

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 43.

23 October 1915.

12^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mededeelingen van den Redacteur — Dr. J. P. WIBAUT, Over omzettingen tusschen koolwaterstoffen bij hooge temperaturen en over de vorming van het steenkolenteer. — Boekaankondigingen. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — E. C. SUTHERLAND, Octrooien. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

F. W. LUTTER, scheik ing., Ned.-Indië, p/a. Westeinde 53, Voorburg (Z.-H.).

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

Mededeelingen van den Redacteur.

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

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

Men wordt er aan herinnerd, dat ingrijpende veranderingen in de drukproef aanleiding geven tot extra-correctiekosten, die voor rekening van den schrijver zijn.

De drukker van het Chemisch Weekblad, C. DE BOER Jr., Helder, is aan het telefoonnet aangesloten (intercommunaal No. 50).

W. P. JORISSEN.

OVER OMZETTINGEN TUSSCHEN KOOLWATER- STOFFEN BIJ HOOGTEMPERATUREN EN OVER DE VORMING VAN HET STEENKOLENTEER

(Openbare les uitgesproken den 5^{en} October 1915 tot aanvang van zijn onderwijs als privaattoecent in de organische scheikunde aan de Universiteit van Amsterdam)

DOOR

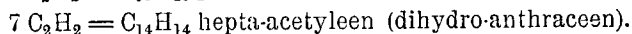
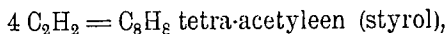
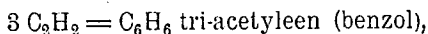
J. P. WIBAUT.

De reacties, welke plaats hebben tusschen koolwaterstoffen onder den invloed van hooge temperaturen, zijn eenerzijds van principieele beteekenis voor de organische chemie, anderzijds spelen zij een belangrijke rol bij processen, welke technisch op groote schaal worden uitgevoerd. Wat dit laatste betreft, denke men in de eerste plaats aan de destructieve destillatie van steenkolen. Reeds vroeg hebben de chemici zich bezig gehouden met de vraag, hoe de hierbij waargenomen destillatieproducten gevormd worden, en de aandacht viel vooral op het mengsel van aromatische verbindingen, waaruit het steenkolenteer in hoofdzaak bestaat en welke stoffen zoowel in de theoriën der organische chemie als in de werkplaatsen der chemische industrie zoo'n belangrijke plaats innemen.

In de jaren na 1860 voerde BERTHELOT zijn beroemde acetyleencondensaties uit, welke deel uitmaakten van zijn onderzoekingen over de synthese van organische verbindingen. Hij vond, dat de acetyleenmoleculen zich bij roodgloeihitte tot grootere moleculen vereenigen: er ontstond een mengsel van aromatische koolwaterstoffen, waarin benzol hoofdproduct was en dat verder naphthaline, anthraceen en een weinig styrol bevatte. Daar BERTHELOT bovendien gevonden had (in 1862), dat acetyleen zich bij de hitte van den elektrischen lichtboog direct uit de elementen vormt — en langen tijd is dit de eenige koolwaterstof gebleven waarbij een directe vorming uit de elementen waargenomen was — konden door de genoemde reacties en door andere syntheses, die van het acetyleen uitgingen, (men denke aan de alcoholvorming) talrijke organische verbindingen uit de elementen worden opgebouwd. Deze ontdekkingen van BERTHELOT zijn dan ook van grooten invloed geweest op de ontwikkeling der organische chemie. Verder bleek, dat acetyleen onder den invloed

van hooge temperaturen uit vele organische verbindingen ontstaat, en ook steeds voorkomt in het steenkolengas. Uitgaande van deze waarnemingen, meende BERTHELOT, dat de aromatische bestanddeelen van het steenkolenteer gevormd zouden zijn door condensatie van primair ontstaan acetyleen, eene opvatting welke tot voor korten tijd vrij algemeen is behouden.

Deze interessante overgang van een eenvoudige koolwaterstof met open keten tot den eenvoudigsten vertegenwoordiger der aromatische reeks verloopt echter niet zoo eenvoudig als de vergelijking: $3 \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$ aangeeft. De condensatie gaat verder, er heeft bovendien ook waterstofafplitsing en koolstofafscheiding plaats. BERTHELOT stelde zich de reacties aldus voor:



Deze laatste twee koolwaterstoffen kon BERTHELOT niet isoleeren uit zijn reactieproduct, maar hij stelde zich voor, dat zij primair gevormd werden, en dat naphtaline en anthraceen hieruit door waterstofafplitsing ontstonden. Verder vond hij o. a., dat naphtaline kan ontstaan door de inwerking van acetyleen op benzol, dat benzol en naphtaline zich onder waterstofafplitsing tot anthraceen kunnen condenseeren, zoodat bij de acetyleencondensatie verschillende reacties gelijktijdig plaats hebben, waarvan het algemeene resultaat is, dat meer gecondenseerde aromatische ringen gevormd worden naarmate de temperatuur hooger is.

Op grond van zijn onderzoekingen heeft BERTHELOT¹⁾ eene theorie opgesteld over deze pyrogene reacties, welke ons thans in veel opzichten vreemd voorkomt. Deze reacties worden beschouwd als opbouw- en afbraakprocessen tusschen koolwaterstoffen onderling of tusschen deze verbindingen en waterstof. Er heeft echter nooit — en dit wordt door BERTHELOT zeer uitdrukkelijk op den voorgrond gebracht — een directe splitsing in waterstof en koolstof plaats. De koolstofvorming, die men bij al deze proeven waarneemt, is het gevolg van steeds verder voortschrijdende opbouwreacties, waarbij door condensatie van koolwaterstoffen, onder waterstofafplitsing, steeds waterstofarmere en koolstofrijkere producten ontstaan, welke tenslotte niet meer van zuivere koolstof te onderscheiden zijn, maar nooit dezen

1) Essai de mécanique chimique, tome II, 120–141.

eindtoestand bereiken. Anderzijds vormen zich ook geen koolwaterstoffen door de directe vereeniging der elementen (behalve het acetyleen), maar is bijv. de vorming van methaan te denken als het gevolg van een reeks omzettingen, die uitgaande van acetyleen eenerzijds tot ringvormige verbindingen, anderzijds tot eenvoudige koolwaterstoffen leiden. De experimenteele grondslagen van deze beschouwingen bestaan vrijwel uitsluitend uit kwalitatieve waarnemingen; niettemin ontwikkelt BERTHELOT vage denkbeelden over evenwichten, welke de betrekkingen tusschen al deze koolwaterstofverbindingen zouden regelen. Deze theorie is grootendeels onjuist gebleken. We weten thans, dat er wel degelijk bij de ontleding van koolwaterstoffen een directe splitsing in de elementen plaats kan vinden. BONE en JERDAN ¹⁾ hebben het eerst gevonden, dat koolstof en waterstof zich bij 1200° C. tot methaan kunnen vereenigen, terwijl in een onderzoek van MAYER en ALTMAYER ²⁾ het methaanevenwicht quantitatief is bepaald.

Van blijvende waarde daarentegen zijn BERTHELOT's proeven over de acetyleencondensatie; eigenaardig genoeg is deze belangrijke reactie later slechts weinig bestudeerd, totdat in de laatste jaren hierover een reeks uitvoerige onderzoekingen is verricht door R. MEYER ³⁾ en zijn medewerkers. Het schijnt mij interessant de werkmethode der Duitsche onderzoekers van 1913 te vergelijken met de wijze, waarop BERTHELOT in 1860 te werk ging. Deze laatste vult een kolf van moeilijk smeltbaar glas, welke met de hals in een bak met kwik staat, met acetyleen en verhit de kolf tot donkere roodgloei-hitte. De condensatie begint snel, men ziet witte nevels vormen, na een half uur is al het acetyleen omgezet, het kwik stijgt in de kolf op en vult deze na bekoeling bijna geheel. Het condensatieproduct slaat als vloeistof op het kwikoppervlak neer. BERTHELOT herhaalt de proef 10 à 12 keer en verkrijgt zoo een geringe hoeveelheid teerachtige vloeistof, die zich op het kwik heeft afgezet.

Het is inderdaad een uiterst primitieve proefinrichting en men moet het experimenteele talent van een BERTHELOT bewonderen, die uit de zeer geringe hoeveelheden vloeistof, welke hij zelfs na een veelvuldige herhaling der proef verkrijgen kon, de reeds genoemde belangrijke bestanddeelen wist te isoleren.

De onderzoekingen van R. MEYER daarentegen zijn verricht met

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **71**, 41 (1897); **79**, 1042 (1901).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2134 (1907).

