

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 28.

14 Juli 1917.

14^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mededeeling van den Redacteur. — Dr. C. J. ENKLAAR, De onderzoekingen van C. D. Harries over het ozoon en zijn inwerking op organische verbindingen. — Laboratoriummededeelingen: Dr. H. J. PRINS, scheik. ing., Maatregelen tegen laboratoriumongevallen. — H. D. STEENBERGEN, scheik. ing., Zwavelzuur voor de nitraatreactie. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie. — Verbetering.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-leden:

Mej. J. TROMP, scheik. ing., assistent T. H., Delft,
voorge dragen door S. DE WAARD en R. DE BRAUW.
S. L. LANGEDIJK, scheik. ing., Schiedamsche weg 75, Vlaardingen,
voorge dragen door C. J. H. M. VAN ZEE en F. H. ESSER.

Adresveranderingen:

J. D. DE GROOT, 1^{ste} Pauwenlandstraat 19, Deventer.
A. H. KERSTJENS, Ant. Jurgens' Margarinefabrieken, Vondelstraat 8a,
Nijmegen.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

Mededeeling van den Redacteur.

Leden der Ned. Chem. Ver. wordt verzocht adresveranderingen te zenden aan den secr. der Ver., Dr. P. J. MONTAGNE, Schelpenkade 46, Leiden; abonné's gelieven zich te wenden tot den uitgever van het Chem. Weekbl., den Heer D. B. CENTEN, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam.

Ondergeteekende kan adresveranderingen niet in ontvangst nemen.

W. P. JORISSEN,

DE ONDERZOEKINGEN VAN C. D. HARRIES OVER HET OZOON EN ZIJN INWERKING OP ORGANISCHE VERBINDINGEN ¹⁾

DOOR

C. J. ENKLAAR.

*Grootte der moleculen van het ozoon en samenstelling
der ozoniden.*

De onderzoekingen van C. D. HARRIES over het ozoon en de organische afgeleiden van deze stof getuigen van een zeldzamen durf en volharding. Wie kennis neemt van de oudere litteratuur over het ozoon, ziet spoedig, hoe weinig van deze stof eigenlijk bekend was. Van andere anorganische verbindingen, die men voor addities aan onverzadigde koolstofverbindingen gebruikt heeft, kent men bijna altijd het moleculair gewicht en ook volledig het chemisch gedrag. Bij het zuivere ozoon, dat als vloeistof, bij -106° kokend, verkregen kan worden, ontbreekt nagenoeg alles van dien aard. E. LADENBURG en E. LEHMANN hebben aangetoond ²⁾, dat dit vloeibaar ozoon uit minstens twee bestanddeelen bestaat. Deze zijn te scheiden door gefractioneerde verdamping. Het vluchtigst deel is het gewone ozoon, bestaande uit mols O_3 . Het minst vluchtige deel, dat voor ongeveer 25% in het door hen onderzochte ozoon aanwezig was, heeft een ander absorptiespectrum en een andere gasdichtheid dan het gewone ozoon. De moleculargrootte van dit deel van het ozoon is niet bepaald kunnen worden. De hoogst waargenomen waarde van de dichtheid ten opzichte van lucht is 1.83. Ozoon met 100% O_3 moet daarvoor de waarde 1.66 bezitten, terwijl ozoon met 100% O_4 de waarde 2.21 zou moeten hebben. Genoemde onderzoekers hebben zeker nog slechts mengsels in handen gehad. Waargenomen veranderingen in den druk van het hoogprocentige gas wijzen op plaats vindende omzettingen. Van het ozoon waren verder enkele additieproducten bekend ³⁾ aan organische onverzadigde verbindingen. Deze zijn onregel-

¹⁾ De oorspronkelijke verhandelingen van HARRIES en zijn medewerkers zijn in boekvorm verschenen. Hij schreef zelf hierbij een inleiding. De titel van dit boek is: Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen (1903—1916) von CARL DIETRICH HARRIES. Berlin, Verlag von JULIUS SPRINGER (1916).

²⁾ Ber. d. deutsch. physik. Ges. 4, 125—35, Chem. Zentr.-Bl. 1906, I, 1727.

³⁾ RENARD, Compt. rend. 120, 1177 (1895) en 121, 65 (1895); vgl. ook LEEDS, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 975 (1881); HOUZEAU en RENARD, Compt. rend. 76, 572 (1873) en DIECKHOFF, Habilitationsschrift, Karlsruhe, 1891.

matig van samenstelling en zeer explosief. Per dubbele binding zou niet een mol O_3 , maar een mol O_2 opgenomen zijn.

Inderdaad behoort er heel wat toe om onder deze omstandigheden het onderzoek niet spoedig op te geven. HARRIES deed dit echter niet. Bij direct onderzoek van het ozoon bleek het hem, dat het niet mogelijk was aan te toonen, welke moleculen in het ozoon behalve mols O_3 aanwezig waren; de analytische methode liet hem in den steek ¹⁾. Door het inmiddels reeds begonnen organische onderzoek was gebleken, dat er wel moleculen O_4 in het ruwe ozoon zouden kunnen zijn ²⁾. Nu hadden v. BAYER en VILLIGER vroeger uit ozoon en vaste kali (natron) verbindingen verkregen. Deze zijn op te vatten als zouten van een ozoonzuur. Het lag voor de hand, dat mogelijk aanwezige mols O_4 of O_6 nog eerder met alkali zulke verbindingen zouden vormen. Werd nu het ruwe 11- of 14 %ige ozoon door natronloog en vervolgens door geconcentreerd zwavelzuur gewasschen, dan ging zooveel van het ozoongehalte weg, dat het resp. 5.8 of 9.3 %ig werd. Dit ozoon, dat zoo verkregen werd, heette nu verder zuiver ozoon, daar het met organische stoffen de omzettingen van afwijkenden aard niet meer opleverde, die het ruwe 11- of 14 %ige ozoon met deze stoffen gaf ³⁾. Van belang is zeker ook, dat dit zuivere ozoon slechts weinig geconcentreerder is dan het ozoon van hetwelk LADENBURG senior nauwkeurig het moleculair gewicht door weging, titratie en schudden met terpentijn bepaald heeft. Overigens is experimenteel niet verder onderzocht, of het gezuiverde ozoon bij condensatie en gefractioneerde verdamping ook nog twee absorptiespectra geeft gelijk ruw ozoon dit doet.

