

# CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 47.

18 November 1916.

13<sup>e</sup> Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Dr. H. J. PRINS, scheik. ing., Over isomerisatie en polymerisatie van en additie aan  $\alpha$ -pineen. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Nederlandsche bibliografie 1916. — Correspondentie.

## Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

*Candidaat-Leden* (per 1 Januari 1917):

Dr. F. C. STROOP, Willem Barentzstraat 33, Utrecht,  
voorgedragen door Prof. Dr. E. COHEN en Prof. Dr. H. KRUYT.  
Dr. H. J. VAN DE STADT, directeur H. B. S. 5-j., Kampen,  
Ir. M. HANNIK, scheik. ing. a/d. fabriek der firma van Vlissingen, Parallel-  
weg D 69, Helmond,  
Mej. A. C. NOORDUIJN, chem. docta., ass. a/h. organisch-chemisch Univ. lab.,  
Leiden,  
W. SPOON, cand. scheik. ing., ass. anal. scheik. T. H., Provenierssingel 31a,  
Rotterdam,  
voorgedragen door Dr. W. P. JORISSEN en Dr. P. A. MEERBURG.

*Adresveranderingen:*

Dr. Ir. P. E. VERKADE, scheik. ing., Haagweg 120, Delft.  
Prof. Ir. P. D. C. KLEY, scheik. ing., Weteringkade 118, 's Gravenhage.

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

## Algemeene Vergadering in de a. s. Kerstvacantie.

In de Kerstvacantie zal waarschijnlijk te 's Gravenhage eene **algemeene vergadering** worden gehouden. In deze vergadering bestaat voor een beperkt aantal sprekers de gelegenheid kleine mededeelingen te doen. De ondergeteekende noodigt de leden, die van deze gelegenheid gebruik willen maken, uit zich aan hem op te geven vóór 1 December.

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

# OVER ISOMERISATIE EN POLYMERISATIE VAN EN ADDITIE AAN $\alpha$ -PINEEN

DOOR

H. J. PRINS.

---

*Isomerisatie, polymerisatie en chemische inwerking in 't algemeen.*

Zoals bekend is, geeft het samenbrengen van twee verschillende stoffen aanleiding tot een wederzijdsche beïnvloeding, die zich uit kan in een wederzijdsche activeering.

De gevolgen van deze wederzijdsche activeering, voor zooverre deze niet als zoodanig 't eindresultaat is van de beïnvloeding, kunnen zijn:

- 1°. Chemische reactie van beide stoffen met elkaar of met een derde stof, indien deze aanwezig is;
- 2°. isomerisatie van één of van beide stoffen;
- 3°. polymerisatie van één of van beide stoffen.

Beschouwen we allereerst de isomerisatie. Dit is een verandering in 't molekuul, welke de empirische samenstelling onveranderd laat en dus van zuiver constitutieven aard is. Zij wordt veroorzaakt, doordat een of meerdere atomen van het molecuul „geactiveerd” worden, hetzij door katalysatoren, hetzij door licht, warmte enz. Daarbij wordt dus het molekuul eerst in een anderen toestand gebracht, dien ik het katalytische stadium genoemd heb; alsdan is nog geen verandering in de rangschikking der atomen opgetreden, maar alleen een wijziging in de verdeeling van de energie in en tusschen de atomen. Als gevolg dáárvan treedt een wijziging in de rangschikking der atomen op.

Het katalytische stadium, waarin het geactiveerde molekuul zich bevindt, kan echter ook een verbinding van het molekuul met een van zijns gelijken of met een vreemd molekuul ten gevolge hebben. In 't eerste geval hebben we een polymerisatie of een condensatie, in 't tweede geval een chemische reactie.

Isomerisatie, polymerisatie (of condensatie) en chemische reactie zijn dus alle het gevolg van de activeering.

Deze chemische reactie kan, als gevolg van het wederzijdsch zijn der activeering, ook plaats grijpen tusschen den katalysator en het geactiveerde molekuul.

We kunnen dit direct door een voorbeeld verduidelijken.

Laat men terpentijn (in hoofdzaak  $\alpha$ -pineen) aan de lucht staan, dan kunnen we in de eerste plaats constateeren:

Wederzijdsche activeering van  $\alpha$ -pineen en zuurstof.

Het gevolg daarvan is:

- 1<sup>o</sup>. aanwezigheid van geactiveerde zuurstof, op de bekende wijzen aan te toonen;
- 2<sup>o</sup>. aanwezigheid van geactiveerd pineen, dat zich daardoor gedeeltelijk isomeriseert tot limoneen, terpinoleen en terpineen, gedeeltelijk polymeriseert tot di- en polyterpenen<sup>1)</sup>;
- 3<sup>o</sup>. chemische reactie tusschen de geactiveerde zuurstof en het geactiveerde pineen, waardoor zuurstofhoudende verbindingen ontstaan, o. a. ook labiele peroxyden.

Dit is dus volkomen in overeenstemming met hetgeen men volgens de theorie der wederzijdsche activeering kan verwachten.

Behalve door de isomerisatie en polymerisatie is het geactiveerd worden van het pineen nog te bewijzen doordat, indien tevens water aanwezig is, ook additie van water aan pineen plaats grijpt, zoodat zich terpineol vormt, dat nog eens water opneemt en in terpiu overgaat, hetwelk tenslotte met een molekuul kristalwater als terpinhydraat uitkristalliseert.

Het spreekt van zelf, dat men door een bepaalde keuze van de omstandigheden de een of de andere van deze verschijnselen op den voorgrond kan doen treden.

Indien deze veranderingen een gevolg zijn van de wederzijdsche activeering, dan moeten zij ook optreden, indien men andere stoffen aan het pineen toevoegt, die hetzij langzaam reageeren, d. w. z. waarbij het katalytisch stadium niet onmiddellijk door de daarbij behorende chemische reactie wordt opgevolgd<sup>2)</sup>, hetzij als katalysatoren fungeeren.

Dit is nu inderdaad te verwezenlijken door de toevoeging van sterkere of zwakkere zuren.

Pineen, langen tijd met azijnzuur bij gewone of hogere temperatuur in aanraking, ondergaat een volkomen analoge isomerisatie en polymerisatie en neemt ten deele azijnzuur op onder vorming van esters.

SIEVERS<sup>3)</sup> liet een mengsel van 1 vol. pineen en 2 vol. ijsazijn gedurende 3 jaar staan en vond toen een estergehalte van 28.7 %.

