

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 3.

19 Januari 1918.

15^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Contributie 1918. — J. GILLIS, Recherches sur le pseudosystème sulfocyanure de méthyle, isosulfocyanure de méthyle et éther trimétylique de l'acide trithiocyanurique. — Boekaankondigingen. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Dr. A. J. C. DE WAAL, Octrooien. — Vraag en aanbod. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als leden:

J. F. STRAATMAN, van Diemenstraat 190, 's-Gravenhage.
M. W. HOOGENBOEZEM, techn. stud., Geer 8, Delft.
W. VAN RIJN VAN ALKEMADE, techn. stud., Oude Delft 56, Delft.

Candidaat-lid:

J. A. M. VAN LIEMPT, techn. stud., Laan van Overvest 46, Delft,
voorgedragen door Dr. A. KOREVAAR en N. H. SIEWERTSZ VAN REESEMA.

Adresveranderingen:

Dr. W. TOMBROCK, Hotel „Mutsaers”, Goirle.
Dr. F. C. STOOP, Vredenburg 17bis, Utrecht.
Dr. P. PH. PREIFFER, scheik. ing., p/a. Vereenigde Indische Bosch-Exploitatie-
Maatschappijen Semarang (Java), adviseur der Vereenigde Indische Bosch-
Exploitatie-Maatschappijen.

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

Contributie 1918.

De volgende drie postwissels zijn *zonder vermelding van naam en adres van afzender* door mij ontvangen:

Datum van afzending.	Plaats van afzending.	Ingeschreven onder No.
31 Dec. 1917.	Heemstede.	1245
31 „ 1917.	Den Haag (Balistraat).	3302
7 Jan. 1918.	Amsterdam.	2150

Dr. H. C. BIJL, *Penningmeester*.

RECHERCHES SUR LE PSEUDOSYSTÈME SULFOCYANURE DE MÉTHYLE, ISOSULFOCYANURE DE MÉTHYLE ET ÉTHER TRIMÉTYLIQUE DE L'ACIDE TRITHIOCYANURIQUE

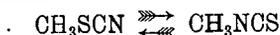
PAR

J. GILLIS.

Introduction. WALDEN¹⁾ découvrit en 1906 une soi-disant anomalie au sulfocyanure de méthyle. Il avait trouvé notamment que différents sels, dissous dans ce dissolvant, y produisent non une élévation du point d'ébullition mais *un abaissement*, fait remarquable qu'il ne fut pourtant pas en état d'élucider.

L'honneur d'avoir vu clair dans cette question revient tout entier à Mr. le Prof. SMIRTS qui, aidé de son préparateur Mr. VIXSEBOXSE, fit voir en 1913²⁾ que la conduite étrange du sulfocyanure de méthyle doit être mise sur le compte d'une isomérisation du dissolvant avec formation d'isosulfocyanure méthylique. Ce dernier composé, ayant un point d'ébullition inférieur à celui du sulfocyanure de méthyle, on comprend que la formation du premier aux dépens du second puisse donner lieu à un abaissement de la température d'ébullition.

Le sulfocyanure de méthyle, devenu dès lors pseudocomposant du système $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS}$, se transformerait donc en isosulfocyanure sous l'action des différents sels dissous (catalyseurs) et ce jusqu'à ce que l'équilibre



soit atteint.

Dès lors le problème prenait un aspect très intéressant. Comme le Prof. SMIRTS l'avait déjà mentionné dans la publication citée plus haut, il s'agirait d'abord d'établir l'allure du pseudosystème $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS}$ et de tâcher d'y situer ensuite l'emplacement de l'équilibre interne pour ce qui concerne les phases gazeuse, liquide et solide.

C'est de la première partie de ce programme que traiteront les pages suivantes, notamment de l'établissement du diagramme T, x du

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 297 (1906).

²⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 31 Mei 1913.

système pseudobinaire $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS}$. L'examen de la deuxième partie de ce programme nous apprend bientôt que le sujet était plus compliqué qu'il ne nous avait semblé au premier abord. C'est ainsi qu'il se produit toujours à côté de l'isomérisation du sulfocyanure de méthyle en isosulfocyanure CH_3NCS , une polymérisation en $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$. C'est pourquoi je ferai mention dans cette même communication des résultats auxquels aboutit l'étude des systèmes pseudobinaires $\text{CH}_3\text{SCN} + (\text{CH}_3\text{SCN})_3$ et $(\text{CH}_3\text{SCN})_3 + \text{CH}_3\text{NCS}$.