Het is dus nog mogelijk, dat het verschil in de wijze van werking van deze twee ozoonmengsels alleen door hun verschillende concentraties veroorzaakt wordt. Het vermelde anorganische onderzoek hing nu steeds ten nauwste samen met het organische; in het verkrijgen van dubbelverbindingen van ozoon met onverzadigde stoffen ziet HARRIES het middel om te weten te komen, welke molecuulsoorten het ruwe ozoon bevat. Deze stoffen fixeeren naar zijn voorstelling de in het ozoon zich bevindende moleculen.

¹⁾ C. HARRIES. Über Bildung des Ozons. Vortrag, gehalten auf der Generalversammlung der Bunsengesellschaft in Kiel 1911, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 629 (1911); vgl. Chem. Ztg. 48, 609 (1907).

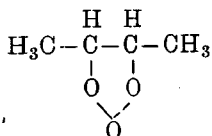
²⁾ C. HARRIES und H. NERESHEIMER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2846 (1906) und 41, 38 (1908); C. HARRIES und H. VON SPLAWA NEYMANN, ibid. 41, 3552 (1908).

³⁾ C. HARRIES, Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 129 (1912) en Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 936 (1912).

Inderdaad zijn er wel principieele bezwaren in te brengen tegen deze opvatting; men kan toch ook denken, dat twee mols O_3 bij een additie aan een enkele dubbele binding mede zouden doen en zich daarbij splitsen in O_2 en 4 O gelijk naar anorganische voorbeelden te oordeelen, niet onwaarschijnlijk is. Nu echter het onderzoek van het ozoon zelf uiterst moeilijk gebleken is en de reacties, waarbij deze molecuulsoorten zouden gefixeerd worden, ook bij zeer lage temperaturen verlopen kunnen, kan men zich bij de opvatting, dat de mols, die in de ozoniden genaamde verbindingen geaddeerd zijn, ook als zoodanig in het ozoon voorkomen, neerleggen. De bestudeering der ozoniden biedt belangrijke voordeelen aan boven die van het ozoon. Het zijn explosiefstoffen, maar niet van zoo hevigen aard als het ozoon er zelf een is. Eenige kan men zelfs door gefractioneerde destillatie onder sterk verminderde drukking zuiveren, dan analyseeren en ook optisch onderzoeken. Door omzettingen, die nauwkeurig nagegaan kunnen worden, waarbij aldehyden en zuren ontstaan, zijn de door analyse bepaalde formules te verifieeren. In 1909 verkregen HARRIES en KOETSCHAU ¹⁾ het ozonide van het aethyleen in zuiveren toestand. Het bestond bijna geheel uit een vloeistof, die bij 18° onder 16 mM. drukking constant kookte, de samenstelling $C_2 H_4 O_3$ en enkelvoudig moleculair gewicht had. Vergelijken we nu ook nog de uitkomsten van het onderzoek van HARRIES en EVERS ²⁾ over de ozoniden van s-butyleen. Met gezuiverd ozoon verkreeg men een uit twee deelen bestaand ozonide, en wel een vluchtig bij $15^\circ - 16^\circ$ en 20 mM. overgaande vloeistof en een niet-vluchtige stroop; beide stoffen hadden de samenstelling $C_4 H_8 O_3$, de eerste was monomoleculair, de tweede bimoleculair. Het geeft wel een eigenaardige uitkomst, wanneer men nu hieruit het besluit zou trekken, dat het dimere s-butyleenozonide overeen zou komen met mols O_6 , die in dit zuivere ozoon nog aanwezig zouden zijn (ondanks het wasschen met loog) of eventueel er na het wasschen in ontstaan zouden zijn door polymerisatie van O_3 -mols. Waarom werd dan toch bij aethyleen zulk een geringe hoeveelheid dimeer ozonide verkregen? De temperatuur van de ozonisatie is dezelfde geweest, alleen zal de reactie bij aethyleen heftiger zijn verlopen en is gebleken, dat de snelheid, waarmede geozoniseerd was, van invloed is op de verhouding, in welke monomeer en dimeer ozonide ontstaan bij s-butyleen. Men zou misschien hier beter kunnen denken aan een abnormaal moleculair gewicht gelijk dit bij vele

1) C. HARRIES und R. KOETSCHAU, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 3305 (1909).
 2) C. HARRIES und F. EVERS, Lieb. Ann. 390, 238 (1912).

stoffen in oplossing waargenomen is, hetgeen HARRIES echter niet doet. Van het s-butyleenozonide, dat een weinig stabiel is dan het aethyleenozonide, is ook de dispersie bepaald; men kwam tot waarden,



die wezen op de structuurformule:

De formule van het ozoon zou dan $\text{O}=\text{O}=\text{O}$ zijn.

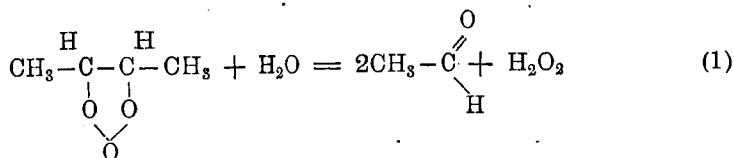
Wat doet nu ongezuiverd ozoon met deze koolwaterstoffen?