<sup>1)</sup> Het is nog niet uitgemaakt of dit di- en polypineen is of di- en polylimoneen enz.

<sup>2)</sup> PRINS, Chem. Weekbl. 1914, 474.

<sup>3)</sup> Berichte SCHIMMEL & Co., April 1912, 161.

BERTRAM en WALBAUM<sup>1)</sup> lieten een mengsel van pineen (in 't algemeen terpenen) met ijszijn en als katalysator wat 50% zwavelzuur gedurende eenigen tijd staan bij temperaturen van 30° tot 40° en constateerden de vorming van esters, naast isomerisatie en een geringe polymerisatie.

Het bleek mij, dat, indien men volgens 't voorschrift van ge noemde autoren werkt, en men de massa in overmaat water uitgiet, zoodra de sterke zelfverwarming, na toevoeging van al het pineen, is opgehouden, een reeds vrij belangrijke isomerisatie heeft plaats gevonden, terwijl de estervorming en de polymerisatie nog slechts gering zijn.

Geheel overeenkomstige verschijnselen vertoonen andere zuren zoodaals verdund salpeterzuur, verdund zoutzuur, mierenzuur enz.

Behalve de sterkte van het zuur speelt ook de hoeveelheid een belangrijke rol. Schudt men terpentijn met een geringe hoeveelheid zwavelzuur, dan treedt in hoofdzaak de isomerisatie op, laat men daarentegen terpentijn op een groote hoeveelheid sterk zwavelzuur inwerken, dan treedt bijna uitsluitend polymerisatie op.

Aangezien de polymerisatie plaats grijpt tusschen twee en meerdere geactiveerde molekulen, zal deze vooral op den voorgrond treden, indien de katalysator „sterk” is, dus veel molekulen tegelijk activeert of in vrij groote hoeveelheden aanwezig is.

Wat 't verloop van isomerisatie's betreft, zoo wordt veelal aangenomen, dat de katalysator hetzij direct zich addeert, of de additie veroorzaakt van een ander molekuul: water, een organisch of anorganisch zuur enz., of wel men neemt aan, dat zich eerst water, een zuur of dergelijke verbindingen afsplitsen, die dan op andere wijze geaddeerd, de isomerisatie bewerkstelligen. Reeds eenige jaren geleden heb ik er op gewezen, dat dergelijke onderstellingen overbodig zijn, omdat men toch moet aannemen, dat deze reactie's *voorafgegaan* worden door een activeering en dus de isomerisatie veel eenvoudiger als direct gevolg van de door de activeering ontstane verandering is op te vatten. Indertijd heb ik dit aangetoond voor de isomerisatie's, die onder invloed van  $AlCl_3$  verlopen, o. a. bij alifatisch-aromatische koolwaterstoffen.

Ook voor de isomerisatie's van de terpenen en afgeleiden lijkt mij deze verklaring de beste, te meer, aangezien de isomerisatie gewoonlijk 't belangrijkste is onder die omstandigheden, waarbij de

1) D. R. P. 67255; Friedländer, III, 892.

additieproducten niet meer bestaanbaar zijn <sup>1)</sup> of de additie nog niet intreedt.

Bij de additie van stoffen als broom, halogeenwaterstof enz. aan pineen heeft men een additie en een isomerisatie tegelijkertijd; in dit geval is de activeering van het pineen zoowel oorzaak van de isomerisatie als voorstadium van de chemische reactie; deze additie en isomerisatie zijn op dezelfde wijze te verklaren als al dergelijke „gelijktijdig” verloopende reactie's: n.l. *beide* reactie's (isomerisatie is immers een intramoleculaire reactie) zijn een gevolg van de activeering <sup>2)</sup>.

Het gelijktijdig verlopen van een isomerisatie en een additie of afsplitsing komt bij de cyclische terpenen dikwijls voor, vooral bij degenen, die tevens een of meerdere intra-nucleaire bindingen bezitten.

Gaat bijv. de additie van HCl aan pineen met isomerisatie gepaard, de afsplitsing van HCl uit het zoo verkregen additieproduct brengt ook weer een isomerisatie mede. Deze additie's worden straks aan 't pineen nader toegelicht.

#### *De isomerisatie van $\alpha$ -pineen.*

Het is reeds lang bekend, dat door verhooging van de temperatuur (op  $\pm 300^\circ$ ) vermoedelijk in tegenwoordigheid van katalysatoren, het  $\alpha$ -pineen om te zetten is in andere terpenen. Dit werd reeds door BERTHELOT in 1850 gevonden; DEVILLE en DUMAS toonden aan, dat  $\alpha$ -pineen door zuren omgelegd wordt in een „iso”-verbinding.

De aard van deze isomerisatieproducten werd echter eerst bekend, toen men ze in additieproducten over wist te voeren, die gemakkelijk af te scheiden waren en waaruit de oorspronkelijke stof weer te verkrijgen was.

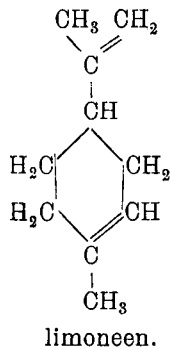
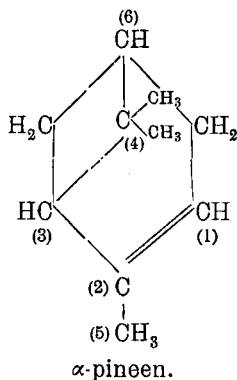
De voornaamste isomerisatiereeks van het pineen is de volgende:  $\alpha$ -pineen  $\rightsquigarrow$  limoneen  $\rightsquigarrow$  terpinoleen  $\rightsquigarrow$   $\alpha$ - en  $\gamma$ -terpineen.

Deze overgangen zijn nog weinig bestudeerd, in de meeste gevallen verkreeg men de afzonderlijke leden der reeks min of meer zuiver door waterafplitsing uit terpeenalcoholen. Deze waterafpsitingen gaan echter veelal met isomerisatie gepaard.

1) Een geval, waarbij van een „tusschenproduct” moeielijk sprake kan zijn, levert o. m. de isomerisatie van phenylaether tot aethylphenol onder invloed van chloorwaterstof, die weer in overeenstemming is met de omzetting van bijv. methylaniline in toluidine.