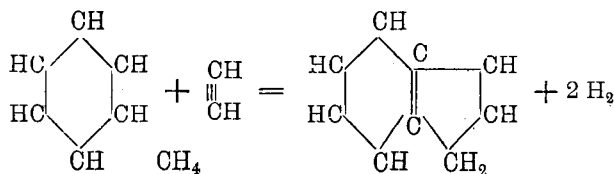
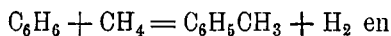
³⁾ Ibid. **45**, 1609 (1912); **46**, 3183 (1913); **47**, 2765 (1914).

alle hulpmiddelen der moderne experimenteertechniek. Teneinde groote hoeveelheden acetyleen te kunnen verwerken, heeft hij een toestel gebouwd, waarin een mengsel van gelijke deelen acetyleen en waterstof circuleert door drie achter elkaar geplaatste, elektrische verhitte ovens. Het was namelijk gebleken, dat de verhitting van zuiver acetyleen vaak aanleiding gaf tot plotselinge temperatuur verhoogingen en afscheiding van koolstof; dit werd grootendeels voorkomen door de verdunning met waterstof en door een nauwkeurig geregelde verhitting. De temperatuur van den eersten oven was 600°C ., van den tweeden 650°C . en van den derden 800°C . De uit den laatsten oven ontwikkende gassen, welke geen acetyleen meer bevatten, maar behalve waterstof, aethyleen en methaan, werden opnieuw met acetyleen gemengd en in den kringloop teruggevoerd. Het gevormde teer werd in condensatietoestellen opgevangen. Met deze apparatuur konden groote hoeveelheden acetyleen verwerkt worden en het acetyleenteer, waarvan BERTHELOT slechts enkele grammen in handen had gehad, werd bij kilogrammen gewonnen (bijv. uit 26 M^3 gasmengsel of 13 M^3 acetyleen verkreeg men 4.5 K.G. teer, d. i. 31.5% opbrengst; de hoogste opbrengst was 63%).

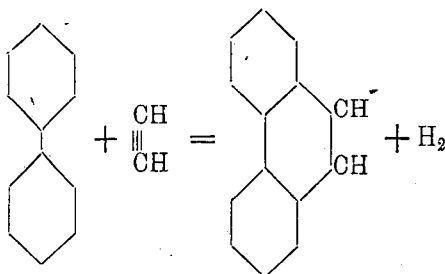
De volgende stoffen werden tot nu toe door R. MEYER c. s. uit het door condensatie van acetyleen gevormde teer geïsoleerd:

benzol (BERTHELOT), toluol, m- en p-xylol, styrol (BERTHELOT), naphthaline (BERTHELOT), α - en β -methylnaphthaline, 1-4-dimethylnaphthaline, tetrahydronaphthaline?, anthraceen (BERTHELOT), indeen, biphenyl, fluoreen, pyreen, chryseen, phenanthreen, acenaphteen, hexyleen.

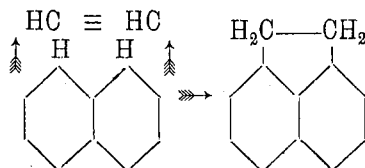
Het benzol was hoofdproduct; ook naphthaline werd in belangrijke hoeveelheid gevormd, anthraceen en toluol in geringere mate. Bij de eerste proeven werd geen styrol gevonden, wel indeen, waardoor twijfel ontstond, of wat BERTHELOT voor styrol aangezien had, misschien het toen nog niet bekende indeen zou geweest zijn. Later konden ook kleine hoeveelheden styrol aangetoond worden. R. MEYER denkt zich naphthaline resp. anthraceen ontstaan door condensatie van 2 moleculen acetyleen met 1 molec. benzol resp. naphthaline, onder afsplitsing van waterstof. Voor de vorming van toluol en indeen moet men de tusschenkomst van methaan te baat nemen:



Phenanthreen kan ontstaan uit biphenyl en acetyleen :



en acenaphteen uit naphthaline en acetyleen :



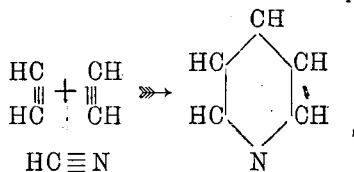
terwijl men voor de styrolvorming de condensatie van 4 moleculen acetyleen kan aannemen.

De eenige niet-aromatische koolwaterstof, het hexyleen, bleek een normaal hexyleen te zijn; het kan ontstaan zijn uit 3 molec. acetyleen en 3 molec. waterstof.

Al deze stoffen komen in het steenkolenteer als typische bestanddeelen voor. Bij deze proeven konden uitteraard geen zuurstof- of stikstofhoudende verbindingen ontstaan. Wat deze laatste betreft deed R. MEYER eenige interessante waarnemingen.

Werd ammoniakgas met benzoldamp verzadigd en door een op 550° verhitte buis geleid, dan ontstonden kleine hoeveelheden aniline: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2$, welke reactie bij weinig hogere temperatuur in omgekeerden zin bleek te verlopen. Door verhitting van aniline in een waterstofstroom op 850° C. ontstaan behalve benzol en ammoniak, carbazol en benzonitril (beide ook bestanddeelen van het steenkolenteer).

Werd een mengsel van acetyleen en waterstof door watervrij blauwzuur geleid en daarna door twee ovens van 850° C. resp. 950° C. gevoerd, dan werd een teer verkregen dat kleine hoeveelheden pyridine bevatte. De vorming van deze stof heeft men zich aldus te denken :



Deze interessante vormingswijze van pyridine was reeds lang geleden door RAMSAY ¹⁾ waargenomen, doch een latere onderzoeker had de proef niet kunnen reproduceeren ²⁾. Bevatte het gasmengsel in plaats van waterstof lichtgas, en dus belangrijke hoeveelheden methaan, dan ontstonden op deze wijze homologen van pyridine.

Daar in de distillatieproducten van steenkolen steeds ammoniak en cyaanwaterstof voorkomen, is hiermede een verklaring gevonden voor de vorming van de typische steenkolenteerbasen.

Ook zwavelhoudende stoffen kunnen uit acetyleen gevormd worden; STEINKOPF ³⁾ kon thiopheen bereiden door acetyleen over verhit pyriet te leiden.

Uit deze onderzoekingen blijkt dus inderdaad, dat men, uitgaande van acetyleen en methaan, vele, misschien wel alle aromatische koolwaterstoffen kan verkrijgen, die in het steenkolenteer voorkomen. R. MEYER meent dan ook, dat de teervorming zoo niet geheel, dan toch in de eerste plaats door condensatie van acetyleen zal geschieden.

Nu zijn echter bijna gelijktijdig met de onderzoekingen van R. MEYER waarnemingen van anderen aard gepubliceerd, die op deze vraag een geheel nieuw licht werpen. A. PICTET en zijn medewerkers en, onafhankelijk van dezen, eenige Engelsche onderzoekers, WHEELER c.s., hebben zich bezig gehouden met de distillatie van steenkolen bij veel lagere temperaturen dan in de techniek gebruikelijk is, n.l. door te werken bij sterk verlaagden druk. De hierbij verkregen resultaten zijn zeer merkwaardig. PICTET ⁴⁾ distilleert een vette steenkool bij een temperatuur, die 450° C. niet overschrijdt en ± 20 m.M. kwikdruk. Hij verkreeg eene teerachtige vloeistof, welke ook uiterlijk van het gewone steenkolenteer verschilde en een geheel ander chemisch karakter had. Dit „vacuumteer” bestond voornamelijk uit koolwaterstoffen der hydro-aromatische reeks; ook kwamen olefinen voor, hydro-aromatische alkoholen en stikstofhoudende basen. De volgende stoffen werden geïsoleerd:

hexahydrofluoreen $C_{15}H_{16}$, hexahydromesityleen C_9H_{18} , 1.2.4.5. tetramethylcyclohexaan $C_{10}H_{20}$, verder $C_{10}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$, $C_{12}H_{24}$, $C_{13}H_{26}$ (vloeibare cycloparaffinen van nog niet vastgestelde structuur), meleen $C_{30}H_{60}$.

De eerste en de laatste van deze stoffen werden ook door extraheeren

¹⁾ Philos. Magaz. [5] 2, 269 en 4, 24 (1877).

²⁾ LJUBAWIN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, Ref. 431 (1885).

³⁾ Lieb. Ann. 403, 1 (1914).

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 44, 2486 (1911); 46, 3342 (1913); 48, 926 (1915).

van steenkool met benzol verkregen, waaruit dus blijkt, dat deze verbindingen als zoodanig in de koolsubstantie voorkomen; ook voor de andere hydro-aromatische stoffen is dus aannemelijk, dat deze als zoodanig of in gepolymeriseerden toestand in de steenkolen aanwezig zijn. Nu kunnen door waterstofafplitsing uit deze hydro-aromatische lichamen de overeenkomstige aromatische verbindingen ontstaan; inderdaad komen het fluoreen, het mesityleen en het tetramethylbenzol in het steenkolenteer voor. Daar deze waterstofafplitsing eene endotherme reactie is, welke bij hogere temperaturen op den voorgrond treedt, is dus op deze wijze het voorkomen van aromatische stoffen in het steenkolenteer ongedwongen verklaard. Ten overvloede heeft PICTET aangetoond, dat bij pyrogene ontleding van zijn vacuümteer een mengsel van aromatische koolwaterstoffen ontstaat, dat volkomen op steenkolenteer gelijkijkt.