Deze reactie is bij s-butyleen onderzocht. Er ontstaat nu een zogenaamd oxozonide, dat echter niet in volkomen zuiveren toestand verkregen is; de samenstelling is $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$; additie van O_4 is ook reeds bij andere stoffen waargenomen. Ook ontstond er weder een dimere vorm van dit oxozonide. Het normale ozonide $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$, dat boven beschreven is, was in zijn monomeren vorm door destillatie van dit hooger kokende oxozonide af te scheiden; het dimere normale ozonide werd door ongezuiverd hoogprocentig ozoon omgezet in het oxozonide. Nu is een voor de kennis van het ozoon zelf volgens HARRIES belangrijke eigenschap van het normale monomere butyleenozonide, dat het volkomen verzadigd is tegenover hoogprocentig ongezuiverd ozoon. Men kan het in oplossing er een dag lang mede in aanraking laten, zonder dat het verandert. HARRIES ziet hierin het bewijs, dat er mols O_4 in het ruwe ozoon aanwezig zijn, en uit het gedrag van ruw ozoon tegenover geconc. zwavelzuur zou volgen voor $\frac{1}{3}$.

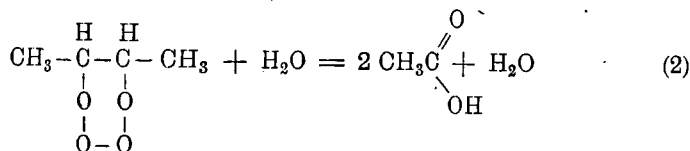
Het aethyleenozonide verandert wel verder met ozoon (gezuiverde). Met het oog op de samenstelling zijn nu de ozoniden, die van andere stoffen verkregen zijn, als ozoniden van O_3 en als ozoniden van O_4 afgeleid te beschouwen; stoffen met een carbonyl kunnen soms nog één atoom zuurstof opnemen aan het carbonyl in peroxybinding.

Splitsbaarheid van het ozonide, algemeene methode van analyse van onverzadigde stoffen.

Hetzij men ozonide of oxozonide met water of ijszijn te zamen verhit, zoo treedt er min of meer gemakkelijk een splitsing op. Bij het s-butyleen-ozonide en oxozonide verlopen deze werkingen als volgt:



In plaats van 1 mol. aldehyde + 1 mol H_2O_2 kan men direct 1 mol. zuur verkrijgen



Men verkrijgt dus steeds mengsels van aldehyde en zuur en wel des te meer zuur, naarmate het ozonide min of meer gemengd is met oxozonide, wat bij gebruik van ruw ozoon steeds het geval zal zijn. Kortelijks vermeld ik nog, dat bij de splitsing ook peroxyden

kunnen optreden met de groep $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}$ isomeer met de carboxylgroep.

Met alkalieën gaan deze peroxyden in zouten over.

Heeft men te doen met stoffen, in het molecuul waarvan de plaats der dubbele binding niet bekend is, dan kan men deze vinden door den aard na te gaan der met ozoon te verkrijgen splitsingsproducten. Of de ozoonmethode nu als algemeene methode van analyse van onverzadigde verbindingen de voorkeur verdient boven andere methoden van analyse, b.v. die met kaliumpermanganaat, dat hangt er voornamelijk van af, of zij betrouwbaarder is dan de oudere methoden. Kunnen de voor den onderzoeker zoo te duchten verschuivingen van dubbele bindingen hier ook voorkomen? Bijzonder leerrijk is hieromtrent het onderzoek van eugenol en isoeugenol en hun gemethyleerde derivaten methyleugenol en methylisoeugenol. Uit de eugenolen ontstaan door verhitting met alcoholische kali de isoeugenolen.

De oxydatieproducten van isoeugenol en methylisoeugenol zijn vanilline en methylvanilline; uit de eugenolen moesten homologen van deze twee aldehyden ontstaan, wanneer de splitsing op de plaats, waar de labiele dubbele binding zich bevond, tot stand kwam. Met de oudere methoden ontstonden deze homologen niet; wat zou ozoon nu doen? Inderdaad ontstond door splitsing van het ozonide van eugenol en methyleugenol weer vanilline en methylvanilline. Maar HARRIES¹⁾ wist thans zijn methode van splitsing van het ozonide zoodanig te wijzigen door het ozonide te reduceeren met zinkstof en ijsazijn, dat nu niet vanilline, maar homovanilline ontstond en wel met een uitstekende opbrengst. Evenzoo verkreeg hij uit methyleugenol het homomethylvanilline. De ozoonmethode had thans hier alle andere

1) C. HARRIES (und F. COMBERG), Lieb. Ann. 410, 1 (1915).

methoden van splitsing in de schaduw gesteld. Ook bij een andere groep natuurproducten, de aliphatische terpeenlichamen, kon de toepassing der ozoonmethode nieuwe uitkomsten opleveren. Ondanks alle door verschillende onderzoekers jarenlang voortgezette pogingen waren bij deze stoffen de structuurformules niet tot helderheid gebracht. Men dacht ten slotte met mengsels te doen te hebben. Zonder hier in bijzonderheden te treden, wil ik hier de uitkomst schetsen van het onderzoek met ozoon van een fraai gekristaliseerde stof, die in deze groep thuis behoort. Het is het semicarbazon van het citronellaal, een aldehyde met één dubbele binding. De stof smolt scherp en op geenerlei wijze kon omkristallisatie haar enkelvoudigheid in twijfel doen trekken. Met ozoon ontstonden er twee reeksen splitsingsproducten, die resp. van twee *verschillende* onverzadigde aldehyden afgeleid konden worden. De hoeveelheden, die gevonden werden, pasten goed bij elkaar. Dus besloot HARRIES, ¹⁾ dat dit semicarbazon een mengsel moest zijn.

De opvatting, dat het ozoon hier een verschuiving van dubbele binding zou bewerkt hebben, kan wel van de hand gewezen worden met het oog op het volledig verkrijgen der te verwachten producten. Het eenige, wat men om dit opmerkelijke resultaat nog nader te verifiëren zou kunnen wenschen, is dat deze splitsing nog eens herhaald werd met gewasschen ozoon en dat het ozonide gesplitst werd met inachtneming van de bij de eugenolen vermelde voorzorgen. In elk geval is hier de weg voor het experiment, die gesloten scheen, door de toepassing der ozoonmethode weder geopend.