2) PRINS, Chem. Weekbl. 1914, 483, 787, 790. MONTAGNE, Ibid. 1916, 942, past deze verklaringwijze ook toe op de pinakolin-omlegging; zie ook PRINS, Dissertatie Delft, 1912, 40, 47.

De oorzaak van de isomerisatie van het pineen moet gezocht worden in de aanwezigheid der brugbinding. Wanneer we de formules van pineen en limoneen vergelijken :



dan zien we, dat door den overgang van α-pineen in limoneen een brugbinding plaats gemaakt heeft voor een „dubbele binding”. Deze overgang is dus te vergelijken met den overgang van trimethyleen in propyleen. Er is hier echter nog een oorzaak voor deze gemakkelijke omlegging gelegen in 't feit, dat de dubbele binding tusschen 1 en 2 verschuiven kan zóó, dat deze tusschen 2 en 3 komt; indien dan de binding 4—3 verbroken wordt en een binding 4—1 ontstaat, verkrijgen we pineen terug; bij deze wisseling zijn echter geen atomen van plaats verwisseld en het is dus te verwachten dat een dergelijke verandering gemakkelijk intreedt. Nu is echter van de vier van cijfers voorziene koolstofatomen koolstofatoom 1 het meest onverzadigd, omdat het ten eerste zoowel door polymerisatiebindingen als door een chemische binding zich verzadigen moet; het is dus onsymmetrisch belast, terwijl bovendien de polymerisatiebinding 1—2 een „dubbele” is. In tegenstelling daarmee zijn 2 en 4 symmetrisch belast — in zooverre zij enkel polymerisatiebindingen hebben aangegaan — terwijl 3 weliswaar onsymmetrisch belast is, maar geen „dubbele” polymerisatiebinding heeft. <sup>1)</sup>

Diesovereenkomstig is te verwachten, dat 1 het koolstofatoom zal zijn, dat 't sterkst beïnvloed wordt, indien een invloed door katalysator of reagerende stof wordt uitgeoefend. Dit nu is in overeenstemming met het feit, dat bij inwerking een additie gewoonlijk plaats heeft aan de koolstofatomen 1 en 3 en een binding tot stand

1) PRINS, Chem. Weekbl. 1916, 525.

komt tusschen 2 en 4; heeft geen additie plaats, maar is de invloed beperkt tot een katalytischen, dan ontstaat een isomerisatie onder verbreking van de binding 3-4, of een additie aan 3 en 4, maar dan *niet* van den katalysator. <sup>1)</sup>

Men kan zich nu de isomerisatie van 't pineen als volgt voorstellen.

De katalysator activeert koolstofatoom 1; diensgevolge wordt met 2 minder energie uitgewisseld (de polymerisatiebinding is 't gevoeligst voor activeering), 2 moet zich nu trachten te verzadigen en kan dit doen ten eerste in de richting van 3, en ten tweede in de richting van 5. In 't eerste geval wordt met 3 meer affiniteit uitgewisseld en zal de polymerisatiebinding 3-4 gedeeltelijk of geheel worden opgeheven, diensgevolge wordt 4 onverzadigd en tracht dit te herstellen door, hetzij met het koolstofatoom van een der  $\text{CH}_3$ -groepen, hetzij met het koolstofatoom 6 meer energie uit te wisselen. Daarbij moet tenslotte de waterstof van die  $\text{CH}_3$ -groepen beïnvloed worden en één ervan verplaatst zich naar 1, naar 2 of naar 3.

De verplaatsing naar 1 heeft tensgevolge, dat de dubbele binding tusschen 2 en 3 komt en het eindresultaat is: limoneen.

De verplaatsing naar 2 heeft tensgevolge, dat 1 en 2 zich verbinden: vorming van een driering (1.2.3) met een keten van 't limoneentype.

De verplaatsing naar 3 heeft tensgevolge: vorming van limoneen.

Wordt de invloed naar 6 verplaatst, dan kan ze vandaar weer in de buitenring komen en kan zich zoo stabiliseeren, in enkele gevallen zal ze het waterstofatoom van 6 aantasten, dit waterstofatoom kan dan weer naar 1, 2 of 3 gaan en er vormt zich terpinoleen of een driering (1.2.3) met een keten van 't terpinoleentype.

Tenslotte kan de invloed nog van uit 2 naar 5 gaan en daar in de methylgroep de waterstofatomen bewegelijk maken, waardoor hier weer een waterstofatoom naar 1 kan gaan onder vorming van  $\beta$ -pineen.

Deze wijze van interpreteeren lijkt vrij ingewikkeld, zij is echter een gevolg van de consequente toepassing van de theorie der wederzijdsche activeering, waarbij tevens de bijzondere eigenschappen der polymerisatiebinding tusschen de koolstofatomen onderling in aanmerking wordt genomen en rekening wordt gehouden met het feit, dat de activeering een verandering in de qualiteit van de chemische energie teweegbrengt, waardoor de verdeeling der affiniteit anders

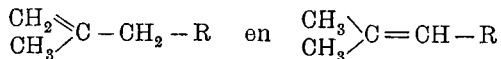
<sup>1)</sup> Zie verder over additie aan pineen.

wordt; deze verandering doet zich gevoelen in het naast liggende koolstofatoom en plant zich zodoende voort van 't eene atoom naar 't andere. De „storing” begint bij 't atoom, dat geactiveerd wordt en gaat vandaar door 't geheele molecuul, waarbij natuurlijk de verandering in de dichtstbijzijnde atomen 't sterkst is; verder is de storing 't sterkst in de richting van de atomen, die 't minst verzadigd zijn, omdat een verandering daar, tengevolge van de grootere hoeveelheid vrije chemische energie, 't gemakkelijkst wordt opgenomen, en de opheffing van de storing door den beschikbaren energievoorraad voor dat atoom verzekerd is; de verandering in dit atoom veroorzaakt weer een verandering in 't volgende; een atoom, dat de storing niet of ten deele kan doorgeven, wordt geactiveerd en gaat reageeren.

Het geheel doet dus eenigszins denken aan een rij veerkrachtige ballen, waarbij een eindstandige bal een stoot ontvangt en de tusschenliggende op hun plaats blijven en ten slotte de andere eindstandige bal uitwijkt.