Soortgelijke resultaten hebben JONES en WHEELER¹⁾ verkregen; deze vonden in het vacuümteer behalve cycloparaffinen ook kresolen en xylolen, bovendien paraffinen.

Trachten we thans de vraag te beantwoorden, op welke wijze de aromatische koolwaterstoffen van het steenkolenteer in de retorten ontstaan, dan schijnt mij, dat het antwoord tweeledig moet zijn. De theorie van BERTHELOT geeft moeilijkheden, waarop reeds door technische chemici herhaaldelijk gewezen is; immers de teervorming heeft voornamelijk in het eerste stadium der destillatie plaats, als de temperatuur binnen in de kolenmassa nog niet hoog is gestegen zoodat de voorwaarden voor acetyleen-vorming en acetyleencondensatie niet aanwezig zijn. Zoo zien we dan ook bij de laboratoriumproeven, waar de distillatie bij 450° C. plaats heeft, in het vacuümteer als het ware het stamproduct van het gewone teer voor oogen.

Anderzijds moet men zeker aannemen, dat het acetyleen aan de teervorming deelneemt; de wanden der retorten hebben reeds in den aanvang een veel hogere temperatuur dan de kolenmassa zelf, zoodat hier de acetyleencondensatie bij voorkeur plaats kan hebben. Het is bij een dergelijk complex proces niet wel mogelijk uit te maken, welk aandeel aan elk dezer reacties afzonderlijk toekomt; wel komt het mij waarschijnlijk voor, dat de ontleding van de hydro-aromatische bestanddeelen der kolen de hoofdrol speelt bij de teervorming.

Er is nog een ander procédé der gasindustrie, waarbij we te maken

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 105, 140 (1914).

hebben met den overgang van aliphatische koolwaterstoffen in aromatische, namelijk de bereiding van gecarbureerd watergas; zooals men weet, wordt hierbij zoogenaamde gasolie (d. i. een petroleumdestillaat) in een watergasatmosfeer bij 700–800° C. ontleed en de hierdoor ontstane koolwaterstoffen verhoogen de lichtkracht en de calorische waarde van het watergas.

Als bijproduct ontstaat hierbij het zoogenaamde watergasteer, iets anders samengesteld dan steenkolenteer, maar toch ook in hoofdzaak uit aromatische koolwaterstoffen bestaand. Nu weet men uit de onderzoekingen van BEILSTEIN en KURBATOW, van MARKONIKOW en van ZELINSKY, dat de Kaukasische petroleum voor een groot deel uit cycloparaffinen bestaat, terwijl YOUNG en FORTY cyclohexaan zoowel uit Gallicische als uit Amerikaansche petroleumsoorten isoleerden.

Er zijn dus ook hier hydro-aromatische stoffen aanwezig, waaruit aromatische verbindingen kunnen ontstaan, maar dit zal althans bij de verwerking van Amerikaansche gasolie een ondergeschikte rol spelen.

Van de aliphatische koolwaterstoffen schijnt op het eerste oog het normale hexaan (een hoofdbestanddeel der Amerikaansche petroleum), dat een open onvertakte keten van 6 C-atomen heeft, gepraedisposeerd om in benzol over te gaan. Met deze vraag heeft jaren geleden HABER¹⁾ zich reeds bezig gehouden. Hij vond dat hexaan bij korte verhitting op temperaturen tusschen 600° en 800° C. uiteenvalt in kleine moleculen; er ontstaan paraffinen, voornamelijk methaan, en olefinen, voornamelijk amyleen, resp. propyleen en aethyleen²⁾. Schematisch dus:



Benzol ontstaat eerst bij 900°–1000° in belangrijke hoeveelheid, maar deze stof moet ontstaan uit primair afgesplitste brokstukken, daar trimethylaethyleen, dat zeker niet tot een directe overgang in benzol in staat is, onder dezelfde omstandigheden dergelijke hoeveelheden benzol vormt als het hexaan. De vorming van aromatische koolwaterstoffen uit hoogere paraffinen moeten we ons aldus denken, dat deze stoffen eerst in kleinere brokstukken uiteenvallen; hieruit ontstaan dan door condensatie-reacties aromatische verbindingen. Wellicht treedt het acetyleen ook weer als tusschenproduct op. Overigens geven ook andere onverzadigde koolwaterstoffen door ontleding

¹⁾ Journ. f. Gasbeleuchtung 39, 377 (1896) en Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2691 (1896).

²⁾ Men zie ook IPATIEW, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 44, 2987 (1911).

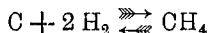
bij hoge temperaturen aromatische verbindingen. STAUDINGER ¹⁾ onderzocht de pyrogene ontleding van isopreen en vond dat bij 600–700° C. hieruit een mengsel van olefinen, maar bij 750–800° C. uitsluitend aromatische koolwaterstoffen ontstaan (gepaard met afscheiding van koolstof). Bij deze ontleding werd eene teerachtige vloeistof verkregen, welke alle typische aromatische koolwaterstoffen van het steenkoolenteer bevatte.

Er zijn zelfs meermalen pogingen gedaan om de bereiding van aromatische koolwaterstoffen uit aliphatisch materiaal in het groot uit te voeren. In Zuid-Rusland ²⁾ zijn herhaaldelijk fabrieken opgericht, waarin uit de residus der petroleumdestillatie door inwerking van hoge temperatuur aromatische koolwaterstoffen verkregen werden, als benzol, naphtaline en anthraceen. Op den duur schenen deze procédés niet te rendeerden. Blijkens onze huidige kennis van de Kaukasische petroleum is het duidelijk, dat hierbij waterstofafsplitsing van hydroaromatische verbindingen plaats heeft.

In Amerika zijn thans deze pogingen weer opgenomen, met het oog op een kleurstoffenindustrie. Een procédé van RITTMAN — waarover nog geen bijzonderheden bekend zijn geworden — stelt zich ten doel aromatische koolwaterstoffen uit petroleum-residu's te bereiden. Hierbij zal dus een „aromatiseering” van paraffinen in 't spel zijn.

Vragen we ons thans af, wat er uit een theoretisch oogpunt over deze omzettingen bekend is. Hoe staat het met de stabiliteit der koolwaterstoffen bij verschillende temperaturen en met de affiniteit van deze reacties? Het antwoord moet luiden, dat zelfs bij de eenvoudige verbindingen onze kennis hieromtrent nog zeer onvolledig is.

MAYER en ALTMAYER ³⁾ bestudeerden de evenwichtsreactie:



daarbij gebruik makend van fijn verdeeld nikkel of kobalt als katalysatoren. Hoewel de door hen gevonden cijfers voor de ontleding en de synthese van methaan bij dezelfde temperatuur vrij belangrijke verschillen vertoonen en dus de numerieke waarden der evenwichtsconcentraties nog onzeker zijn, is hun onderzoek als eerste oriëntatie zeer belangrijk. Bij 475° C. ligt het evenwicht ongeveer bij 70% methaan, terwijl bij 567° C. het evenwicht reeds naar den waterstof

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 46, 2466 (1913).

2) Cf. LUNGE-KÖHLER, Steinkohlenteer und Ammoniak, deel I, p. 206 e. v.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2134 (1907).

kant verschoven is. Men kan nu uit de experimenteel gevonden waarden de evenwichtsconcentraties voor andere temperaturen berekenen en vindt dan, dat bij ongeveer 250° het stabiele systeem geheel uit methaan zal bestaan, terwijl boven 1000° C. de hoeveelheid methaan in het evenwichtsmengsel zeer gering moet wezen. In overeenstemming hiermede zijn de proeven van BONE c. s.¹⁾, die bij 1200° C. uit zuivere koolstof en waterstof slechts geringe hoeveelheden methaan naast groote hoeveelheden waterstof verkreeg. Bij temperaturen boven 1000° , waar de reactiesnelheid tusschen grafiet en waterstof merkbaar wordt, kan in het evenwichtsmengsel slechts een kleine hoeveelheid methaan aanwezig zijn.

Het is duidelijk, dat het methaan, dat wij bij de steenkolengas-fabricage in ons gas krijgen, aan ontleding ontsnapt is, daar de temperatuur der retorten $1000-1200^{\circ}$ C. bedraagt. Gelukkig is de ontledings-snelheid van methaan bij 1000° C. bij afwezigheid van een katalysator gering, zooals BONE en COWARD¹⁾ in een fraai onderzoek vonden. Geheel anders is het met aethaan gesteld, dat bij 675° reeds snel ontleed wordt. Het ontledingsbeeld van aethaan is vrij ingewikkeld; men moet aannemen, dat primair waterstof afgesplitst en dus aethyleen gevormd wordt; het aethyleen valt daarna in brokstukken met slechts één koolstofatoom uiteen, welke met de aanwezige waterstof weer methaan vormen²⁾. Een goede illustratie van dit verschillend gedrag van aethaan en methaan bieden ons de waarnemingen van BURGESS en WHEELER³⁾; zij distilleerden kleine hoeveelheden steenkool uiteen platinaretort bij 900° C. en vonden, dat het gehalte aan aethaan in de ontwikkelde gassen zeer snel afneemt en na 2 minuten op nul gedaald was, terwijl de afname van het methaan veel minder snel is. In steenkolengas komt aethaan dan ook slechts in geringe hoeveelheden voor.