Algemeene toepasselykheid der ozoon-methode.

Naast de betrouwbaarheid, die deze methode van analyse blijkbaar bezit, heeft zij nog een ander voordeel, dat haar stempelt tot een der belangrijkste aanwinsten van de organische chemie in den lateren tijd. Het ozoon kan aan alle vormen van onverzadigde stoffen geaddeerd worden. De dubbele binding wordt evengoed aangetast in de aromatische kern als in de open keten, in hydro-aromatische kernen en zelfs in die stoffen, waar zij tengevolge van polymerisatie zoo goed als verdwenen scheen. Zoo kon ook caoutchouc en gutta-percha voor het eerst geanalyseerd en de weg gebaad worden voor de synthese van deze stoffen.

¹⁾ C. HARRIES und R. HAARMAN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **48**, 32 (1915); C. HARRIES, *ibid.* **48**, 410 (1915) und **48**, 868 (1915); C. HARRIES und H. ADAM, unveröffentliche Mitteilung; vgl. C. HARRIES, Untersuchungen über das Ozon etc., S. 388 (1916).

In de chemie der onverzadigde stoffen is door de ontdekkingen van HARRIES een eenheid gebracht, waardoor dit deel der chemie zoo gemakkelijk te overzien is, als tot nu toe slechts bij de toegepaste thermodynamica het geval was. Tot voor korten tijd gold de terpeenchemie terecht voor ongeordend; door toepassing van vele bijzondere regels moesten de formules afgeleid(?) worden. Geen wonder, dat slechts enkele ingewijden den weg wisten in dezen doolhof. Dit alles is nu met één slag veranderd, vooral daar waar de synthese met de analyse samenwerkt, zooals bij het campheen geschied is. Hoe eenvoudig werd thans de structuurformule afgeleid¹⁾ van den alipatischen sesquiterpeenalcohol farnesol $C_{15}H_{26}O$ door splitsing van zijn ozonide in laevulinezuur en aceton, van het limoneen²⁾ door de splitsing van het ozonide in β - δ -diacetylvaleriaanzuur? Het is onnoodig hierover uit te weiden. Voor de chemie van de eiwitten, waar met de synthese van de peptiden het laatste woord nog niet gesproken is, werd de ozonmethode reeds nu van beteekenis³⁾. Wanneer door de studie van terpeenlichamen en andere eenvoudiger stoffen hier de methoden van onderzoek tot volmaking gebracht zijn, zal ook de opheldering van de meer samengestelde groepen van natuurproducten met vertrouwen beproefd kunnen worden.

Praeparatieve beteekenis der ozonmethode.

Om dialdehyden, ketoaldehyden en in het algemeen veranderlijke aldehyden te bereiden, kan men vaak met voordeel uitgaan van een onverzadigde koolstofverbinding en deze ozoniseeren. Uit het ozonide wordt dan een oplossing van het aldehyde verkregen met zeer weinig bijmengingen. Door gefractioneerde destillatie zijn zoo een reeks van deze stoffen verkregen als glyoxaal⁴⁾, barnsteenzuurdialdehyde⁵⁾, glutardialdehyde⁶⁾, methylglyoxaal⁷⁾ en mesoxaaldialdehyde⁷⁾.

Voor de meeste van deze stoffen zijn andere methoden van bereiding als voor de enkelvoudige aldehyden bestaan, niet toepasselijk gebleken.

1) C. HARRIES und R. HAARMANN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 1737 (1913).

2) C. HARRIES und H. ADAM, unveröffentliche Mitteilung; vgl. C. HARRIES, Untersuchungen über das Ozon etc., S. 452 (1916).

3) C. HARRIES, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2990 (1905); C. HARRIES und K. LANGHELD, Zeitschr. f. physiol. Chem. **51**, 342 en **51**, 373 (1907); R. VIER STANFORDIN (1909), opgenomen in C. HARRIES, Untersuchungen über das Ozon etc., S. 671.

4) C. HARRIES und P. TEMME, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 165 (1907).

5) C. HARRIES, ibid. **34**, 1488 en **35**, 1183 (1902); C. HARRIES und P. HOHENEMSER, ibid. **41**, 256; C. HARRIES und H. KRÜTZFELD, ibid. **39**, 3670 (1906).

6) C. HARRIES und L. TANK, ibid. **41**, 1702 (1908) und C. HARRIES, ibid. **43**, 1194 (1910).

7) C. HARRIES und H. TÜRK, ibid. **38**, 1630 (1905).

De kennis van deze aldehyden is noodzakelijk voor de bestudeering van de splitsingsproducten van nog onbekende stoffen. Ook van beteekenis is deze reeks stoffen voor de bestudeering der verschijnselen der desmotropie.

Het blijkt, dat alleen de groepeeringsformule
$$\text{O}=\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{|}{\text{C}}=\text{O}$$
 aanleiding kan geven tot het ontstaan van een enolvorm. Als zoodanig vormen de onderzoekingen van HARRIES een welkome aanvulling op die van CLAISEN. Naar de bereiding en eigenschappen van het met benzaldehyde overeenkomende aldehyde van het pyridine, dat weer alleen met behulp van ozon kon geschieden, verwijs ik slechts¹⁾, evenzoo naar de in de industrie toegepaste bereiding van vanilline, die van ouderen datum is²⁾, maar van welke reactie we aan HARRIES³⁾ de kennis van de voorwaarden voor een gunstig verloop te danken hebben. Ook het aldehyde van het pineen is door de ozonmethode toegankelijk geworden⁴⁾.

In het bovenstaande heb ik enkele der onderzoekingen van HARRIES en zijn medewerkers besproken, die van principieele beteekenis zijn. Het lezen van een monographie er over kan slechts een oppervlakkige kennis ervan geven. Een boek, als dat, waarin HARRIES zijn onderzoekingen beschreven heeft, is naar het mij voorkomt, de eenige vorm, welke een bestudeering mogelijk maakt.