De isomerisatie limoneen  $\rightleftharpoons$  terpinoleen  $\rightleftharpoons$  terpineen berust weer op de eigenschap van de polymerisatiebinding, eerst dan zooveel mogelijk tot verzadiging der koolstofatomen te kunnen dienen, indien zij zoo zooveel mogelijk atomen verbindt, die op dezelfde wijze belast zijn, en daarom schuift zij *bij voorkeur* in den ring.

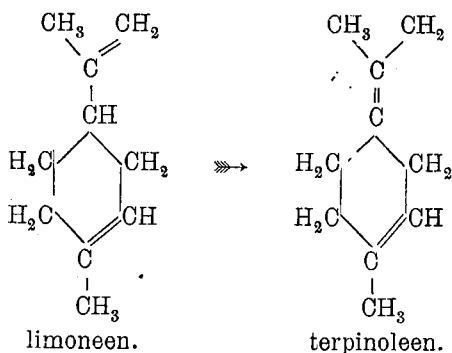
Het is gemakkelijk in te zien, dat in de configuraties



de polymerisatiebinding van de laatste een veel gunstiger positie inneemt, dus meer verzadigd is dan die in de eerste.

Deze, uit de eigenschappen van de polymerisatiebinding volgende conclusie, is volkomen in overeenstemming met de feiten. Zoo vertoont het eerste type een grootere exaltatie van de refractie dan de tweede, het neemt veel gemakkelijker stoffen als water en organische zuren op onder invloed van anorganische zuren enz., vandaar, dat het eerste type gemakkelijk in het tweede is om te zetten, omgekeerd niet. Aangezien deze beide configuraties in de terpenen en aanverwante lichamen een belangrijke rol spelen, is deze eigenschap voor de terpeenchemie van belang. De overgang limoneen—terpinoleen is er één van dit type.





De overgang terpinoleen  $\rightleftharpoons$  terpineen wordt veroorzaakt door de voorliefde eener polymerisatiebinding voor een ring<sup>1)</sup>, waardoor  $\alpha$ - of  $\gamma$ -terpineen ontstaat alnaarmate de dubbele binding in de rechter of linker helft van den ring schuift; in 't eerste geval ontstaat in den ring dan een geconjugeerd systeem, waardoor de polymerisatiebinding in de gunstigste positie komt.

De omzetting  $\alpha$ -pineen  $\rightleftharpoons$  limoneen kan in 't algemeen door zuren bewerkstelligd worden, *vóór zooverre deze zuren niet direct addeeren aan 't pineen* (zooals picrinezuur en trichloorazijnzuur), want dan ontstaan borneolderivaten.

Zoo wordt pineen door mierenzuur bij gewone, door azijnzuur e. d. bij hogere temperatuur geïsomereerd.

Snel werken de anorganische zuren als zwavelzuur en phosphorzuur, indien men een gemeenschappelijk oplosmiddel bijv. azijnzuur kiest.

Lost men pineen op in de dubbele hoeveelheid ijsazijn en voegt  $\pm 5\%$  van het pineen aan phosphorzuur s.g. 1.7 toe, en verwarmt op 60 à 70°, dan treedt een plotselinge warmteontwikkeling op. Daarbij isomereert zich het pineen tot limoneen, terwijl dit laatste tevens verder geïsomereerd wordt. Ik heb nu gepoogd de isomerisatie zoo te leiden, dat in hoofdzaak limoneen ontstond. Dit was te bereiken door minder ijsazijn te nemen, waardoor het phosphorzuur minder oplost en dus de werking minder krachtig is.

Het bleek nu, dat daarbij linksdraaiend pineen overging in linksdraaiend limoneen. Dit is in overeenstemming met het experiment van FLAWITSKY<sup>2)</sup>, die l-pineen overvoerde in l-terpineol en dit in l-limoneen.

1) PRINS, Chem. Weekbl. 1916, 525.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1022, 1406, 2354 (1879).

Men gaat daarbij als volgt te werk.

Fransche terpentijn werd door overstoomen en destilleeren gereinigd en de fractie van 't kookpunt  $156^{\circ}$ — $158^{\circ}$  opgevangen. Dit had  $\alpha_D = -37.0^{\circ}$ .

190 gr. hiervan werd gemengd met 90 gr. ijszijn en aan 't mengsel toegevoegd 6 gr. phosphorzuur s.g. 1.7, tevens werd  $\pm 5$  gr. fijn gestooten puimsteen toegevoegd om 't oppervlak van 't phosphorzuur te vergrooten. Dit mengsel werd gedurende 30 minuten gekookt, daarna werd uitgegoten in water, de olie eerst met verdunde sodaoplossing, daarna met water gewasschen en na overstoomen werd het destillaat met natriumsulfaat gedroogd.

Bij 't overstoomen bleek, dat  $\pm 35\%$  hars was ontstaan; na tweemaal destilleeren onder wegneming van een voorloop, kookte de vloeistof constant bij  $175^{\circ}$ — $176^{\circ}$ . De opbrengst bedroeg 107 gr.

De draaiing was  $\alpha_D = -34.30'$ .

Hieruit blijkt dus, dat de directe omzetting van actief pineen in actief limoneen mogelijk is.

#### *Polymerisatie van $\alpha$ -pineen.*

Deze wordt vooral door sterke anorganische zuren en chloriden als  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  veroorzaakt; zoo kan op de volgende wijze 't  $\alpha$ -pineen omgezet worden in een polyterpeen.

Men lost  $\alpha$ -pineen op in de drievoudige hoeveelheid benzol en voegt  $\pm 2\%$  van 't pineen aan fijn gepoederd  $\text{AlCl}_3$  toe en verwarmt op  $30^{\circ}$  à  $40^{\circ}$ ; er volgt warmte-ontwikkeling, die men door afkoelen matigt, de vloeistof kleurt zich lichtbruin. Na ongeveer een uur op deze temperatuur verwarmd te hebben, giet men uit in water, wast met sodaoplossing, droogt met natriumsulfaat en destilleert het benzol eerst bij gewonen druk, later in vacuum, af. Er blijft een bijna kleurlooze dikke stroop achter, die bij afkoelen onder scheuren stolt tot een colophoniumachtige massa.

Laat men 't  $\text{AlCl}_3$  korter inwerken, dan kan men naast onveranderd pineen, een diterpeen isoleeren; naast de bovengenoemde polyterpenen.