Het inzicht, dat de waardevolle bestanddeelen van het steenkolengas, waaronder methaan een eerste plaats inneemt, afnemen naarmate de distillatietemperatuur hooger is en vooral naarmate de zich ontwikkelende gassen langer met de heete retortenwanden in aanraking zijn, was reeds lang door technische onderzoekingen verkregen; bij de nieuwe oven-systemen wordt dit nadeel zooveel mogelijk vermeden: de vertikale ovens beteekenen ook uit dit oogpunt een zeer grooten vooruitgang voor de gasindustrie.

1) Zie ook Journ. Chem. Soc. **93**, 1975 (1908).

2) Men zie ook: BÖESEKEN: „Overzicht der koolwaterstoffen”, 14–15 (1915).

3) Journ. Chem. Soc. **97**, 1917 en **99**, 649.

Komen we thans terug op de vraag naar de stabiliteit der koolwaterstoffen. Merkwaardige berekeningen zijn hierover verricht door VON WARTENBERG en POLLITZER, uitgaande van het derde warmtetheorema van NERNST. Nu valt dadelijk op te merken, dat over de numerieke waarden der verbrandingswarmten, der soortelijke warmten en eerst recht van de zoogenaamde chemische constanten, nog veel onzekerheid heerscht. Zelfs in het gunstigste geval is slechts een vrij ruwe benadering te verwachten. Anderzijds is het interessant, als men in deze reacties, welke experimenteel vaak zoo moeilijk te benaderen zijn, door berekening althans een kwalitatief inzicht kan krijgen. Zoo stelde VON WARTENBERG ¹⁾ zich de vraag, welke koolwaterstof zich bij gewone temperatuur en druk uit vaste koolstof en gasvormige waterstof vormen zal, als men de chemische traagheid van deze stoffen geheel opgeheven denkt. De berekening leert, dat methaan onder die omstandigheden stabiel is t. o. van koolstof + waterstof en t. o. van alle andere koolwaterstoffen.

Deze theoretische uitkomst wordt door de ervaring bevestigd. We zagen dit reeds voor de vorming van methaan uit de elementen. Ook bij ontleding van andere koolwaterstoffen bij niet te hooge temperatuur is vaak methaan-vorming waargenomen.

Omtrent de acetyleenvorming uit de elementen berekent men, dat zich bij 2000° zeer kleine (0.16 %) en bij 3000° merkbare (ongeveer 5 %) hoeveelden acetyleen moeten vormen, hetgeen overeenkomt met de waarnemingen hierover, al hebben deze ook geen betrekking op evenwichtsconcentraties.

Het evenwicht $3 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6$ ²⁾ ligt bij kamertemperatuur aan den benzolkant, bij donkere roodgloei-hitte moeten volgens de berekening acetyleen en benzol in concentraties van dezelfde grootte-orde met elkaar in evenwicht zijn. Qualitatief in overeenstemming hiermede is, dat acetyleen zich bij gewone temperatuur reeds heftig polymeriseert onder gedeeltelijke ontleding, indien men het over zoogenaamd pyrofoor ijzer leidt; behalve benzol worden hierbij ook andere koolwaterstoffen gevormd. Anderzijds ontstaat bij de ontleding van benzol in de roodgloei-hitte ook acetyleen, maar ook hier hebben gelijktijdig andere reacties plaats.

Ten opzichte van benzol kwam NERNST tot het bevreedende resultaat, dat deze stof bij alle temperaturen zeer instabiel is t. o.

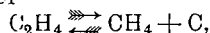
¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 366 (1907).

²⁾ POLLITZER, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernst'schen Wärmetheorem, 1912, bldz. 103 e. v.

van koolstof en waterstof en dus eigenlijk in de elementen zou moeten uiteenvallen, waarvoor intusschen geen enkele experimenteele aanwijzing bestaat.

Onverzadigde koolwaterstoffen als acetyleen en aethyleen zijn bij gewone temperatuur bij aanwezigheid van waterstof metastabiël t.o. der verzadigde verbindingen. Inderdaad kan men met katalysatoren (Ni, Pt, Pd) de reductie vlot doorvoeren. Dit geldt ook voor de hydro-aromatische verbindingen, welke beneden ongeveer 200° C. stabiel zijn t. o. van de onverzadigde aromatische stoffen en waterstof; boven die temperatuur kan men met behulp van fijn verdeeld palladium de hydro-aromatische stof dehydroëeren¹⁾.

Verder beschouwt POLLITZER nog het gedrag van het aethyleen uit een thermodynamisch oogpunt en wel de reactie



dus ontleding onder koolstofafscheiding (waarop het lichtgevend vermogen van aethyleen in een gasvlam berust). Volgens de berekening ligt dit evenwicht bij alle temperaturen aan de rechterzijde der vergelijking. Een ontleding in dezen zin is inderdaad geconstateerd o. a. door SABATIER en SENDERENS²⁾ in tegenwoordigheid van nikkel als katalysator. Bij 590° echter verloopt de ontleding van aethyleen volgens BONE en COWARD zeer gecompliceerd, er ontstaan veel acetyleen en teerachtige condensatie-producten. IPATIEW³⁾ vond, dat aethyleen zich bij hoogen druk en bij temperaturen van 300–400° C. polymeriseert tot een ingewikkeld mengsel van koolwaterstoffen, waarin o. a. cycloparaffinen voorkomen. Ook hier dus velerlei mogelijkheden, waarover de theorie ons niets zegt.

De thermodynamische beschouwingen over deze reacties tusschen koolwaterstoffen brengen ons ten slotte weinig verder. Immers zij geven slechts een antwoord op de vraag, welke evenwichten mogelijk zijn, maar leeren ons niets omtrent de wijze waarop en de snelheid waarmee de stoffen aan die evenwichten trachten te voldoen. En juist deze factoren zijn hier van overwegende beteekenis.

Bij deze reacties is het kenmerkende de groote traagheid van de reageerende stoffen; anderzijds zijn er vele nevenreacties mogelijk, die het reactiebeeld veranderen. Hoe het waargenomen reactieverloop in een bepaald geval is, hangt voornamelijk van de snelheidsverhoudingen af, waarmee de verschillende omzettingen plaats hebben; daarom

1) ZELINSKY, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 3121 en **45**, 3678; BÖESEKEN en SILLEVIS, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **22**, 441 (1913).

2) Compt. rend. **124**, 167 (1897).

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 2978 (1911) en **46**, 1748 (1913).

zijn katalysatoren en uitwendige omstandigheden hier van zoo grooten invloed.

Vermeerdering van onze kennis omtrent de onderlinge betrekkingen tusschen de eenvoudige koolwaterstoffen is slechts door systematische experimenteele onderzoekingen te verkrijgen. Sinds BERTHELOT met de studie dezer verschijnselen begon, is onze kennis in diepte en omvang zeer toegenomen. De weer sterk oplevende belangstelling der onderzoekers voor dit gebied der organische chemie zal zeker nog tot belangrijke resultaten leiden.

Amsterdam, October 1915.

Boekaankondigingen.

Eene mechanische beschouwing van de celdeeling door B. L. VAN ALBADA, officier van gezondh. 1^e kl. K. M., Rotterdam, zonder vermelding van uitgever, 1915 (46 blz.).

Hoewel dit geschrift, zooals de titel reeds aangeeft, geen scheikundige problemen behandelt, bestaat toch de mogelijkheid, dat er onder de lezers van dit Weekblad gevonden worden, die in biologische vraagstukken belangstellen en dus gaarne met de opvattingen van den schrijver, welke zeker van oorspronkelijkheid getuigen, kennis maken.

De auteur neemt toch op mechanische gronden aan, dat er in het celplasma trillingen of periodische bewegingen plaats hebben, waardoor het mogelijk wordt van het bestaan van knooppvlakken in het cellichaam te spreken. Vlakken dus, waarvan ter weerszijde de beweging tegengesteld, waarbinnen zij het geringste is.

Evenals bij een trillende snaar de daarin opgewekte spanningen loodrecht op de trillingsrichting staan en zij, indien zij te krachtig wordt aangeslagen, in de knooppunten zal breken, zoo zal ook een cel, indien de omstandigheden daartoe leiden, langs de knooppvlakken uiteen splijten. Het aantal deelen, waarin de cel aldus uiteenvalt, zal een functie zijn van het aantal aanwezige knooppvlakken, dat op zijn beurt met de golflengte der trilling samenhangt.

Daar de eigenlijke celdeeling gepaard gaat met een voorafgaande kerndeeling, ontwikkelt de schrijver zijn opvattingen eveneens, aangaande het oplossen der kern en het optreden der kernspoel.

„Kernen zijn slechts bestaande, wanneer de spanning in de grenslaag een druk teweeg brengt in de celkern, die grooter is dan de heerschende celdruk.”