I. Les pseudocomposants.

1. Sulfocyanure de méthyle CH_3SCN . CAHOURS indiqua en 1847 la première méthode de préparation¹⁾ de ce composé. Il soumettait à la distillation une solution aqueuse concentrée de parties égales de KSCN et de $(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2\text{Ca}$. Cette méthode fut pendant de longues années la seule en usage. Elle n'était cependant pas sans inconvénients, dont le principal était l'ébullition très pénible du liquide, ce qui nécessitait, à cause des projections violentes, un ballon distillatoire de volume 10 fois plus grand que le volume du liquide.

C'est seulement en 1907, que WALDEN²⁾ publia une méthode de préparation vraiment pratique. On laisse réagir à froid le sulfate neutre de méthyle sur une solution concentrée de KSCN ou de NH_4SCN . Appliquée d'après la recette de l'auteur, elle fournit un fort bon rendement que l'on peut encore améliorer en prenant un léger excès de KSCN . Le sulfocyanure de méthyle obtenu ainsi est très pur, comme il résulte de la constance de son point d'ébullition et des courbes de refroidissement qui accusent un palier parfaitement horizontal. Tout le sulfocyanure de méthyle qui a servi au cours des recherches qui vont suivre, a été obtenu d'après cette excellente méthode de WALDEN. Il faut pourtant prendre diverses précautions si l'on veut obtenir un composé pur, complètement sec. Parmi les agents déshydratants il faut absolument rejeter P_2O_5 et CaCl_2 , car tous deux décomposent à la longue le sulfocyanure de méthyle, le premier avec formation de composés bruns-noirâtres, le second avec formation d'une substance solide jaune. Il ne reste donc qu'à employer p. ex. Na_2SO_4 anhydre ou bien CuSO_4 . On s'abstiendra en général de laisser pendant plus de quelques heures le sulfocyanure au contact de ces agents déshydratants, car ils finissent tous par donner lieu à des décompositions.

¹⁾ Lieb. Ann. 61, 95 (1847).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3215 (1907).

La meilleure manière pour obtenir CH_3SCN dans un état de pureté remarquable consiste à le soumettre à plusieurs distillations fractionnées dans le vide et ce jusqu'à ce que la portion principale accuse un palier de solidification parfaitement horizontal¹⁾.

J'ai eu soin également de ne préparer le sulfo cyanure de méthyle qu'à mesure des besoins, car il n'est pas facile de le conserver sans que ses propriétés ne se modifient. Le verre joue ici, je pense, un rôle catalytique. C'est ainsi que l'indice de réfraction de CH_3SCN s'élève presque toujours à la longue, et qu'un certain échantillon, conservé dans une fiole en verre d'Iena, abandonna sur la paroi un dépôt cristallin formé selon toute probabilité du trimère $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$.

HOFMANN qui entreprit une étude, systématique des réactions des sulfocyanures d'alkyle²⁾, parvint à établir leur structure et à démontrer que le groupe CH_3 est bien fixé au soufre. Plus récemment PALAZZO et SCELSI³⁾ sont arrivés à la même conclusion en faisant réagir le diazométhane sur l'acide sulfocyanique $(\text{KSCN} + \text{H}_2\text{SO}_4)$.

C'est encore HOFMANN qui constata la transformation vers $180-185^\circ$ du sulfo cyanure de méthyle en isosulfo cyanure⁴⁾ et à l'intervention d'un catalyseur (H_2SO_4 , HCl) en son trimère l'éther triméthylque de l'acide trithiocyanurique.⁵⁾

2. Isosulfo cyanure de méthyle CH_3NCS (sénévol ou essence de moutarde méthylique). Si l'on songe que le sulfo cyanure de méthyle est quatre fois moins cher que l'isosulfo cyanure, on comprendra aisément que l'on ait fait des tentatives en vue de préparer ce dernier composé aux dépens du premier. Cette méthode échoua cependant comme le signale BREMER,⁶⁾ surtout par suite du fait que CH_3SCH se polymérise et que le rendement en CH_3NCS s'en trouve par conséquent notablement réduit. Nous énumérerons ici différentes méthodes qui peuvent servir à la préparation de CH_3NCS ; d'abord celle de HOFMANN,⁷⁾ améliorée par PONZIO⁸⁾; puis

1) Voir aussi Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 156 (1903). WALDEN y dit que l'obtention de composés organiques purs est une des questions expérimentales les plus ardues pour le chimiste. Il ajoute que la constance du point d'ébullition ne peut être considérée comme un criterium suffisant pour juger de leur état de pureté. Pour ce qui me concerne j'ai toujours résolu la difficulté en déterminant pour tous mes produits une courbe de solidification.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1, 177 (1868).

3) Gaz. chim. ital. 38, 668 (1899).

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1350 (1876).

5) Ibid. 18, 2197 (1878).

