeenkomstig met het bekende lichtdrukproces, waarbij gedrukt wordt van met chromaten onder invloed van het licht gelooïde gelatinelagen. Bij dit aanbrengen van de verf heeft men het geheel in de hand, naar eigen inzicht en artistieke opvatting deze te verdeelen en elk gewenscht effect, zelfs in meer dan eene kleur, te bereiken. De fotografische afdruk is dus alleen de handleiding voor de teekening; de gradatie der halftinten is geheel persoonlijk werk. Na afloop van het aanbrengen der verf wordt de kopie gedroogd en het vette bindmiddel verwijderd ter vermijding van onaangename glans. Daarna kan nog in ruimste mate retouche worden toegepast.

Hiermede zij het bovengenoemd werkje hun, die zich in hun vrijen tijd met fotografische liefhebberijen bezighouden, aanbevelen. A. S. R.

Magnetische Untersuchungen mit besonderer Berücksichtigung der magnetischen Zerlegung der Spektrallinien. Von P. ZEEMAN. Deutsch von MAX IKLÉ. Leipzig, JOHANN AMBROSIVS BARTH, 1914; IX en 242 pp., Mk. 8.—, geb. Mk. 9.—.

Een overzicht over het werk, dat betreffende magneto-optische verschijnselen is verricht, door den ontdekker van het meest belangrijke dier verschijnselen, het ZEEMAN-effect, zelf, we kunnen er den schrijver niet genoeg dankbaar voor zijn. Eene aanbeveling voor dit boek is dan ook geheel overbodig.

Vermelden we slechts, dat behandeld worden: eene inleiding over moderne spectroscopen en hun oplossend vermogen; magnetische splitsing van emissie- en van absorptielijnen; verband tusschen splitsing en spectraalreeksen; magnetische draaiing van het polarisatievlak; magnetische dubbele breking; invloed van het tralie en van de spleet op de intensiteiten der componenten; zuiverheid van de circulaire polarisatie; dissymmetrieën en verschuivingen; magneto-optica van de zon; magnetische splitsing van absorptielijnen in richtingen, die met het veld een willekeurigen hoek maken; toepassing van dit laatste op de spectra van zonnevlekken; chemische elementen en magnetische splitsing; bijdragen tot de vraag naar de constitutie van het atoom.

Toegevoegd zijn een lijst van publicaties van den schrijver, eene practisch volledige literatuuropgave over de magnetische splitsing van spectraallijnen, benevens een register.

Dat de eigen onderzoekingen van den schrijver in verhouding iets meer uitvoerig zijn weergegeven, verhoogt de waarde van het boek in hooge mate. Het is verder doorweven met tal van zeer interessante historische en persoonlijke bijzonderheden, die er toe bijdragen het geheel tot eene zeer aangename lectuur te maken. . . . W. H. K.

Researches in Magneto-Optics. With Special Reference to the Magnetic Resolution of Spectrum Lines, by P. ZEEMAN, Sc. D., Ph. D., D. Sc., Nobel Laureate, Professor of Experimental Physics, the University of Amsterdam. London, MACMILLAN & Co., St. Martin's Street, 1913 (Macmillan's Science Monographs), 219 pp., cloth 6 s. net.

Na hetgeen hierboven is medegedeeld door Dr. KEESOM over de Deutsche bewerking, zij hier slechts plaats verleend aan een tweetal citaten:

1o. „I may be allowed to cite here, with some changes, an opinion expressed in a note to the Paris Academy of Sciences by the late HENRI BECQUEREL and M. DESLANDRES on April 4th, 1898: „the magnetisation of the spectrum lines has opened a new world of facts which interest the physicist, the astronomer, and even the chemist” — especially, I presume, the physical chemist; theirs is much of the future.”

2o. „We will conclude this chapter, which treats of the magnetic resolution in connection with the *chemical* nature of the elements, with a consideration of a chemical nature. In an Address to the British Association in

1) Spatieering van ref.

1870, MAXWELL made the following statement: „But a molecule say of hydrogen, if either its mass or its time of vibration were to be altered in the least, would no longer be a molecule of hydrogen.” Our researches, however, have proved the possibility of adding new vibrations to those already existing, of changing the mean period in some cases. We may thus expect that the chemist who studies in magnetic fields the reactions taking place in luminous flames, in tubes with reduced pressure, in arc- and flame-spectra, will work as if with new molecules and atoms.”