Den Haag; Juni 1917.

1) HARRIES und G. H. LÉNART, Lieb. Ann. 410, 95 (1915).

2) OTTO, Ann. chim. phys. [7] 13, 120 (1898); TRILLAT, Compt. rend. 133, 823 (1901); D. R. P. 97620.

3) C. HARRIES und R. HAARMANN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 48, 32 (1915).

4) C. HARRIES und H. von SPLAWA-NEYMANN, ibid. 41, 38 (1908).

LABORATORIUMMEDEDELINGEN.

MAATREGELLEN TEGEN LABORATORIUM- ONGEVALLLEN ¹⁾

DOOR

H. J. PRINS.

Inademen van chloor en broom:

Opsnuiven of (en) inademen van een mengsel van terpentijn en sterken alcohol.

Broom op de huid:

Onmiddellijk wasschen met het volgende mengsel: 1 vol. 25% ammoniak, 1 vol. terpentijn, 10 vol. alcohol 96% of nog beter absolute alcohol.

De meestal aanbevolen verdunde sodaoplossing is onvoldoende, omdat de opneming van het broom te langzaam geschiedt en het broom meestal sneller in de huid diffundeert dan het geneesmiddel. Bovendien vormt het broom een losse verbinding met de huid, die een ernstige verwonding bewerkstelligt, indien zij niet ontleedt wordt. De sodaoplossing ontleedt haar niet of heel langzaam, terwijl het genoemde „antibroom” onmiddellijk in de huid dringt en de gele broomverbinding ontleedt. Gebruikt men dit mengsel onmiddellijk, dan ontstaat niet eens een wond!

Alcaliwonden:

Wasschen met een mengsel van: 600 gr. glycerine, 300 gr. water, 100 gr. 80% azijnzuur. Daarna goed bedekken met boorzalf en deze nu en dan vernieuwen.

Zuurwonden:

Wasschen met een mengsel van: 700 gr. glycerine, 100 gr. water, 200 gr. 25% ammoniak.

Daarna goed bedekken met het volgende mengsel: 100 gr. vaseline, 15 gr. paraffine-olie, 20 gr. magnesiumoxyde. Deze zalflaag nu en dan vernieuwen. Vooral organische zuren dringen sterk in de huid en daarvoor is de nabehandeling met een alcalische zalf.

Aetherische oliën en derg. op de huid:

Wasschen met 50% alcohol.

¹⁾ Vergelijk Chem. Jaarb. 1915-'16, 141-143, en Supplement 1917, 11.

Oliën in de oogen:

Wasschen met behulp van een oogbadje gevuld met 5% alcohol. Deze sterkte kan het oog nog juist verdragen.

Alkaliën in de oogen:

Als boven met 3% boorwater of los met de hand wasschen met 1% azijnzuur.

Zuren in de oogen:

Wasschen met 3% oplossing met natriumbicarbonaat, los met de hand.

Al deze oplossingen beware men kant en klaar op een gemakkelijk toegankelijke plaats.

Zaandam, Lab. N. V. POLAK & SCHWARZ's Essencefabrieken.

Juni 1917.

ZWAVELZUUR VOOR DE NITRAATREACTIE

DOOR

H. D. STEENBERGEN.

In de laatste twee jaren konden we geen zwavelzuur krijgen voldoende zuiver voor de nitraatreactie in melk. Als criterium voor de zuiverheid gold hierbij, dat het zwavelzuur, in een reageerbuis voorzichtig overgoten met enkele kubieke centimeters gedestilleerd water, waaraan eenige druppels diphenylaminereagens waren toegevoegd, op de grens geen blauwe ring mocht vertoonen, omdat op analoge wijze, melkserum inplaats van gedestilleerd water, de nitraatreactie in dit laboratorium wordt uitgevoerd. De verschillende middelen ter zuivering, die worden opgegeven, verhitten van het zwavelzuur al dan niet onder toevoeging van natriumchloride, gaven geen afdoende verbetering.

Op zeer eenvoudige wijze verkreeg ik die echter door gebruik te maken van de reactie, die ook toepassing vindt in den nitrometer van LUNGE. Het zwavelzuur werd in een scheidrecther herhaaldelijk heftig geschud met kwik en, nadat het door staan geheel vrij van gasbelletjes was geworden, afgelaten. Terwijl bij het zuur, waarvan

was uitgegaan, de reactie in enkele minuten duidelijk optrad, bleef deze bij het, met kwik behandelde, zuur ook na een nacht staan achterwege.

Tilburg, Laboratorium v. d. Gem. Keuringsdienst, Juni 1917.

Boekaankondigingen.

Dr. med. A. LEGAHN, Physiologische Chemie, Erster Teil: Assimilation; Zweiter Teil: Dissimilation. Sammlung-GöSCHEN, No. 240 en 241; resp. 123 en 131 pp.; M. 1.00 per deeltje.

Het *eerste* deeltje behandelt in hoofdzaak de voedingswaarde en de verwerking der verschillende voedingstoffen in het menschelijk organisme. Het is duidelijk en onderhoudend geschreven. Van iederen scheikundige kan men verwachten, dat hij het hierin geschreven kent. Lezenswaardig is vooral de bespreking der voedingswaarde van den aethylalkohol (pag. 16 en 17), die, afgezien van de bekende narcotische werking, ook naar het oordeel van ref. als zeer hoog moet beschouwd worden, hetgeen theoretisch voorspeld en experimenteel bevestigd geworden is¹⁾. Dit boekje is zeer aan te bevelen.

Het *tweede* deeltje is meer gewijd aan de samenstelling der menschelijke lichaamsdeelen en de afbraak der samenstellende stoffen: „dissimilatie”.