6) Lieb. Ann. 378, 192 (1910).

7) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1, 172 (1868).

8) Gaz. chim. ital. 26, 324 (1893).

celle de DELEPINE¹⁾ qui donnerait des rendements doubles de celle de PONZIO et enfin celle de KALUZA²⁾ qui donne de bons rendements, mais est accompagnée malheureusement de produits accessoires difficiles à éliminer. J'ai préparé quelques grammes de sénévol méthylique par la méthode de DELEPINE mais l'odeur repoussante de la méthylamine qui rend sa préparation extrêmement désagréable, ainsi que le rendement final insuffisant m'ont fait renoncer à continuer dans cette voie. Je me suis servi alors d'un échantillon de sénévol déjà très pur de la maison KAHLBAUM. Il fut distillé encore une fois et possédait alors un point d'ébullition et de solidification d'une constance remarquable.

C'est HOFMANN qui parvint à élucider la structure des sénévols et qui put démontrer qu'ils renferment une liaison de l'alkyle à l'atome d'azote. On trouve quelques considérations théoriques au sujet de l'équilibre entre les sulfocyanures et les isosulfocyanures d'alkyle dans VAN 'T HOFF, Vorlesungen 2^e partie p. 77.

3. Ether triméthylrique de l'acide trithiocyanurique³⁾ $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$. HOFMANN signale⁴⁾ que si l'on chauffe le sulfocyanure de méthyle jusqu'à 160° en tube scellé, il ne se produit pas de changement appréciable, mais que, porté pendant deux heures à 180–185°, CH_3SCN se colore en jaune et produit après refroidissement un léger dépôt cristallin. Chauffé pendant 6 heures à cette dernière température, le liquide devient brun et se transforme à moitié en une masse cristalline brune. Si on dépasse 180–185°, on obtient après refroidissement une masse brune amorphe. Fait remarquable, si on se sert du sulfocyanure de méthyle tout à fait pur, on ne constate pas la moindre formation de trimère en opérant de la même manière que ci-dessus⁵⁾.

Mais il suffit alors d'ajouter une trace de H_2SO_4 ou de HCl pour qu'il se fasse une production abondante de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$.

J'ai préparé $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ d'après la méthode de HOFMANN en partant du sulfocyanure de méthyle sans avoir pris soin de le purifier. Je l'ai chauffé pendant 6 heures en tube scellé entre 180–185°.

1) Compt. rend. 144, 1125 (1907).

2) Monatsh. f. Chem. 33, 363.

3) Je tiens à faire remarquer que je n'ai trouvé dans la littérature aucune détermination de son poids moléculaire, ni par densité de vapeur, ni par cryoscopie. Cette formule est justifiée uniquement par analogie avec les éthers de l'acide cyanurique.

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1349 (1876).

5) Ibid. 13, 2197 (1873). $(\text{CH}_3\text{SCN}$ se transforme pourtant en grande partie en CH_3NCS).

La masse cristalline qui se sépare après refroidissement fut lavée à l'alcool puis à l'éther. Elle fut distillée ensuite dans le vide aussi complet que possible et fournit ainsi un produit nettement coloré en jaune. La distillat fut ensuite broyé finement dans un mortier en présence d'alcool qui dissout la plus grande partie du composé jaunâtre.

HOFMANN n'a pas poussé la purification plus loin sous prétexte que le produit obtenu avait déjà atteint un degré de pureté suffisant pour la plupart des applications. Comme je me proposais d'établir différentes courbes de fusion à l'aide de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$, je devais tâcher d'obtenir ce composé entièrement pur. Je me suis mis à la recherche alors d'un dissolvant approprié pour tenter la purification par cristallisation. J'ai pris d'abord l'acide acétique glacial déjà signalé par HOFMANN comme dissolvant de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$, mais les résultats ne furent pas favorables car les cristaux restaient colorés en jaune.

L'alcool en tube scellé vers 120° abandonné par refroidissement le trimère en longues aiguilles incolores, mais la méthode est trop fastidieuse pour traiter ainsi de grandes quantités de substance.

J'eus la bonne fortune alors de trouver le dissolvant désiré, notamment le benzol.