Bijna even sterk als  $\text{AlCl}_3$  werkt  $\text{FeCl}_3$ ;  $\text{ZnCl}_2$  werkt zwakker. Cuprochloride en kwikchloride werken zelfs na eenige uren koken met  $\alpha$ -pineen niet merkbaar verharsend. Zeer sterk werkt ook geconcentreerd zwavelzuur; men kan daarbij, mits bij  $-5^{\circ}$  tot  $-10^{\circ}$

werkende, dezelfde polymerisatieproducten verkrijgen als bij 't  $\text{AlCl}_3$  <sup>1)</sup>.

$\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  werken bij gewone temperatuur niet op pineen in.

Een minder vérgaande polymerisatie van het pineen kan bereikt worden door koken, of op  $80^\circ$ — $100^\circ$  verhitten, van een mengsel van pineen met azijnzuur (80 %) in tegenwoordigheid van zwavelzuur of  $\alpha$ -naphtalinesulfonzuur, of wel door koken met mierenzuur 85 %; dit laatste werkt trouwens ook bij gewone temperatuur al isomeriseerend en polymeriseerend.

Verhit men bijv. een mengsel van 100 gr. pineen, 200 gr. 80 % azijnzuur en 20 gr.  $\alpha$ -naphtaline-sulfonzuur gedurende drie uur tot koken, dan blijkt, naast isomerisatieproducten,  $\pm$  30 % diterpeen te zijn ontstaan (kp. bij 12 mm.  $168^\circ$ ); dit is een dikvloeibare kleurlooze vloeistof. Door 85 % mierenzuur te nemen in plaats van azijnzuur, verkrijgt men een nog betere opbrengst aan diterpeen.

#### *Additie aan pineen.*

Er is reeds op gewezen, dat pineen water, alcohol, organische zuren enz. kan addeeren. Daarbij kunnen ontstaan alcoholderivaten van het borneol- of terpineol-type.

SEMMLER <sup>2)</sup> merkt op, dat de borneolderivaten vooral ontstaan door additie van zuren bij uitsluiting van water; anders ontstaan in hoofdzaak terpineolderivaten. Zoo ontstaat uit pineen en droog halogeenwaterstofzuur in hoofdzaak bornylhalogenide, met zoutzuur dipenteendichloride (terpineoltype); evenzoo vonden BOUCHARDAT en LAFONT <sup>3)</sup> borneolderivaten bij de inwerking van sterk zwavelzuur. Een eenvoudige verklaring van dit verschijnsel kan gegeven worden, indien men aanneemt, dat in tegenwoordigheid van water en alcohol e. d. de betreffende anorganische zuren als katalysatoren werken en dus eerst hetzij limoneenvorming plaats vindt, of (en) door 't water direct terpineol ontstaat. Werken de anorganische zuren niet als katalysatoren, maar reageeren ze direct met het pineen, dan vindt additie plaats onder vorming van borneolderivaten.

Al naarmate 't zuur dus als katalysator of als addent werkt.

1) Door de vorming van sulfonzuren gaat een deel van 't zwavelzuur als zoodanig voor de katalytische werking verloren; het ontstane sulfonzuur werkt echter óók weer katalytisch.

2) Die aetherische Oele, Bd. II (1906).

3) Compt. rend. 125, 111. (1897); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, Ref. 904; zie ook SEMMLER, l. c. pg. 202.

verkrijgt men limoneen en daarna terpeneolderivaten of borneol-derivaten.

De tot dusverre bekende additie's aan 't pineen zijn met deze onderstelling in overeenstemming; ook de theoretische beschouwing boven gegeven komt hiermede overeen.

De overgang van pineen in terpeneol is verwezenlijkt door FLAWITSKY<sup>1)</sup>; deze laat pineen met een sterke oplossing van zwavelzuur in waterigen alcohol gedurende eenige dagen staan; hij verkrijgt zodoende actief terpeneol.

Bij herhaling van zijn voorschrift bleek mij, dat de opbrengst aan terpeneol niet zeer bevredigend is en vermoedelijk tevens borneol event. isoborneol ontstaat.

Evenzoo kan men alcoholen aan pineen addeeren door koken met een geringe hoeveelheid zwavelzuur en een groote overmaat alcohol.

De additie van azijnzuur aan pineen onder invloed van geringe hoeveelheden zwavelzuur verloopt niet zeer vlot bij gewone temperatuur; bij hogere temperaturen is trouwens het eventueel ontstane terpeneolacetaat geneigd weer azijnzuur af te splitsen onder invloed van het zwavelzuur.

Er is reeds over gesproken, dat de additie aan pineen dikwijls aanleiding geeft tot onverwachte resultaten. Toch komt een dergelijke abnormale additie meer voor. Het klassieke voorbeeld: 't geconjugeerde systeem van THIELE is slechts één uit vele. Men moet n.l. aannemen, dat de additie begint aan 't atoom, dat ten opzichte van 't inwerkende atoom — als zoodanig of als deel van een molekuul — 't meest onverzadigd is; vindt die additie plaats, dan wordt het naastliggende atoom door 't vrijworden van een deel der valentie *sterk onverzadigd*.

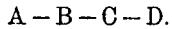
Nu kunnen twee gevallen zich voordoen:

- 1°. Het onverzadigde atoom verzadigt zich met de geheele of gedeeltelijk vrijgekomen rest van den addent.
- 2°. Het onverzadigde atoom verzadigt zich ten koste van het naastliggende atoom, dat dan op zijn beurt *oververzadigd* wordt, waardoor afsplitsing of isomerisatie optreedt.

Een volkomen analoge onverzadigdheid kan door activeering in plaats van door additie opgewekt worden en op analoge wijze aanleiding tot isomerisatie geven.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 857, 1022, 1406, 2354.

Beschouwen we in dezen zin de additie van een atoom of molekuul  $E$  aan een systeem van atomen:



Aannemende, dat  $D$  't atoom is, dat 't eerst aangegrepen wordt, dan is  $C$  't atoom, dat *onverzadigd* wordt; dit kan nu tengevolge hebben:

- 1<sup>e</sup>. dat  $C$  ook een atoom  $E$  of een molekuulrest van  $E$  opneemt.  
Voorbeeld: normale additie bijv. aan  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$  enz. binding;
- 2<sup>e</sup>. dat  $C$  zich met een  $C$  van een tweede molekuul verbindt.  
Voorbeeld: pinakonvorming, vorming van „dubbel”-molekulen;
- 3<sup>e</sup>. dat  $C$  zich ten koste van  $B$  verzadigt en dus  $B$  *verzadigd* of *oververzadigd* wordt.