Hoewel zeer lezenswaard, zal het, als liggende meer op medisch-physiologisch terrein, voor de lezers van dit weekblad niet van rechtstreeksch belang zijn.

H. I. W.

* * *

„Deutschlands Rohstoffversorgung” von WALTHER RATHENAU. Vortrag, gehalten in der „Deutschen Gesellschaft 1914” am 20. Dezember 1915. Veröffentlicht mit Genehmigung des preussischen Kriegsministeriums; Berlin, C. FISCHER; 1916, 52 p.p., 60 Pf.

Deze voordracht geeft een blik in een der afdelingen van het Pruisische Ministerie van Oorlog.

Voor hen, die belangstellen in de oorlogseconomie, is dit boekje zeer de moeite waard. Het laat zich vlot lezen en is ook voor niet-vakmensen interessant. Schrijver beschrijft hierin, hoe de Centralen zich van het begin van den oorlog af schrap hebben gezet tegen den druk der blokkade der Entente. Direct na het begin van den oorlog werd eene afdeling aan het ministerie van oorlog opgericht onder leiding van den schrijver, die zorg te dragen had, dat het eind van den oorlog onafhankelijk van de blokkade was. Voor de grondstoffen, waar gebrek aan was, werden andere gezocht en gevonden. Voor stoffen, die nog niet werden bereid in Duitschland, werden fabrieken opgericht, zooals b.v. voor salpeter. Alles werd den oorlog dienstbaar gemaakt en met enorme energie door de Centralen aan-

¹⁾ Chem. Weekbl. 9, 694 (1912).

gepakt. Aan het slot betoogt schrijver, dat vele „Ersatzstoffen” na den oorlog gehandhaafd zullen blijven; evenwel lijkt mij dat een utopie; waar nu b.v. een zeldzaam metaal vervangen wordt door een ander, zal dat na den oorlog niet meer geaccepteerd worden, daar dan de hoogste eischen weer aan alle artikelen gesteld zullen worden.

In het aanhangsel zijn nog vijf brieven van waardeering van de diverse militaire autoriteiten aan het adres van den schrijver voor zijn belangrijke praestaties opgenomen. W. A.

Dr. Ing. A. SANDER, Die Gasindustrie. Fortschritte der Gaserzeugung und der Gasverwendung im 20. Jahrhundert. FRANCKH'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1914, 57 blz., z. pr.

Er zijn twee factoren, die veel hebben bijgedragen tot de snelle ontwikkeling der gastechniek, n.l. de gemeente-exploitatie der gasfabrieken en de opkomst der electriciteit.

Bij de exploitatie van een bedrijf door de gemeente is elke concurrentie uitgesloten. En aangezien het juist de vrees voor concurrentie is, die particuliere bedrijven ertoe brengt de inrichting van hun fabricatie zoo angstvallig geheim te houden, hebben de gemeente-gasfabrieken steeds hunne nieuwe vindingen openbaar kunnen maken. Deze publiciteit heeft geleid tot onderlinge samenwerking om de bereikte rendementen te verbeteren. De opkomst der electriciteit is de oorzaak geweest, dat men er steeds naar gestreefd heeft de wijze van toepassing van het gas meer economisch te maken.

In het bovengenoemde werkje zijn samengevat de resultaten, die heden ten dage bereikt zijn.

De schrijver deelt in zijn voorrede mede, dat het geschreven is voor vakmensen en leeken. Voor de eersten zijn de nieuwigheden interessant, voor de laatsten de hiertusschendoor behandelde gang van de gasfabricatie.

Het eerste hoofdstuk bevat een korte geschiedenis der gastechniek. Het is jammer, dat de schrijver hier begint met een onvolledigheid, die vooral ons Nederlanders onaangenaam aandoet. Hij noemt als pionier op het gebied der gastechniek MURDOCH, 1792, terwijl men toch mag veronderstellen, dat heden ten dage de voorrang van MINCKELAERS vaststaat.

JOHANNES PETRUS MINCKELERS, professor te Leuven, is immers de eerste geweest, die reeds in 1783 op het idee gekomen is gas voor verlichting en technische doeleinden te bezigen.¹⁾ MINCKELERS' verdiensten voor de gastechniek zijn zoo veelzijdig, dat de Nederlandsche gastechnici hem hebben vereeuwigd in een standbeeld te Maastricht. Volledigheidshalve moet worden medegedeeld, dat de schrijver M. wel noemt als eerste, die luchtballons met gas heeft gevuld (blz. 51).

Vervolgens worden behandeld: kolentransport, kolenberging en de verschillende soorten ovens. Een aardig idee van de groote capaciteit en

1) Vergelijk ook JORISSEN, Chem. Weekbl. 1912, 420, 548; Het Gas 1912, 5.

minimum bediening der moderne kamerovens geeft een afbeelding, waarop verschillende oventypen zijn afgebeeld, met eronder het aantal werklieden, dat voor een gelijke lading benodigd is.

Hierna worden de toestellen voor de zuivering van het gas beschreven. Dit hoofdstuk is eenigszins onvolledig, omdat alleen van de main en van de Pelouze doorsnootekeningen zijn gegeven. M.i. had dit ook bij de overige toestellen gedaan moeten worden.

De tweede afdeling geeft een overzicht van de toestellen voor het verbruik van gas, als lampen, waaronder persgas, comforen, geysers en gasmotoren.

Aan het slot is een statistisch overzicht gegeven van de gasproductie en het gasverbruik in Duitschland.

Kortom het boekje vormt een lezenswaardig geheel, dat ik ieder kan aanbevelen.

G. d. C.

Directie van den arbeid (No. 21a): Onderzoekingen naar het oudbakken worden van brood en de middelen om dit te voorkomen, door Dr. J. R. KATZ. Deel I: Het versch houden van brood. Uitgegeven voor rekening van het Departement van landbouw, nijverheid en handel; 's-Gravenhage, Gebr. J. & H. VAN LANGENHUYSEN, 1917, 107 blz., f 0.60.