De elementen der celkern, worden als corpora aliena in het celplasma opgevat en „juist, omdat het corpora aliena zijn, zijn ze ook bestemd om den trillingstoestand uit te beelden, welke er in het cellichaam heerscht.”

De kernelementen plaatsen zich dus in de knooppvlakken en trekken

daarbij naar de polen van de cel, omdat die vlakken daar dichter bij elkaar gelegen zijn, dan aan den aequator en der rusttoestand er meer volkomen is; de excursies er dus kleiner zijn. Daar bovendien de kernelementen neiging hebben zich weer te vereenigen, omdat de oppervlaktespanning onderling grooter is dan ten opzichte van het celplasma, zullen zij, wanneer zij weder in elkanders aantrekkingsfeer zijn aangekomen, zich weder tot een nieuwe kern vereenigen.

Het medegedeelde moge voldoende wezen, om den gedachtegang van den schrijver eenigermate te verduidelijken en den inhoud van het geschrift weer te geven. Hier is hier allermint de plaats om in meer gedetailleerde beschouwingen te treden; belangstellende lezers wordt het boekje ter overweging aanbevolen.

W. C. DE G.

First Course in Chemistry, by WILLIAM MC. PHARSON and WILLIAM EDWARDS HENDERSON, Professors of Chemistry, Ohio State University, Ohio. GINN and Company, London W. C., 9 St. Martin's Street, Leicester Square, 1915, 416 pp., 5/6.

Een boekje, waarin de beginselen der scheikunde worden behandeld voor schoolgebruik. Aan verschillende eischen, die aan een dergelijk werkje gesteld kunnen worden, als een prettig uiterlijk, een duidelijke druk, een goede indeeling, daarbij blijk gevende, dat de schrijvers goed op de hoogte zijn van de moeilijkheden, die de leerlingen gewoonlijk ondervinden, voldoet 't zeker. 't Boekje zal dan ook stellig wel voor 't beoogde doel gezocht worden.

Wat de behandelde stof betreft, die verschilt wel een weinig met 't geen wij hier gewoonlijk in de leerboeken aantreffen. De schrijvers hebben rekening gehouden met 't feit, dat velen niet verder met de chemie te maken krijgen dan 't geen de middelbare school hun biedt. Daarom worden verschillende practische processen, betreffende metallurgie, warenkennis en hygiëne, nader beschouwd. De schrijvers hebben physische begrippen niet gemeden, doch voor zoover noodig kort en duidelijk behandeld. Vergelijkende met onze Hollandsche schoolboeken, doet 't vreemd aan, dat de geheele organische scheikunde onder 't element koolstof wordt behandeld; hier worden dan alleen de zeer belangrijke verbindingen genoemd, structuurbeschouwingen blijven achterwege.

Ieder hoofdstukje wordt besloten met een reeks vragen en vraagstukjes.

Afzonderlijk dient gewezen te worden op de zeer mooi uitgevoerde teekeningen, die, hoe eenvoudig ook, treffend juist zijn.

H. C.

Die Nebenwirkungen der modernen Arzneimittel von Prof. O. SEIFERT. Würzburg, Verlag von C. KABITZSCH, 1915, 283 blz., Mk. 9.—.

SEIFERT heeft in de jaargangen 1901, 1905 en 1909 van de Würzb. Abh. für prakt. Med. een samenvatting gegeven van de meest gebruijkte geneesmiddelen en daarbij in het bijzonder aandacht gewijid aan hun nevenwer-

kingen. Wij — en meer nog de medici — mogen den schrijver dankbaar zijn, dat hij zijn omvangrijke litteratuurstudies nu in den beter toeganke-lijken boekvorm heeft samengevat, aangevuld en verbeterd. Aan de indeeling in groepen is de therapeutische werking ten grondslag gelegd. Zoo krijgen we achtereenvolgens antipyretica, hypnotica, kinkhoest- en hartmiddelen, middelen voor darm en ingewanden en urinewegen, antigonorrhoea, anti-syphilitica, dermatologica enz. Daarbij moet wel in het oog worden ge-houden, dat deze scheiding uit den aard der zaak geen zuivere is, zoodat b.v. onder antipyretica ook antineuralgica voorkomen.

Wie dit werk aandachtig doorbladert schrijft van het groote aantal nevenwerkingen, waaraan vooral onze moderne, zuivere, chemische genees-middelen mank gaan en verwondert zich niet, dat men door moderne combinatieleer en terugkeer tot vroegere geneesmiddelen de gevaren van ongewenschte werkingen tracht te ontkomen.

Verder zal een leek, zelfs in dit beknopte overzicht, getroffen worden door het feit, dat van dezelfde of gelijksoortige geneesmiddelen dikwijls tientallen preparaten onder verschillende fantasienamen in den handel komen (laxeermiddelen, digitalispreparaten enz.). Het is daarom ook niet bevreemdend, dat vele stoffen door den schrijver als „zu teuer” (Emodin) en „kostspielig und überschätzt” (Digaleen) gekenschetst worden.

De bruikbaarheid van het boek is in hooge mate door een stoffen- en auteursregister en een lijst van de fabrikanten der verschillende genees-middelen verhoogd.

De artsen, die bedolven worden onder de eenzijdige reclame der fabri-kanten, zullen dankbaar zijn, nu ook de keerzijde der medaille eens te kunnen bekijken.

Ik zou mij op dit voortreffelijke werk alleen deze opmerking willen veroorloven: waarom is tijd en plaats besteed aan stoffen als Cineol, Antimellin e. a., die als „unwirksam” resp. „verdient nicht den Namen eines Heilmittels” worden aangeduid, terwijl in de keuze der betere ge-neesmiddelen terecht een zekere beperking in acht genomen is?

D. H. W.

Nahrungsmittelchemie, mit besonderer Berücksichtigung der modernen physikalisch-chemischen Lehren. Vorträge, gehalten auf dem ersten Fortbildungskursus in der Nahrungsmittelchemie von Dr. phil. et med. THEODOR PAUL, Geheimer Regierungsrat, ordent. Professor und Direktor des Laboratoriums für angewandte Chemie an der Universität, Direktor der königl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu München. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1914, 79 pp.

PAUL's boek is een separaat-uitgave van een gedeelte van „KERF, Nahrungs-mittelchemie in Vorträgen”. Daarin heet dit gedeelte „Anwendung der modernen physikalisch-chemischen Lehren auf die Nahrungsmittelchemie” en deze naam is juister. Immers PAUL's boek is geenszins een leerboek voor de voedingsmiddelenscheikunde. Het behandelt slechts enkele gedeelten

daarvan en wel die, waarop de physische chemie tot nu toe is toegepast. Het werk ruimt een groote plaats in aan de behandeling van eenige hoofdstukken uit de physische chemie zelf en het doet dit op prettig-leesbare, duidelijke wijze. Voor de ouderen onder de voedingsmiddelenchemici wordt zoodoende dit werkje een goed middel tot opfrissing van het vroeger geleerde, voor de jongeren een compendium van hetgeen zij uit de physische chemie bij het voedingsmiddelenonderzoek noodig hebben.

A. v. R.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Dr. JAN SMIT, scheikundige bij den keuringsdienst voor voedingsmiddelen te Groningen, is benoemd tot bacterioloog-scheikundige aan de Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek te Delft.

Aan de H.B.S. met 5-j. c. in de 3^{de} Van den Boschstraat te 's Gravenhage is benoemd tot tijdelijk leeraar in de scheikunde Dr. N. J. A. TAVERNE, scheik. ing., te Oegstgeest.

Tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de tweede H.B.S. met 5-j. c. te Amsterdam is benoemd Dr. F. E. C. SCHEFFER.

Tot tweede-assistent aan de organisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam is benoemd de Heer A. J. DEN HOLLANDER.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Landbouwscheikundige onderzoekingen omtrent de irrigatie op Java“, de Heer L. G. DEN BERGER, T., geboren te Batavia.

Dr. J. J. NEURDENBURG, directeur van de gemeentegasfabriek te Utrecht, heeft eervol ontslag gevraagd tegen 1 Februari 1916, wegens het bereiken van den 65-jarigen leeftijd.

. Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap. Op de eerste vergadering van dit vereenigingsjaar werd het volgende bestuur verkozen: voorzitter: A. KOREVAAR, T., te Rijswijk; secretaris: L. DE WEERD, T., Laan van Overvest 34, Hof van Delft; penningmeester: Dr. W. D. COHEN, T., te Delft.

De aftredende voorzitter, Dr. C. J. VAN NIEUWENBURG, T., werd, nadat zijn groote verdiensten voor het Gezelschap door den w.n. voorzitter geschieds waren, bij acclamatie tot eerlid benoemd. Daarna hield Dr. P. E. VERKADE, T., een voordracht over „De plaats der radioactieve elementen in het periodiek systeem“. De e.v. voordracht zal worden gehouden op 5 Nov. a. s. door Dr. J. VAN GIFFEN over „De ruimte-formules van het benzol.“

De Centrale Gezondheidsraad waarschuwt voor het gebruik van de verfstof negrine (koolteer, opgelost in technische benzol) in besloten ruimten. De damp is n.l. gebleken schadelijk te zijn. Een geval van bedwelmeling met doodelijken afloop heeft zich voorgedaan.