Dit kan tengevolge hebben:

- a. dat  $B$  met  $A$  minder affiniteit uitwisselt en dus  $A$  *onverzadigd* wordt. Voorbeeld: additie in 1-4 stelling e. d.;
- b. dat  $B$  met  $A$  in 't geheel geen affiniteit meer uitwisselt, dus  $A$  losgelaten wordt. Voorbeeld: waterstofafsplitsing bij de inwerking van natrium op acetylazijnester, malonester, glutaconester en dergelijke verbindingen.<sup>1)</sup>

Welke van deze gevallen optreden zal, is natuurlijk voor ieder bijzonder geval zoowel van het inwerkende agens, als van den aard van  $A - B - C - D$  en de daaraan gebonden atomen en groepen afhankelijk. Deze eenvoudige beschouwing is echter zoowel voor de dikwijls ingewikkelde reacties in de terpeenchemie als voor minder ingewikkelde reacties een middel ter verklaring van den loop dier reacties.

Het is verder te verwachten, dat deze verschuivingen vooral dan een belangrijke rol zullen spelen, indien de verschuiving kan verlopen *zonder* dat atomen verplaatst behoeven te worden, zooals bijv. in den benzolring; dit zal weer alleen plaats kunnen vinden, indien de atomen in hunne energie indeze verschuivingen kunnen ondergaan zonder dat de verbinding instabiel wordt, m.a.w. er moet

1) Vermoedelijk behoort hiertoe ook de inwerking van natrium op indeen, fulveen en dergelijke verbindingen, waarbij moeielijk aan te nemen is, dat het natrium op de  $CH_2$ -groep inwerkt; eerder zal de reactie zoo verlopen, dat het natrium zich addeert aan het  $C$ -atoom van de  $CH$ -groep naast de benzolkern en de verschuiving als boven omschreven de afsplitsing van een  $H$ -atoom van de  $CH_2$ -groep tengevolge heeft. Dit moet te bewijzen zijn, door dat dan bij bepaalde, in de kern gesubstitueerde, indeenderivaten, een isomeer ontstaat, indien men de natriumverbinding bereidt en deze weer door water of verdund zuur ontleedt.

een zekere hoeveelheid energie zijn, die aan de bindingen onttrokken kan worden zonder deze te doen verdwijnen, of die energie moet geheel vrij zijn; een zekere „onverzadigdheid” is dus voor ieder atoom, dat daaraan mede moet doen, vereischt.

Daarentegen is 't niet noodzakelijk, dat er zoogenaamde „geconjugeerde dubbelbindingen” zijn; een zekere onverzadigdheid is voldoende, ook al kan van dubbele bindingen niet of slechts ten deele sprake zijn. Voorbeelden daarvan zijn in de chemie der terpenen in overvloed te vinden.

*Zaandam, Laboratorium v/d. N. V. POLAK & SCHWARZ'S  
Essencefabrieken, October 1916.*

---

#### Boekaankondigingen.

Stoffkunde und Warenuntersuchung, Verarbeitung der Textilfasern, Prüfen und Werten der Stoffe, für Gewerbe, Handel und Schule, von W. REUFF, Weberei-Inspektor, Schulvorstand in Sindelfingen—Stuttgart; mit vielen Abbildungen, 2<sup>te</sup> Aufl. Stuttgart, 1916, Verlag der J. B. METZLER'schen Buchhandlung, 241 pag., M. 4.50.

In dit werkje worden besproken: Die Rohstoffe und die Garne (Pflanzenfaserstoffe, Tierische Rohmaterialien, Mineralische Rohmaterialien, Das Spinnen, Das Zwirnen und die Zwirnarten, Die Geschäftsordnung durch die Banken); Wie Gewebe entstehen; Färben, Bleichen, Bedrucken und Ausrüsten; Prüfungen, Untersuchungen und Wertungen.

Het boekje, waarop we hier alleen de aandacht willen vestigen, zonder op de inhoud in te gaan, is blijkens het spoedige verschijnen van een 2<sup>de</sup> druk in Duitsland goed ontvangen. De schrijver heeft zich vooral ten doel gesteld een handboek te schrijven voor grossiers en bewerkers van genoemde stoffen, omdat daaraan behoefte bestond, terwijl specialisten natuurlijk op uitvoerige handboeken en op vakscholen aangewezen zijn.

D. H. W.

Enzyklopädie der technischen Chemie, von Prof. Dr. FRITZ ULLMANN.  
Band IV: Diäthylamin—Essigäther; mit 305 Textabb., 791 Seiten.  
URBAN und SCHWARZENBERG, Berlin und Wien, 1916; Preis Mk. 32.—.

De bespreking van de eerste drie deelen van deze encyclopaedie is te vinden in Chem. Weekbl. 13, 392 en 463. De nu uitgekomen band IV is de tweede in 1916. Hulde aan ULLMANN en zijn medewerkers, omdat ze in deze tijden in staat zijn een zoo degelijk werk zoo vlot te doen verschijnen. Inhoud, afbeeldingen, afwerking van het geheel zijn voortreffelijk. Van de vele slagwoorden worden uitvoerig behandeld: Diazo-verbindingen, Drogen, Druckerei (114 blz.), Düngemittel künstliche (60 blz.), Edelsteine (22 blz.),

Eisen (160 blz.), Eiweiskörper (30 blz.), Elektrische Kohlen, Emaïlle, Erden (seltene), Erdfarben, Erdgas, Erdöl (97 blz.), Erdwachs, Essig (28 blz.).

Zooals de vorige banden bevat ook deze een uitvoerig register.

J. W. T.

### Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij beschikking van den Minister van Staat, Minister van Binnenlandsche Zaken, is, te rekenen van 1 November, wegens zijne benoeming tot buitengewoon hoogleeraar aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, eervol ontslag verleend aan den Heer W. C. DE GRAAFF, als assistent voor de geneeskunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

Tot 2e assistent van den hoogleeraar Dr. G. VAN RIJNBEEK voor de chemische physiologie aan het physiologisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam, is voor het loopende studiejaar benoemd de Heer A. L. FLOOR, pharm. cand., aldaar.