W. P. J.

Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur von Dr. O. LUMMER, o. ö. Professor und Direktor des physikalischen Instituts der Universität Breslau. Mit 50 Abbildungen. Sammlung Vieweg: Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik, Heft 9/10. Druck und Verlag von FRIED. VIEWEG & Sohn, Braunschweig, 1914, 140 pp., M. 5.—.

Over Prof. LUMMER's proeven is reeds eenige maanden geleden door mededeelingen in couranten iets bekend geworden. Thans is de uitvoerige publicatie verschenen, die toen reeds werd in uitzicht gesteld.

Na een historische inleiding wordt in de eerste plaats beschreven, hoe de temperatuur van den positieven krater bij de electrische booglamp met behulp van een interferentiepyrometer nauwkeurig kon worden gemeten. Zij bleek 4200° te bedragen (nauwkeurigheid $\pm 1\%$) en ook bij groote verschillen in stroomsterkte en in afmeting van den vlamboog constant te zijn. Daarna worden de proeven beschreven, verricht bij verminderden druk. Bij ongeveer $\frac{1}{2}$ atm. werd opgemerkt, dat in den positieven krater vloeistof optrad, waarin kristalletjes dreven, die bij nader onderzoek, na stolling van de massa, graphiet bleken te zijn. Het smelten trad op, wanneer de stroomsterkte beneden zekere grens daalde; dan bleef de temperatuur ook niet constant, doch steeg tot die van het smeltpunt. Ook bij andere drukken (0.2 tot 2 atm.) kon het smelten worden waargenomen. Uitvoerig worden de proeven beschreven, verricht met verschillende soorten kool (retortenkool, Planiakool, Acheson-graphiet, houtskool, zuiver roet en diamanten). Bij al deze werd hetzelfde smeltverschijnsel waargenomen. Afbeeldingen van de gesmolten massa met de er in drijvende kristalletjes worden gegeven.

Ten slotte wordt beschreven, hoe door stijging van den druk tot 22 atm. de temperatuur van den positieven krater (in vasten toestand) kon verhoogd worden tot ongeveer 6000°.

Voor nadere bijzonderheden en beschouwingen over het op deze wijze bereiken van zonnetemperaturen zij men naar dit belangwekkende boekje zelf verwezen.

W. P. J.

Die Katalyse in der organischen Chemie, von PAUL SABATIER. Aus dem Französischen übersetzt von Dr. HANS FINKELSTEIN. 1914. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, 243 pp.

De titel belooft meer dan de inhoud geeft. Welke leidende gedachte aan het werk ten grondslag ligt, en welk doel met de uitgave beoogd werd deelt de schrijver ons niet mede; een voorrede ontbreekt zoowel in de vertaling als in de oorspronkelijke uitgave.

Wij weten dus niet welke eischen wij aan het werk mogen stellen, bijv. wat betreft de volledigheid. Maar dit mag toch wel als een bezwaar gevoeld worden: de groote ongelijkwaardigheid, waarmede de verschillende katalytische werkingen behandeld zijn. Een ruime plaats is afgestaan aan de hydreeringen; de andere katalytische reacties worden veel stiefmoederlijker behandeld, en reacties zijn weggelaten, die zeker niet minder belangrijk zijn dan de opgenomenen. Maar erger is nog, dat bij de behandelde reacties soms de belangrijkste onderzoeken ontbreken. Zoo wordt bij de bespreking der FRIEDEL-CRAFTS' synthese gememoreerd, dat het $AlCl_3$ met de reagerende stoffen bestendige verbindingen kan aangaan, en daarbij alleen de onderzoeken van GUSTAVSON aangehaald; die van FERRIER en van BÖSEKEN ontbreken.

Wonderlijk doet het aan, dat bij de bespreking van de CO-afplitsing en van de katalytische splitsing der carbonzuren met geen enkel woord de onderzoeken van BISTRZYCKI genoemd worden. Zonderling is ook, dat alleen van de cyclische ketoximen de overgang in amiden vermeld wordt, alsof de niet-cyclische deze verandering niet evengoed ondergaan.

Dit zijn schaduwzijden van het overigens niet onverdienstelijke werk, dat nog een zeer groot gebrek heeft: het bezit geen register!