Op de spreekbeurtenlijst voor de wintervoordrachten 1915-'16 van het Rotterdamsch Natuurkundig Genootschap komen o. a. voor Dr. H. J. BACKER (Een en ander over de chemie der vetten), Dr. J. CLAY (De bouw van het atoom) en Dr. H. C. PRINSEN GERLIGS (Het groote voedingsvraagstuk).

Begin November zullen weder de cursussen beginnen van de Volksuniversiteit te Amsterdam. Elke cursus omvat 15 lessen, één avond in de week. Ze worden verdeeld in cursus A, hoofdzakelijk voor hen, die alleen L. O. hebben genoten en cursus B voor hen, die H. B. S. of gymnasium hebben bezocht.

In afdeeling A treft men o. a. een cursus beginselen der scheikunde aan, gegeven door den Heer S. VAN DISSEL, in afdeeling B o. a. een cursus natuurkunde, gegeven door Dr. G. C. GERRITS.

Stoffen, waarvan de uitvoer uit verschillende landen verboden is. Slechts bij uitzondering zal in het vervolg mededeeling hierover in deze rubriek plaats vinden. Men vindt in „Handelsberichten”, de bekende publicatie van de Afdeeling Handel van het Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel (36 Lange Houtstraat, 's Gravenhage), geregeld een opgaaf van deze stoffen.

„Vooruitgang v. d. techniek en chemie der suiker-ind.” van October bevat o. a. een mededeeling over de collectieve tentoonstelling in zake de Nederlandsche beetwortelsuiker-industrie op de Tentoonstelling te San Francisco.

Het ontcijferen van onleesbaar schrift. Het Pharm. Weekbl. van 16 October bevat een mededeeling van den Heer VAN WAEGENINGH, gedaan in de jaarvergadering van de Vereeniging van pharmaceutische officieren:

Het ontcijferen van onleesbaar schrift, zooals dit tegenwoordig zoo dikwijls wordt aangewend tot het overbrengen van geheime berichten, of anderszins, ten einde de censuur te ontgaan, komt in den regel neer op een tweetal hoofdbewerkingen: n.l. de verdachte papieren boven een vlam tot een vrij hooge temperatuur te brengen, of door deze eenvoudig met gepigmenteerden inkt te bestrijken.

Een algemeen bekend geworden middel is toch het beschrijven van papier met een nieuwe stalen pen, welke vooraf in een doorgesneden citroen wordt geprikt. De pen vult zich bij dit eigenaardig soort inktpot met citroensap, waarmede de brief geheel-kleurloos kan beschreven worden, terwijl bij verwarming het schrift met donkergele kleur voor den dag komt.

Een ander middel bestaat in het beschrijven van goed gelijmd papier met een pen met gewoon water. Wordt later een papier met zulk onleesbaar schrift met inkt in een dunne laag bestreken, dan vertoonen die plaatsen, waarop letters voorkomen, meer neiging tot opname van inkt dan het overige papier, waardoor het schrift goed leesbaar wordt. Het is niet buitengesloten, dat bij deze bewerking de groeven, door de beide punten in het gelijmd papier aangebracht, een werkzaam aandeel hebben in de verhoogde opname van den inkt.

Een wellicht minder bekend middel ter verkrijging van z.g. geheimschrift trof spreker eenigen tijd geleden aan in een vel papier, dat als monster pakpapier voor slagers, bakkers, enz. verzonden werd en in verband met den inhoud van een begeleidenden brief terecht verdacht werd, geheimschrift te bevatten.

Dit monster had, blijkens een groote zwarte inktvlek en een deels afgebranden hoek van het papier, de beide boven omschreven bewerkingen waarschijnlijk reeds ondergaan, evenwel zonder resultaat.

Bij schuin invallend licht was de aanwezigheid van geheim schrift reeds met vrij groote zekerheid vast te stellen, terwijl het daaropvolgend microscopisch onderzoek de aanwezigheid van kristalblaadjes verraadde. Om het materiaal niet te bederven, werden op de verdachte plaatsen met behulp

van een pen van celluloid streepreacties verricht, waardoor na aanwending van alkaliën zich terstond „phenolphthaleïne” verraadde.

Papier van nagenoeg dezelfde soort werd met een spiritueuse oplossing van phenolphthaleïne beschreven, waardoor hetzelfde type van schrift, n.l. sterk uitgevloeide letters, verkregen werd. Dit materiaal kon zonder schade met water bevochtigd worden, aangezien phenolphthaleïne daarin nagenoeg onoplosbaar is. Een geringe hoeveelheid alkalioplossing (kali, natron of ammonia) deed het schrift terstond voor den dag treden in roode letters, welke echter door haar oplosbaarheid in alkaliën spoedig in het zeer poreuze papier uitvloeiden en onleesbaar werden.

Te vergeefs werd getracht, het roode schrift te fixeeren, maar ten slotte leverde de volgende bewerking het gewenschte resultaat:

Het papiermonster met behulp eener spray met gedestilleerd water flink vochtig maken, op een glazen plaat persen en het overtollige water met filtreerpapier verwijderen. Deze glazen plaat met het papier aan de onderzijde leggen op een fotografische schaal, die gedeeltelijk met ammonia gevuld is. Het schrift komt spoedig voor den dag, zonder gelegenheid te hebben, in het gelijkmatig vochtige papier te diffundeeren. Als de plaat van de schaal genomen wordt, verdwijnt bijna onmiddellijk de roode kleur, om bij wederopleggen opnieuw te verschijnen.

Aangezien het ontcijferen van het sterk uitgevloeide schrift een langeren tijd zou vorderen dan voor het behoud van dit schrift wel dienstbaar kon zijn, had spreker zoowel dat zoogenoemde papiermonster als de keerzijde van den beschreven brief (die bleek eveneens geheimschrift te bevatten) fotografisch op nagenoeg hunne oorspronkelijke grootte gereproduceerd, en deze reproducties bij zijn rapport overgelegd. De oorspronkelijke stukken konden in ongeschonden staat daarbij gevoegd worden.

De rose-roode kleur der phenolphthaleïne-letters is althans voor de gewone fotografische plaat zoo licht, dat spreker bij deze opnamen gebruik moest maken van orthochromatische platen, onder inschakeling van een licht-groen filter.

Octrooien. ¹⁾

Openbaarmakingen van 1 Oct. 1915 ²⁾.

Klasse 4f, no. 4288 Ned., ingediend 11 Maart 1914. Werkwijze voor het vervaardigen van gloeikousjes zonder naad voor hangend gasgloeilicht. Westf. Gasglühlichtfabrik F. W. en Dr. C. KILLING te Hagen-Delstern (Deutschland).

Klasse 10b, no. 4527 Ned., ingediend 16 April 1914. (Aanvulling bij octrooi-aanvraag no. 1952 Ned.). Werkwijze tot het briketteeren van vaste en vloeibare brandstoffen. N.V. „Briquet Company” (Briket-Maatschappij) te Amsterdam.

Klasse 10c, no. 4052 Ned., ingediend 27 Jan. 1914. Verbeterde werkwijze voor het benutten van veen. Wetcarbonizing Ltd. te Londen S. W.

Klasse 10c, no. 5467 Ned., ingediend 2 Jan. 1915. Werkwijze tot het mechanisch onttrekken van water aan veen of ruwe turf onder gebruikmaking van een toeslag. Nasspress-G. m. b. H. te Wiesbaden.

Klasse 12m, no. 4994 Ned., ingediend 9 Juli 1914. Werkwijze ter bereiding van magnesiumcarbonaat uit kalkhoudende magnesiumcarbonaten en magnesiumsilicaten. Dr. A. HAMBLOCH te Andernach a. d. Rijn en S. GELLERI te Budapest.

De werkwijze ter bereiding van magnesiumcarbonaat uit kalkhoudende magnesiumcarbonaten en magnesiumsilicaten bestaat daarin, dat of de

¹⁾ Bewerkt door E. C. SUTHERLAND.

²⁾ Zie voor de vorige openbaarmakingen Chem. Weekbl. 1912, 1913, en 1915, blz. 56, 81, 123, 171, 235, 276, 331, 411, 501, 547, 582, 619, 670, 696, 829 en 932.

calcium- en magnesiumcarbonaathoudende mineralen zelve, of de daaruit door branden verkregen producten klein gemaakt en, met alkalicarbonaten of alkalibicarbonaten vermengd, in met koolzuur verzadigd water opgelost en daarna tot 60–70° C. verhit worden, waarna de oplossing, welke het magnesium als koolzuur dubbelzout met alkali bevat, van het neergeslagen calciumcarbonaat en van de overige achtergebleven vaste stoffen gescheiden, en door verhitting in onoplosbaar magnesiumcarbonaat en in oplossing blijvend alkalicarbonaat ontleed wordt.