Aan Dr. B. C. P. JANSEN is, op zijn verzoek, met ingang op 1 Januari 1917, eervol ontslag verleend als eerste assistent van den hoogleeraar Dr. G. VAN RIJNBEEK voor de chemische physiologie aan het physiologisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

Op zijn verzoek is aan Dr. J. M. SMIT te Warffum eervol ontslag verleend, met ingang van 1 Mei 1917, als directeur van en leeraar in de natuurlijke historie, natuur- en scheikunde aan de R. H. B. S. met 3-j. c. aldaar.

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaatsexamen in in de scheikunde de Heer H. I. SLOOTS.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het candidaats-examen in de scheikunde de Heer V. S. F. BERCKMANS.

Voor de Handelsschool (Hoogere Burgerschool met 3-jarigen cursus en daaraan verbonden 2-jarigen Handelskursus) aan het van Alkemadeplein te Rotterdam, directeur de Heer W. TOOSE, wordt gevraagd een leeraar in de scheikunde, technologie en warenkennis. Nadere inlichtingen, ook omtrent bezoldiging, geeft de directeur der school. Stukken vóór 1 December a. s. franco in te zenden aan Burgemeester en Wethouders, Hun, die zich met de tijdelijke waarneming willen belasten, wordt verzocht zich ten spoedigste bij den directeur aan te melden.

Van 20 November tot 1 December vindt te Leiden een boekenveiling plaats in „Templum Salomonis” der firma BURGERSDIJK & NIERMANS. Op laatstgenoemden dag 's avonds te 7½ uur worden de boeken op chemisch en pharmaceutisch gebied verkocht, benevens een aantal physische en mathematische, die voor den chemicus van belang kunnen zijn.

Afl. 18 van „De Nederl. Olie-, vet- en zeepindustrie” bevat een mededeeling van den Heer J. H. SCHMÜLL over de chemische industrie in Nederlandsch-Indië. Hij schrijft:

„Deze tak van industrie in Nederlandsch-Indië is nog in het beginstadium van hare ontwikkeling. Ongetwijfeld is het dan ook niet van belang ontbloeit eenige bijzonderheden hieromtrent te vermelden, welke voornamelijk aan het verslag aangaande Handel, Landbouw en Nijverheid van Nederlandsch-Indië gedurende 1915 zijn ontleend.

In Oost-Java is eene fabriek ingericht voor de bereiding van z.g. *acetylene-dissous*: acetyleen onder druk opgelost in aceton. Omtrent de resultaten van dit nog zoo jonge bedrijf kunnen nog geen gegevens worden verstrekt.

*Jodiumpreparaten.* Uit de in Oost-Java voorkomende jodiumbronnen wordt koperjoduur bereid, dat voor het grootste gedeelte in Indië zelf verwerkt wordt op jodium, jodoform en andere jodiumpreparaten.

Het aantal fabrieken, waar koperjoduur bereid wordt, bedraagt 9 met in totaal 365 werklieden. Het maximum aantal werklieden in één bedrijf is 90.

*Koolzuur.* Sedert korten tijd is in Oost-Java in werking eene fabriek voor de bereiding van vloeibaar koolzuur. Het gehalte van het geleverde koolzuur bedraagt 99%.

*Natriumbisulfiet.* In verband met de moeilijkheden, sedert het begin van den oorlog ondervonden met het betrekken van natriumbisulfiet uit Europa, zijn een tweetal fabrieken zich gaan toeleggen op de fabricatie van dit preparaat, dat in groote hoeveelheden gebruikt wordt in de rubber- en suikerindustrie.

*Zuurstof.* Deze industrie is nog van betrekkelijk jongen datum en wordt gedreven in een tweetal fabrieken, waarvan één in West-Java en de andere in Oost-Java gelegen is.

De bereiding geschiedt in de West-Javafabriek uit vloeibare lucht, verkregen volgens het proces van LINDE, waarna gedestilleerd wordt, ter verwijdering van de stikstof.

Het verbruik van samengeperste zuurstof voor autogeen lasschen enz. neemt in Indië snel toe en de resultaten, door beide fabrieken gedurende het jaar 1915 verkregen, waren bevredigend te noemen. In totaal waren in beide fabrieken 88 werklieden werkzaam.

*Zwaveligzuur.* Eene der zwavelzuurfabrieken in de Buitenbezittingen is zich, toen de aanvoeren van zwaveligzuur voor de ijsfabrieken in Indië moeilijkheden ondervonden, gaan toeleggen op de bereiding van vloeibaar zwaveligzuur.

Eene maatschappij te Soerabaja is thans van plan eveneens de fabricatie van dit product ter hand te nemen.

*Zwavelzuur.* Door de Bataafsche Petroleummaatschappij wordt zwavelzuur in vrij belangrijke hoeveelheden gefabriceerd, maar alleen voor eigen gebruik.

Een fabriek in Oost-Java levert zwavelzuur aan verschillende industriële ondernemingen in Indië (spiritus- en arakfabrieken, enz.) en bereidt verder eenige nevenproducten.

De hooge kostprijs van de grondstoffen (zwavel wordt uit Japan aangevoerd) bemoeilijkt de snelle ontwikkeling van deze industrie."

Van de gelegenheid, die het overnemen van dit artikel biedt, moge tevens gebruik worden gemaakt om de aandacht te vestigen op de lijst van chemische fabrieken in Ned.-Indië, voorkomend in Chem. Jaarb. 1915-16 op blz. 349-367 en 476, 477.

Aanvullingen en verbeteringen van deze lijst en van bovenstaande mededeeling zullen zeer op prijs worden gesteld.

### Vraag en aanbod (Gratis).

[Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.]