Het oudbakken worden van het brood in verband met het vraagstuk van den nachtarbeid der bakkers, door Dr. J. R. KATZ, arts. Academisch proefschrift, Amsterdam, 1917, 111 + 188 blz.

De onderzoekingen van Dr. J. R. KATZ, op het gebied van het oudbakken worden van brood en van de middelen om dit tegen te gaan, zijn gedeeltelijk reeds aan de lezers van het Chem. Weekbl. bekend geworden door de publicaties in dat tijdschrift (1912, 531-543, 1023-1057; 1913, 488-495).

In bovenstaande uitgaven treft men nu alle gegevens aan, die tot nu toe verkregen zijn en die den uitspraak wettigen, die in „stelling” 1. is uitgedrukt: „Het is mogelijk, 's morgens versch brood te leveren aan het publiek zonder dat de bakkers daarvoor nachtarbeid behoeven te verrichten.”

Het eerste gedeelte der dissertatie is reeds verschenen als bovengenoemde uitgave No. 21a van de directie van den arbeid; te verwachten is, dat ook het tweede gedeelte binnenkortals zoodanig in den handel zal zijn. De lage prijs van deel I doet vermoeden, dat ook de prijs van deel II geen beletsel zal zijn, om dit belangrijke werk in handen van alle belangstellenden te doen komen.

W. P. J.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de geneeskunde, op proefschrift „Het oudbakken worden van het brood in verband met het vraagstuk van den nachtarbeid der bakkers”, de Heer J. R. KATZ, doctor in de scheikunde en arts, geboren te Amsterdam.

Te Leeuwarden is benoemd tot leerares in de natuur- en scheikunde aan de H. B. S. van meisjes en tot leerares in de natuurkunde aan het gymnasium Mejuffrouw O. B. VAN DER WEIDE, scheik. ing., thans tijdelijk leerares.

Te Amsterdam zijn bevorderd tot apotheker Mejuffrouw S. A. TH. KNIPSCHEER, geboren te Wormerveer en de Heeren W. SWARTS, geboren te Leeuwarden en M. HUYSMAN, geboren te Amsterdam.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het propaedeut. examen voor scheikundig-ingenieur de Heeren D. A. THOLEN en G. O. VAN DAM.

De directeur-generaal van den landbouw maakt bekend, dat, met ingang van 1 Juli 1917, als voorzitter van het college van directeurs der Rijks-landbouwproefstations is opgetreden Dr. D. KNUTTEL, te Maastricht. Als secretaris blijft optreden Dr. B. R. DE BRUYN, te Wageningen.

Bij Kon. besl. van 28 Juni is, met ingang van 16 Juli, aan Mejuffrouw J. SMIT, op haar verzoek, eervol ontslag verleend als bacterioloog aan het Centraal Laboratorium ten behoeve van het Staatstoezicht op de volksgezondheid te Utrecht.

Aan de R. H. B. S. met 5 j. c. te Coevorden zal voor den volgenden cursus te benoemen zijn een leeraar in de scheikunde en natuurlijke historie. Aantal lesuren vermoedelijk resp. 10 en 14, plus 3 laboratoriumuren.

Aan de R. H. B. S. met 5 j. c. te Gouda wordt met September e. k. gevraagd een leeraar in de scheikunde. Aantal lesuren 20 plus 3 laboratoriumuren. Waarschijnlijk zal de te benoemen leeraar tevens belast worden met het onderwijs in de scheikunde aan het gymnasium. Aanmelding dient te geschieden vóór 16 Juli bij den inspecteur van het middelbaar onderwijs, Dr. G. H. COOPS, te 's-Gravenhage, met overlegging van de gebruikelijke stukken.

Burgemeester en Wethouders van 's-Gravenhage roepen gegadigden op naar de betrekking van assistent bij den gemeentelijken keuringsdienst op eene jaarwedde van f 1400.— tot f 1800.—. De benoeming geschiedt voorloopig voor één jaar. In aanmerking komen uitsluitend sollicitanten in 'het bezit van een diploma van doctor in de chemie of pharmacie, van apotheker of van scheikundig ingenieur. Sollicitanten naar deze betrekking worden uitgenoodigd hunne stukken op zegel in te zenden aan Burgemeester en Wethouders van 's-Gravenhage voor 15 Juli a. s. Hij, die voor eene benoeming in aanmerking komt, moet zich aan een geneeskundig onderzoek onderwerpen. Nadere inlichtingen verstrekt de Directeur (adres: Prinsengracht 44, spreekuur: Dinsdag en Donderdag van 11—12 uur).

Op Vrijdag 20 Juli te 2 uur wordt een aantal boeken op het gebied der chemie verkocht door de firma S. GOUDA QUINT te Arnhem, Bakkerstraat 17.

Door de Koninkl. Haardenfabriek E. M. JAARSMa te Hilversum zijn uitgegeven „Eenige wenken betreffende het stoken gedurende den heerschenden kolennood”, die op aanvraag, onder bijvoeging van een postzegel van f 0.05, bij haar verkrijgbaar zijn.

Nederlandsche monsterkamer te San-Francisco. Onder den naam „Commercial Museum of the Netherlands” is te San-Francisco eene Monsterkamer geopend van Nederlandsche Nijverheidsproducten. Dit is de voortzetting van den arbeid gedurende de Panama-Pacific-International Exhibition 1915 reeds verricht door het Handelsinformatiebureau van de Nederlandsche afdeling op deze tentoonstelling. Een vertegenwoordiger is aangesteld en heeft een aanvang gemaakt met een grondig onderzoek, welke producten ter West-kust van de Vereenigde Staten met succes kunnen worden ingevoerd. Dit onderzoek geschiedt in nauwe samenwerking met den Consul-Generaal en de Nederlandsche Kamer van Koophandel te San-Francisco.