Klasse 120, no. 4455 Ned., ingediend 3 April 1914. Werkwijze voor het bereiden van ureumderivaten der naphtalinereeks. Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., A. G. te Leverkusen bij Keulen a. d. R. en te Elberfeld.

De werkwijze voor het bereiden van ureumderivaten van de naphtaline-reeks bestaat daarin, dat men 1.8 aminonaphtolsulfonzuren, waarvan in de aminogroep één der waterstofatomen door de aminobenzoylgroep of hare derivaten of door meerdere dezer groepen achter elkaar gekoppeld, gesubstieerd is, met phosgeen behandelt.

Klasse 120, no. 4947 Ned., ingediend 30 Juni 1914. Werkwijze ter bereiding van dichloor- resp. dibroombismethylaminotetraminoarsenobenzol. Fa. C. F. BOEHRINGER & Soehne te Mannheim-Waldhof (Duitschland).

De werkwijze ter bereiding van dichloor- resp. dibroombismethylaminotetraminoarsenobenzol bestaat daarin, dat men nitreerzuur laat inwerken op 2-chloor- resp. 2-broom-4-methylaminobenzol-1-arseenoxyde onderscheidenlijk op het overeenkomstige arsienzuur of op derivaten dezer verbindingen, die nog eene tweede aan de stikstof gebonden methylgroep of eene zuurrest bevatten, en het aldus verkregen 2-chloor- resp. 2-broom-4-methyl-nitramino-3,5-dinitrobenzol-1-arsienzuur in zure oplossing met metalen of metaalzouten reduceert.

Klasse 21g, no. 4096 Ned., ingediend 5 Febr. 1914. Verbeterd toestel voor het vervaardigen van Röntgenopnamen. SIEMENS & HALSKE A. G. te Berlijn (Duitschland).

Klasse 28a, no. 5667 Ned., ingediend 4 Maart 1915. Werkwijze voor het drogen van gelakt leder. Firma C. HEYL te Worms a. d. R.

De werkwijze voor het behandelen van gelakt leder bestaat daarin, dat het oven-droge leder voor de verdere droging aan de gelijktijdige inwerking van kunstlicht en ammoniakdampen blootgesteld wordt.

Klasse 30f, no. 4373 Ned., ingediend 21 Maart 1914. Toestel ter radiumbestraling voor geneeskundige doeleinden. O. WALKER te Zürich (Zwitserland).

Klasse 31c, no. 5165 Ned., ingediend 17 Aug. 1914. Verbetering aan gietmachines. Foreign Patents Corporation te New York.

Klasse 32a, no. 2972 Ned., ingediend 14 Juli 1913. Verbetering aan een werkwijze voor het vervaardigen van flesschen en andere holle glazen voorwerpen en machine tot het uitvoeren der verbeterde werkwijze. Williamstown Glass Cy. te Williamstown (New Jersey, Ver. St. v. A.).

Klasse 33c, no. 4798 Ned., ingediend 2 Juni 1914. Inrichting voor het verpakken en gebruiken van parfum. J. H. HARTRIDGE te Rockness (Engeland).

Klasse 40a, no. 2289 Ned., ingediend 17 Maart 1913. Werkwijze voor het vervaardigen van homogene uit wolfram bestaande lichamen van allerlei vorm uit wolframoxyde. O. VOIGTLÄNDER te Essen a. d. R.

De werkwijze voor het vervaardigen van homogene uit wolfram bestaande lichamen van willekeurigen vorm uit wolframoxyde langs aluminothermischen weg bestaat daarin, dat een wolframoxyde-aluminiummengsel in een vat van willekeurigen vorm in een hoog verhitten oven van willekeurige constructie, bij voorkeur onder doorleiden van een indifferent gas, tot reactie gebracht wordt, zoodat door de reactiewarmte van het mengsel, te zamen met de warmte van den oven het wolframmetaal samensmelt tot een homogeen lichaam, terwijl alle verontreinigingen, hetzij vervluchtigen, hetzij als een dunvloeibare slak boven den metaalregulus zich afscheiden.

Klasse 40a, no. 3017 Ned., ingediend 22 Juli 1913. Werkwijze voor het

ontzwavelen van ertsen, waarbij alle of nagenoeg alle zwavel onmiddellijk in elementairen vorm verkregen wordt. W. A. HALL te New York.

De werkwijze voor het ontzwavelen van ertsen, waarbij alle of nagenoeg alle zwavel onmiddellijk in elementairen vorm verkregen wordt, bestaat daarin, dat het erts bij aanwezigheid van stoom aan de onmiddellijke inwerking van eene niet oxydeerende vlam wordt blootgesteld bij eene temperatuur hooger dan de destillatietemperatuur van de zwavel en lager dan de smelttemperatuur van het uitgangsmateriaal.

Klasse 40a, no. 3670 Ned. Werkwijze voor het winnen van zilver en lood uit gemengde ertsen. E. LANGGUTH te Neerpelt (België).

De werkwijze voor het winnen van lood en zilver uit gemengde ertsen door smelten dier ertsen met chloorzink of dubbelzouten daarvan en daarop volgende uitlooging van het chloorzink en het chloorlood en eventueel chloorzilver uit de gesmolten massa, zonder de smelt van het gevormde zinksulfide en van het ganggesteente te scheiden heeft dit kenmerk, dat de gesmolten massa, nadat men haar zoo noodig het zilver en een deel van het lood door metalliek zink ontnomen heeft, in gloeiend vloeibaren toestand in water gegoten wordt.

Klasse 42f, no. 4442 Ned., ingediend 31 Maart 1914. Inclinationebasculen. The Computing Scale Company te Dayton in den Staat Ohio (Ver. St. v. A.).

Klasse 53e, no. 5711 Ned., ingediend 23 Maart 1915. Werkwijze tot het bereiden van aan levende organismen uiterst arme gecondenseerde melk. Dr. S. S. COHEN te Rotterdam.

De werkwijze tot het bereiden van aan levende organismen uiterst arme gecondenseerde melk bestaat daarin, dat de toetreding van micro-organismen onmogelijk gemaakt wordt van af het tijdstip, dat met de uitdamping der melk begonnen wordt tot en met het aftappen in busjes, door in steriele, volkomen luchtdicht gesloten toestellen te werken, en de eventueel toe te laten lucht of ander gas van te voren steriel te maken.

Klasse 53k, no. 30 Ned.-Ind., ingediend 30 Jan. 1915. Werkwijze om door middel van tetrachloorkoolstof (CCl_4) handelsproducten, speciaal van organischen aard, te vrijwaren voor ongewenschte en schadelijke invloeden der bewaring, als: achteruitgang, bederf, beschimmeling, aantasting door parasieten, enz. Dr. W. M. ORTOW te Weltevreden (Batavia).

Het kenmerk van de werkwijze is, om licht aan bederf en aantasting door parasieten onderhevige handelsproducten — speciaal drogewaren van organischen aard — door zeer geringe, naar den aard van het materiaal en het bijzondere doel zich richtende hoeveelheden tetrachloorkoolstof (CCl_4) te conserveeren.

Klasse 55f, no. 5117 Ned., ingediend 29 Juli 1914. Werkwijze voor het wegnemen van den zoutsmak van met keukenzout behandeld perkamentpapier. M. SCHMIDT te Maagdenburg.

De werkwijze voor het wegnemen van den zoutsmak van met keukenzout behandeld perkamentpapier heeft dit kenmerk, dat bij ieder liter 10–25% ige keukenzoutoplossing, eene geconcentreerde oplossing van 0.25–3 gr. 100% ige saccharine in water toegevoegd wordt, in welke gemengde oplossing het perkamentpapier gedompeld wordt en vervolgens gedroogd.

Klasse 75d, no. 5080 Ned., ingediend 22 Juli 1914. Werkwijze voor het vervaardigen van reliëfdrukplaten voor het verkrijgen van nauwkeurige reproducties. M. ROSENTHAL te Berlijn-Schöneberg.

Klasse 85h, no. 4741 Ned., ingediend 22 Mei 1914. Afvoerinrichting voor vloeistofbakken. Prof. J. MENGE te Cöln-Lindenthal.

Verleende Octrooien.

Klasse 4c, no. 837, 19/8 '15. Veiligheidssteekkraan. R. PEHR te Kolberg.

Klasse 12l, no. 861, 12/9 '15. Werkwijze voor het bereiden van gekorrelt zout. International Salt Cy. Ltd. te Londen.

Klasse 23a, no. 869, 19/9 '15. Werkwijze tot het wegnemen van de onaangename lucht van de vetzuren uit tranen of vischoliën. W. H. HOFMANN te Hamburg.

Klasse 24d, no. 827, 7/8 '15. Verbetering aan verbrandingsovens. A. J. IRINGI en L. ROBERT, beiden te Hamburg.

Klasse 26d, no. 851, 4/9 '15. Werkwijze voor de verwijdering van zwavelkoolstof uit gassen. Athion G. m. b. H. te Mannheim-Waldhof.