Hier volgt een overzicht van den inhoud: Allgemeines über Katalyse. Katalysatoren. Oxydationen. Einführung verschiedener Atome und Gruppen in organische Moleküle. Hydrierung. Umlagerungen, Polymerisationen. Kondensationen. Verschiedene Abspaltungsreaktionen. Wasserstoff-Abspaltung. Wasser-Abspaltung. Abspaltung von Halogenwasserstoff und Alkalihalogeniden. Katalytische Spaltung von Karbonsäuren. Katalytische Spaltung von Karbonsäureestern. Mechanismus der Katalyse. P. J. M.

Handbuch der präparativen Chemie. Ein Hilfsbuch für das Arbeiten im chemischen Laboratorium, unter Mitwirkung verschiedener Fachgenossen herausgegeben von Professor Dr. LUDWIG VANINO, Kustos am chem. Laboratorium des Staates zu München. Zwei Bände. II. Band: organischer Teil. Mit 26 Textabbildungen. Verlag von FERDINAND ENKE, Stuttgart, 1914, 849 pp., M. 18.—.

Het werk van VANINO wil zijn „ein nützliches Hilfsbuch für die praeparativen Arbeiten im Laboratorium“. Men mag dus verwachten, dat het voorschrift, ter bereiding van een bepaalde verbinding gegeven (met enkele uitzonderingen wordt voor iedere verbinding slechts één bereidingswijze gegeven), van alle bestaande het beste is, zoowel wat opbrengst als uitgangsmaterialen en gemakkelijheid van bewerking betreft. Aan dezen redelijken eisch voldoet het werk evenwel in geen deele. Bij het doorbladeren valt het op, dat telkens oude, minder geschikte voorschriften gegeven worden, en de betere ontbreken. Zoo missen wij reeds terstond bij de eerste opgenomen verbinding, het methaan, de bereiding uit aluminiumcarbide.

Ter bereiding van m.broombenzoëzuur uit benzoëzuur, wordt de omslachtige methode in toegesmolten buizen van HÜBNER (1867) gegeven, en

niet die van WHEELER en FARLAND (Zie ook FRIEDLÄNDER e. a., Lieb. Ann. 388, 33). Voor de bereiding van β -benzpinakoline uit benzophenon vinden wij alleen die via het benzpinakon; de rechtstreeksche uit benzophenon is niet opgenomen (Zie bijv. Chem. Zentr. Bl. 1911, I, 225). Voor de bereiding van o.broombenzoëzuur wordt een voorschrift van GRAEBE, Lieb. Ann. 276, 56, gegeven; in de aangehaalde litteratuur staat evenwel een geheel ander voorschrift: andere bereidingswijzen en andere getallen; de (omgerekende) opbrengsten zijn daarentegen weer dezelfde. Dat HOLLEMAN, die volgens deze methode slechte resultaten verkreeg, een ander voorschrift met zeer goede opbrengst gegeven heeft, wordt niet vermeld.

Deze weinige voorbeelden mogen volstaan om aan te toonen, dat de keuze der bereidingswijzen niet met de noodige zorg is geschied; maar ook in andere opzichten laat de zorgvuldigheid van bewerking veel te wenschen over. Voortdurend ontbreken opgaven, die niet gemist kunnen worden. Zoo wordt voor de bereiding van benzoylchloride een voorschrift uit V. MEYER u. JACOBSON's Lehrbuch gegeven: in genoemd Lehrbuch wordt het Kp. op een andere plaats gegeven, en luidt het voorschrift alleen: fractioneeren; in het voorschrift van VANINO ontbreekt nu eveneens het kookpunt. Evenzoo ontbreekt dit bij anijzsuurchloride en bij p.methoxybenzophenon.

Een verder nadeel van het werk is, dat de voorschriften zonder eenige kritiek gegeven worden; wie, die eenigszins op de hoogte van de FRIEDEL-CRAFTS' synthese is, zal nu nog de verhoudingen in het voorschrift van GEIGY en KÖNIGS ter bereiding van m.nitrobenzophenon volgen! (Zie ook BÖSEKEN, Rec. trav. chim. 19, 19).

VANINO gebruikt steeds het onjuiste amido, waar amino bedoeld is.

Het werk van VANINO is geen aanwinst voor het organisch-chemische laboratorium. Een voorschrift te volgen zonder zich te overtuigen, dat dit werkelijk het beste is, is niet aan te raden; en wanneer men dan toch de litteratuur moet naslaan, om het beste voorschrift te vinden, dan is het raadplegen van VANINO's werk een overbodige moeite.