Nederlandsche fabrikanten, welke thans monsterverzamelingen wenschen uit te zenden, of dit wenschen voor te bereiden om hiertoe later over te gaan, worden uitgenoodigd zich te wenden tot de Nederlandsche Vereeniging voor Tentoonstellingsbelangen, Lange Voorhout 45, Den Haag, tel. H 1742. De Vereeniging heeft den Heer J. W. W. Mac DONALD, die vele jaren te San-Francisco in den importhandel werkzaam was en gedurende den oorlog hier te lande vertoeft, bereid gevonden, haar bij voorkomende gelegenheid van advies te dienen over afzetmogelijkheden enz. op de West-kust der V. S.

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):

agar-agar †
 aluminiumsilikaat †
 aluminiumsulfaat †
 anilineolie †
 azijnzuur †
 bariumchloride †
 boterzuur †
 bijtende soda †
 cafeïne (en zouten daarvan) Ned.
 fabr. †
 calciumglycerophosphaat †
 calciumphosphaat †
 chloor (vloeib., in stalen cylinders) †
 chloorcalcium †
 fluorwaterstofzuur
 glauberzout (grof of in naaldvorm) †
 grafiet (prima gewalst) †
 houtskool †
 kobaltnitrat (nikkelvrij) †

loodacetaat †
 manganosulfaat †
 natriumglycerinophosphaat †
 natriumphosphaat †
 papaverolie †
 phenolphtaleïne †
 phosphor (gele) in stangen †
 phosphor (roode)
 platina, zie adv.
 puimsteen †
 pyrogalluszuur †
 rhodaanaluminium †
 sel de soude †
 tinzout
 trichlooraethyleen †
 xylol †
 zuiveringszout †
 zwavelbloem †

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

Te koop aangeboden:

aluin †	kaliumpermanganaat †
aluminiumpalmitaat †	koolzure kalk (zuiver wit) †
asbestine †	koperoxyde †
ammonia (vloei.) †	kopersulfaat †
asphaltlak †	kwik †
bariumsulfaat †	lithopone †
bitterzout †	lycopodium †
borax (gemalen en gekrist.) †	loodsulfaat †
bruinsteen †	machine-olie †
carborundum †	magnesiumchloride (gekr. en gesm.) †
caseïne †	natriumbisulfaat †
chemicaliën voor chemische, me- dische en technische doeleinden, zie adv.	natriumnitriet †
chloorgoud (in tuben) †	papaverzaad †
chloorkalk †	platina, zie adv.
creoline †	potasch †
cyaankalium †	salpeterzuur, zie adv.
cylinderolie †	saponiet †
dennennaaldenextract †	schellak (gebleekte) †
diatomeeënaarde (kieselguhr) †	schellak (oranje, poeder) †
gasroet †	sublimate †
geelbloedloogzout †	talcum †
gom-Senechal †	terpentijn (Amerik.) †
graphiet †	tinchloride †
hars †	zinkwit †
ijzeroxyde †	zoutzuur, zie adv.
kalisalpeter †	zwavelzuur voor melkonderzoek †
kaliumbichromaat †	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. KAMELINGH ONNES).

~~Zie~~ 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 te 's-Gravenhage over 1916.
Verslag Keuringsdienst van voedingsmiddelen te Rotterdam over het jaar 1916.
Bibliotheca Chemica, Teil I; Antiquariatskatalog No. 462 der Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig, Schossgasse 7/9.

Ingekomen verhandelingen.

A. VAN DER VEEN, Optische toepassing van den Baveno-tweeling.
H. R. KRUYT, Nieuwe onderzoekingen over kapillair-elektrische processen in verband met de kolloid-chemie.
L. HAMBURGER en W. KOOPMAN, Analyse van zeer geringe hoeveelheden gas.

Correspondentie.

I. te Z. Wend U tot de „Société d' exportation des éditions françaises”, 13 Rue de Tournon, Paris (6^e).

„T” te D. En de ziel des menschen groeit niet van het loon, maar van den arbeid, die het loon verdient (Multatuli).

T. te D. Het is stellig een groot belang, dat de Ned. Chem. Ver. een hoe langer hoe krachtiger organisatie wordt. Uw pogingen, om nieuwe leden te winnen, zullen zeer op prijs worden gesteld. Mogen velen Uw voorbeeld volgen!

Welke fabriek hier te lande bereidt vloeispaatzuur voor het etsen van glas?

Men vestigt er onze aandacht op, dat op de motorbrandstof „natalite” door den uitvinder R. Wood te Durban ook een Nederlandsch octrooi is aangevraagd (5671 Ned., kl. 23b, openbaar gemaakt 15 Maart 1916).

De conclusies luiden: 1. Werkwijze bestaande in de toepassing van een mengsel van 70 tot 30 gewichtsprocent alcohol met 30 tot 70 gewichtsprocent aether als brandstof in verbrandingsmotoren met gewonen benzinecarburator. 2. Werkwijze voor het voorkomen van het aantasten der kleppen en derg. bij toepassing der werkwijze volgens conclusie 1, daarin bestaande, dat aan het mengsel van aether en alcohol een weinig ammoniak wordt toegevoegd.

Deze conclusies geven echter alleen bescherming, voor zoover het mengsel in bedrijven zal worden gebruikt. Elke particulier mag het natuurlijk voor eigen gebruik bereiden en toepassen.

Advertenties zende men aan den uitgever van het Chem. Weekbl., den Heer D. B. CENTEN, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam, niet aan den Redacteur.

Ter bespreking zijn ontvangen:

E. ROTHÉ, Cours de physique; II: Thermodynamique, Paris, 1917, 328 pp.

H. GÜNTHER, Das Mikroskop und seine Nebenapparate; Stuttgart, 1917, 94 pp.

Leden der Nederl. Chem. Ver., die deze boeken eerstdaags wenschen te bespreken, gelieven zich spoedig te wenden tot den Redacteur. De boeken worden het eigendom van de besprekers.

Verbetering.

Op blz. 632, regel 2 v. o. staat: HENRY, lees: HERTY.