*Te koop gevraagd* 1):

asbestpoeder †	calciumhydrosulfide †
bariumchloride †	carbolineum †
bladgelatine †	carnaubawas †
broom (zuiver) †	caseïne †
bijtende soda †	celluloïdalfal †
cachou (rood of geel) †	cellulose †

1) Bij aanbieding moet de herkomst van het artikel worden vermeld.



chloor (vloeib.) in cylinders †  
 colophonium †  
 dimethylaniline †  
 ferrichloride (gekrist.) †  
 formaldehyd †  
 galnoten †  
 grafiet (90%) †  
 houtlijm †  
 houtteerolie †  
 houtteer (Zweedsche) †  
 hydrochinon †  
 kaliumbichromaat †  
 kaliumchloraat †  
 kaliumpermanganaat †  
 kluutkalk †  
 kwikcyanide †  
 lanoline (ruwe) †  
 lithopoon (30%) †  
 metanilgeel †  
 metol †  
 mierenzuur †

*Te koop aangeboden:*

aether †  
 aluminiumsulfaat †  
 ammoniumcarbonaat †  
 anthraceen †  
 antichloor †  
 bladzink †  
 blokklood †  
 borax  
 chemicaliën voor chemische, me-  
 dische en technische doeleinden,  
 zie adv.  
 chloorcalcium †  
 cinchoninesulfaat †  
 colophonium †  
 cyaankalium †  
 gelatine †  
 glauberzout †  
 grafietpoeder †  
 grafietafval (stukjes) †  
 kaliwaterglas †  
 magnesiet †

naphtol voor kleuring van voedings-  
 middelen †  
 natriumbenzoaat †  
 natriumchloraat †  
 natriumchromaat †  
 palmpittenolie  
 paraffine †  
 phenazon †  
 phosfor (roode) †  
 platina zie adv.  
 pyrogallol †  
 salmiak (98–100%) †  
 schellak (witte) †  
 schelpkalk (gebl.) †  
 smeerolie †  
 Solvay-soda  
 valeriaanzuur †  
 zilvernitraat †  
 zinkchloride  
 zwavelkoolstof †  
 zwavelzuuranhydride (vloeib.) †

magnesiumsulfaat †  
 melkzuur †  
 natriumbisulfaat †  
 nitrobenzol †  
 oleïne (blond) †  
 papaverolie †  
 platina, zie adv.  
 quercitronbarkextract †  
 reukstoffen (kunstmatige) †  
 ricinusolie †  
 ricinusoliederivaten †  
 salmiakslakken †  
 salpeter †  
 salpeterzuur, zie adv.  
 watergasteer †  
 waterglas (36–38 Bé) †  
 zinkstof †  
 zinksulfophenylaat †  
 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 chemisch g fabrieken in Chem. Jaarb. 1915–16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

**Nederlandsche Bibliografie 1916 1).**

- H. B. HOLSBOER en C. H. SLUITER, Handleiding bij het chemisch practicum (qualitatieve analyse, ionenreactiën, praeparaten, titraties), tweede druk, Groningen.  
 C. J. ENKLAAR en H. J. VAN WIJK, Handleiding bij de praktische lessen in de chemie, tweede druk, Groningen.

1) Behalve Chem. Weekbl. en Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Zie ook Chem. Weekbl. 13, 139, 401, 632, 710, 808, 951, 1075, 1242, 1261.  
 Toezending van overdrukjes of titels van verhandelingen, boeken en brochures voor deze rubriek wordt vriendelijk verzocht.

- A. J. M. GARJEANNE, Scheikunde voor de hoofdacte, Groningen.  
 J. JELGERHUIS SWILDENS, Proeve van bewerking der pharmacognostische artikelen in een pharmacopee. Pharm. Weekbl. 53, 1565.  
 P. N. VAN ECK, Eenige opmerkingen bij de colorimetrische ijzerbepaling als ferrisulfocyanide volgens den Cod. Alim. blz. 110. Ibid. 53, 1570.  
 P. J. MONTAGNE, Ueber die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Halogen-amino-benzophenone (und -benzhydrole). Dritte Mitteilung über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Ketone. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 49, 2243.  
 P. J. MONTAGNE, Ueber die Nitrierung des 4-Brom- und des 4-Chlor-benzophenons. Ibid. 49, 2262.  
 J. J. VAN LAAR, Sur l'additivité des valeurs de  $\sqrt{a}$  et  $b$  de l'équation d'état et sur la relation des constantes fondamentales avec le système périodique. Journ. de chim. phys. 14, 3.  
 A. F. HOLLEMAN, Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie; Leipzig, 1916.

### Correspondentie.

M. te G. Er wordt steeds verscheidene dagen gewacht, alvorens beslist wordt, aan wien het door verschillende personen ter bespreking gevraagde boek zal worden gezonden.

Aan de aanvragers, die het gewenschte boek niet ontvangen, wordt geen bericht gezonden.

\* \*

B. te A. Voor de bereiding van yoghurt kookt men de melk, vult met de heete melk gesteriliseerde wijdmonds-stopflesschen van  $\frac{1}{2}$  tot 1 L., laat tot 40° C. afkoelen, brengt thans onder het gevormde oppervlaktevlies een lepeltje yoghurt van den vorigen dag en plaatst de flesschen op een warme plaats (4 uur bij 35°–40° C.), daarna op een koelere plaats. Na 12 uur is de yoghurt voor gebruik gereed.

\* \*

Hun, die de dissertatie van Dr. A. L. W. DE GEE hebben ontvangen, wordt verzocht de volgende drukfouten te verbeteren:

Blz. 20, noot regel 2; staat: fig....; moet zijn: fig. 13.

„ 21, regel 3 van boven; staat: fig. 15; moet zijn: fig. 14.

„ 23, regel 9 van boven; staat: C kleiner is dan...; moet zijn: C groter is dan...

\* \*

### Ter overneming aangeboden:

M. M. RICHTER, Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen, compleet met 3 supplementen (1900–1905).

W. OSTWALD, Elektrochemie, 1896.

R. FRESenius, Quant. chem. Analyse, I, II, 1875–1887, geb.

W. BÖTTGER, Qual. Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre, 1908, geb.

S. ARRHENIUS, Lehrbuch d. Elektrochemie, 1901, geb.

W. NERNST, Theoret. Chemie, 1893, geb.

F. KOHLRAUSCH u. L. HOLBORN, Das Leitvermögen d. Elektrolyte, 1898, geb.

F. HABER, Grundriss d. technischen Elektrochemie, 1898, geb.

F. HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, 1905, geb.

W. OSTWALD, Hand- und Hilfsbuch z. Ausf. phys.-chem. Messungen, 1893, geb.

VAN SWAAY, Magnetische en electr. metingen, 1902.

KOHLRAUSCH, Praktische Physik., 1892, geb.

WIEDEMANN u. EBERT, Physik. Praktikum, 1897, geb.

L. MEDICUS, Kurzes Lehrb. d. chem. Technologie, 1897, geb.

W. RAMSAY, Essays Biographical and Chemical, 1909, geb.

Brieven (met postzegel voor doorzending aan den aanbieder) te richten tot den Redacteur.