P. J. M.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

In „De Ingenieur” van 15 Aug. wijdt Prof. HOOGWERFF een uitvoerige necrologie aan wijlen den Heer J. C. Boot, T.

De Heer A. J. RIJK, te Amsterdam, heeft aan het Rijksmuseum aldaar ten geschenke aangeboden twee fraaie schilderijtjes, door JOHANNES JELGERHUIS in 1818 vervaardigd, voorstellende het inwendige van het laboratorium, het zoogenaamde „Stookhuys”, van den Heer ANTHONY D'AILLY.

Aan den schenker is deswege de dank der Regeering betuigd.

Naar de N.R.Ct. verneemt is haar mededeeling over „de Nederlandsche chemische industrie en den oorlog”, reeds aanleiding geweest tot een bespreking tusschen het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging, het Hoofdbestuur van de Maatschappij tot bevordering der Pharmacie en verschillende chemische industrieelen

hier te lande. Maatregelen worden overwogen ter voorziening in het spoedig te verwachten gebrek aan bepaalde chemikaliën.

Zoo hebben genoemde besturen zich tot den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel gewend met het verzoek maatregelen te beramen, om de bezwaren te ondervangen, die zouden kunnen ontstaan door het opheffen van den invoer van chemikaliën (geneesmiddelen) uit Duitschland. De Minister heeft zijne medewerking toegezegd.

Bij Kon. besluit van 10 Aug. is, voor het tijdvak van 1 September 1914 tot 30 September 1915, benoemd tot assistent bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations, de Heer J. C. VAN DEN BERG, te Haarlem.

De uitvoer uit Nederland van genees- en verbandmiddelen en grondstoffen daarvoor is verboden. Afzonderlijk genoemd zijn: aceton, aether, alcohol, ammoniumcarbonaat, glycerine, katoen, natronsalpeter, potasch, salpeterzuur, soda, zwavelzuur.

Bij Kon. besluit van 15 Aug., behoudt de kroon zich echter voor om in bepaalde gevallen ontheffing te verleenen van het verbod van uitvoer van een aantal artikelen waaronder zout, steenkool, cokes, genees- en verbandmiddelen en de grondstoffen daarvoor, salpeterzuur, soda, aceton, potasch, alcohol, zwavelzuur, katoen in elken vorm, ether, koolzure ammoniak, suiker, stroop, natronsalpeter, glycerine, ammoniak.

In de Juni-aflevering van het „Tijdschr. der Alg. Techn. Ver. v. Beetw. suikerfabrikanten en Raffinadeurs” (eerst kortgeleden ontvangen) wordt een belangwekkende verhandeling voortgezet van de Heeren M. G. HUMMELINCK en C. L. BRUNINGS over „moderne stoom-economie bij de verdamping”. Deze zal — na aanvulling — ook afzonderlijk verkrijgbaar worden gesteld voor de leden der Vereeniging.

In „Teysmannia” (jaarg. 25, afl. 5—6) treft men o.a. het slot aan van het opstel van den Heer L. G. DEN BERGER, scheik. ing., over de rol der koloiden in den bouwgrond. Verder bespreekt Dr. A. W. K. DE JONG de bemestingsproeven in Deutsche koloniën; ook geeft hij een beschouwing over den markttoestand van citronellaolie, in verband met een grooteren aanplant van sereh wangi. Van het opstel van Dr. P. WIRTH over de verovering der atmosferische stikstof voor den landbouw ontbreken in de door ons ontvangen aflevering 8 van de 9 blz.

Vraag en aanbod.

Te koop gevraagd:

Zwavel, zoutzuur, ongebleekte schellak, vloeibare ammoniak, benzol, solvent naphtha, creosootolie, zwavelkoolstof, azijnzuur, borax, boorzuur (poeder), gietcokes, mout, caustische soda, kluitkalk, vloeibaar zwaveldioxyde.

Ten verkoop aangeboden:

Grondstoffen voor verwaren, gom copal, rubber, ruw zeezout, technische caoutchouc-artikelen, glucose, theobromine, natriumsalicylaat, kopervitriool, salicylzuur, soda, kwik, glycerine, gips, krijt, thermometers, houtmeel, Chineesche grondnoten, zoutzuur.

Brieven met ingesloten porto aan den Redacteur te zenden.

Correspondentie.

Men vraagt of een lijst bestaat van Engelsche chemische namen naast Hollandsche. Kan een onzer lezers hierover een inlichting geven?