Klasse 29b, no. 843, 27/8 '15. Werkwijze ter vervaardiging van kunstzijde uit viscose. Chem. Fabrik von HEYDEN A. G. te Radebeul bij Dresden.

Klasse 40a, no. 850, 3/9 '15. Inrichting ter voorkoming van rookvorming bij het winnen van zink in staande moffels. A. ROITZHEIM te Duisburg-Ruhrort.

Klasse 40a, no. 858, 10/9 '15. Werkwijze tot het verkrijgen van tin uit ruw lood. B. CH. BESLEY te Howell in N.Z. Wales (Australië).

Klasse 42e, no. 842, 26/8 '15. Drijfwerk aan droge gasmeters en dergelijke toestellen. Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz te Parijs.

Klasse 53d, no. 839, 20/8 '15. Werkwijze ter bereiding van koffie-extract. Dr. K. BARON VON VIETINGHOFF te Berlijn.

Klasse 58a, no. 862, 10/9 '15. Verbetering aan een zelfwerkende hydraulische pers voor het vervaardigen van voeder- en andere koeken. N.V. Machinefabriek der firma P. M. DUYVIS & Co. te Koog a. d. Zaan.

Klasse 75b, no. 852, 4/9 '15. Werkwijze en een toestel voor het aandrukken in vormen van bladen of vellen uit vezelachtige massa's en bindmiddelen. E. LANHOFFER te Poissy (Seine et Oise, Frankrijk).

Klasse 78c, no. 854, 9/9 '15. Werkwijze tot het stabiliseeren van ontplofingsmiddelen. NOBEL'S Explosives Cy. Ltd. te Glasgow.

Klasse 78c, no. 855, 9/9 '15. Werkwijze tot het stabiliseeren van ontplofingsmiddelen. NOBEL'S Explosives Cy. Ltd. te Glasgow.

Klasse 78c, no. 856, 9/9 '15. Werkwijze tot het stabiliseeren van ontplofingsmiddelen. NOBEL'S Explosives Cy. Ltd. te Glasgow.

Vraag en aanbod (Gratis).

Te koop gevraagd:

aardappelmeel †
alcohol (absolute) †
aluminium (platen) †
aluminiumacetaat †
aluminiumsulfaat (Ned. fabr.) †
amylalcohol †
antimoon regulus †
asbest †
bariumperoxyde †
bariumsulfaat (Ned. fabr.) †
batikwas †
benzoylchloride †
bismuth †
blauwhoutextract †
bloedmeel (Ned. fabr.) †
carborundum (fijn) †
cellon †
chininesulfaat †
chlooralkali †
cremor tartari †
divi-divi †
eigeele †
eiwit †
eucalyptusolie †

gambir †
houtasch †
houtazijn †
houtolie †
houtolie (Chineesche) †
kaliumchromaat †
kaliumpersulfaat †
kaneelzuur †
katoenzaadmeel †
kienteer (Zweedsche) †
kopercarbonaat †
koper- en tinsulfophenylaat (gemengd in vloeistof) †
kwik †
lithiumchloride †
loodwit (met lijnolie vermalen) †
magnesiumspaanders †
maïsolie †
metol †
montaanwas (geraff., witte) †
natriumchromaat †
nikkelblik †
ozokeriet †
paraffine †

paraffine (Amer.) †
 paraffine (vlokken) †
 platina (oud)
 platina, zie adv.
 phosphor †
 quark †
 quebracho †
 quebracho-extract †
 quebracho-hout †
 rheotaan †
 salpeterzuur (40°) †
 schellak (gebleekte) †
 sesquisulfiet †
 soda (gecalcineerde) †
 storax †
 sumak-extract †

Te koop aangeboden:

aluin (krist. en poeder) †
 aluminiumsulfaat †
 balata †
 borax (krist. en poeder) †
 boterzuur †
 brokzwavel †
 bruinsteen †
 cacaooter †
 caseïne †
 chemikaliën en grondstoffen voor
 de chemische industrie, zie adv.
 chemische en pharmaceutische
 producten, zie adv.
 chloorcalcium †
 eikenschors †
 eiwit (Soko) †
 Epsomzout (Amer.) †
 grondnoten †
 houtmeel †
 indicatoren, zie adv.
 jodium (resubl.) †
 kamfer †
 kleurstoffen, zie adv.
 looderts †
 loodnitraat †

sumak (gemalen) †
 terpentijn (Amer.) †
 tetrachloorkoolstof †
 thoriumnitraat †
 tinasch †
 toluol †
 vacliet †
 vaseline-olie (reuk- en smaakloos) †
 waterstof †
 waterstofperoxyde (Ned. fabr.) †
 Weener-ljm †
 wolfraam †
 wijnsteen (gezuiverd, Ned. fabr.) †
 wijnsteen (62—63 0/0) †
 wijnsteen (rood en wit) †
 zuurstof †

magnesia †
 mierenzuur †
 mirbanoliesurrogaat †
 moffellakken (Ned. fabr.) †
 normaaloplossingen, zie adv.
 oplossingen voor bacteriologisch
 onderzoek, zie adv.
 platina, zie adv.
 potasch †
 pijpzwavel †
 reagentia (zuivere), zie adv.
 ricinusolie †
 rubber (Hevea crêpe I) †
 saccharine †
 salpeterzuur, zie adv.
 schelpkalk, zie adv.
 Solvay-soda †
 terpentijnsurrogaat †
 titreervloeistoffen, zie adv.
 vanilline †
 voedingsbodems voor bacteriologie,
 zie adv.
 zinkerts †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavelzuur, zie adv.

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

 Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915—16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Verslag van den Keuringsdienst van eet- en drinkwaren in Suriname over de maanden April, Mei en Juni 1915.
 Verslag van den gemeentelijken gezondheidsdienst te Amsterdam, loopende van 1 Januari tot 31 December 1914.
 De ontwikkeling der persoonlijkheid (DALMEYER's Instituut voor Zelfontwikkeling, Amsterdam).
 Balansen van Nederlandsch fabrikaat. N.V. v. h. J. C. Th. Marius, Utrecht.

Correspondentie.

L. te A. Het door U bedoelde octrooi nopens de opensluiting van kaliveldspaat ter winning van kali is misschien dat, hetwelk is aangevraagd onder no. 2099 Ned. /16 (van de Electric Smelting and Aluminium Co., dir. A. H. COWLES). Zie ook: Britsch octrooi 2485 /1913; D. R. P. 286187, 284162, 277705, 274409 (Kl. 16-5), 283955 (Kl. 80, b 13). De octrooischriften zijn alle gratis ter inzage in de openbare leeszaal van den Octrooiraad te 's Gravenhage.

R. te A. Voor het lakken van etiketten geeft „Lux” het volgende voorschrift: 30 gew. d. mastix, 5 gew. d. lavendelolie, 50 gew. d. alcohol en 40 gew. d. benzine laat men 8 dagen digereeren; daarna wordt gedecanteerd. De etiketten worden met stijf sel opgeplakt. Na het drogen bestrijkt men ze tweemaal met een mengsel van gelijke deelen aether en collodium en daarna met een warme oplossing van gelatine (1 gelatine, 4 water). Na volkomen drogen bestrijkt men ze met bovengenoemden lak. Ook Zaponlak is goed.

Misschien kunnen eenigen onzer lezers U nog andere voorschriften geven.

Zooals bekend is, blijven slangen en stoppen van caoutchouc zeer langen tijd goed, wanneer ze bewaard worden in het duister in petroleumdamp (bijv. in goed gesloten blikken trommel of bus, waarin op den bodem een laagje petroleum is gebracht, dat echter niet in aanraking met het caoutchouc mag komen). In „Lux” van 15 October wordt nu voor het conserveeren van caoutchouc aangeraden het behandelen met een glycerine-oplossing of het leggen in een phenoloplossing van 3% (slangen mogen daarin niet geknikt worden). Heeft een onzer lezers ervaring dienaangaande?

Naar aanleiding van de mededeeling in de vorige aflevering, schrijft v. H. te R., dat hij dit jaar 4 afl. der „Berichte” niet ontving. Ook het Chem. Zentralblatt ontvangt hij niet geregeld. Hij zou gaarne weten, of het anderen lezers dezer tijdschriften evenzoo gaat. FRIEDLÄNDER wil ontbrekende nummers alleen tegen betaling leveren. Wellicht kan een gezamenlijke actie hem tot andere gedachten brengen.

Het adres van Dr. H. S. VAN KLOOSTER is: scheikundige aan de laken-fabrieken der firma E. ELIAS te Tilburg.

K. te A. Naar aanleiding van Uw vraag over den kleinsten uitzettings-coëfficiënt van lood-tin-alliages is een uitvoerig schrijven ingekomen van den Heer A. VOSMAER, dat wij U per post toezenden.

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 schrijven men, indien men de pen gebruikt, vooral duidelijk.

Ter overname aangeboden:

HOLLEMAN, Organische Chemie, 1912, gebonden (voor f 4.-).

Aanvragen aan de Redactie te richten ter doorzending aan den aanbieder.