Le trimère y est très soluble à chaud, très peu à froid et il s'en sépare sous forme de cristaux presque incolores. Plusieurs recristallisations conduisent finalement à un produit pur. On peut aller plus vite en traitant une première fois par le benzol et le noir animal; dès la seconde recristallisation on obtient ainsi de petits cristaux incolores. Un procédé qui paraît bon également pour se débarrasser de l'impureté jaunâtre consiste à dissoudre le trimère dans HNO_3 concentré et à l'en reprécipiter ensuite par addition d'eau. L'acide nitrique attaque l'impureté mais ne réagit pas avec le trimère (le point de fusion ne se modifie pas sensiblement). On obtient après précipitation un produit à peu près blanc que l'on pourrait faire recristalliser une dernière fois dans le benzol. (Je ne me suis pourtant pas servi de cette dernière méthode; j'aurais dû vérifier d'abord si réellement la dissolution de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ dans HNO_3 est un phénomène physique et si elle ne s'accompagne pas d'un changement quelconque qui ne se trahit pas par le point de fusion. La purification par le benzol conduit d'ailleurs à de fort bons résultats, comme j'ai pu l'observer par l'allure de la courbe de solidification de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$.

II. Repérage du thermomètre à résistance électrique.

Depuis que les recherches de Mr. le Dr. DE LEEUW¹⁾ ont abouti à la construction d'un thermomètre à résistance électrique répondant absolument à tous les desiderata de la pratique, il échet tout naturel de recourir à ce précieux instrument pour établir la courbe de fusion du système $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS}$ aux basses températures.

On évite ainsi de devoir se servir des thermomètres ordinaires au toluol ou au pentane, dont les indications sont toujours aléatoires par le fait qu'il est impossible d'y amener une correction précise pour la colonne émergente.

Comme le thermomètre à résistance convient également pour les températures élevées, je l'ai gradué jusqu'aux températures de 218° . Voici les points de repère employés (B = pression atmosphérique en cm):

1 ^o .	Point d'ébullition de $\text{CO}_2 +$ alcool	$-78^\circ.34 + 0.2 (B - 76)$
2 ^o .	" de fusion du mercure	$-38^\circ.8$
3 ^o .	" " " de la glace	0°
4 ^o .	" " transformation ²⁾ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	$32^\circ.383$
5 ^o .	" " " ³⁾ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{aq} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{aq} + 2\text{H}_2\text{O}$	$58^\circ.089$
6 ^o .	" d'ébullition de l'eau	100°
7 ^o .	" " " l'aniline	$184^\circ.2 + 0.51 (B - 76)$
8 ^o .	" " " la naphthaline	$218 + 0.58 (B - 76)$

On mesure aisément la résistance du thermomètre en l'intercalant sur l'une des branches d'un pont de WHEATSTONE⁴⁾. Le petit tableau suivant fait voir comment varie la résistance du thermomètre avec la température.

Echelle ordinaire	Echelle absolue	Résistance
$-78^\circ.4$	$194^\circ.6$	42.7682 ohms
$-38^\circ.8$	$234^\circ.2$	52.7970
0°	$273^\circ.0$	62.4466
$32^\circ.38$	$305^\circ.38$	70.4508
$52^\circ.09$	$331^\circ.09$	76.7544
$99^\circ.86$	$372^\circ.86$	86.9168
$183^\circ.83$	$456^\circ.83$	106.8945
$217^\circ.55$	$490^\circ.55$	114.8366

¹⁾ Thèse pour le doctorat, Amsterdam (1910).

²⁾ RICHARDS et WELLS, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 313 (1908).

³⁾ RICHARDS et WELLS, Ibid, 43, 465 (1903).

⁴⁾ Pour détails de l'installation, voir Thèse pour le doctorat en chimie du Dr. DE LEEUW et Zeitschr. f. physik Chem. 77, 305 (1911).

On pourrait représenter graphiquement cette relation en portant les températures en ordonnée et les résistances en abscisse; seulement cette représentation n'offre pas la précision voulue. Mieux vaut construire la courbe des écarts entre la droite qui joint les deux points de repère extrêmes et la courbe réelle passant par ces deux points.

L'équation de cette droite peut se mettre, sous la forme $aR = T - b$ dans laquelle a et b représentent des nombres, R la résistance et T la température absolue. On peut en déduire la valeur de a pour les deux points extrêmes: $a (114.8366 - 42.7682) = 490.55 - 194.6$ d'où $a = 4.1$.

Dès lors nous pouvons calculer pour chacun des points de repère la valeur de terme de correction: $b = T - 4.1 R$.

Si nous portons ces différentes valeurs de b en ordonnée et R en abscisse, nous aurons, en joignant les points obtenus, la courbe représentative des écarts entre la fonction réelle et la fonction linéaire.

Au moyen de cette représentation graphique, nous sommes en état de trouver avec précision n'importe quelle température située entre $-78^{\circ}.4$ et $+217^{\circ}.5$ en appliquant la formule: $T = 4.1 R + b$.

III. Détermination du diagramme T, x du système pseudobinaire $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS}$.

Je décrirai d'abord la courbe de fusion puis la courbe d'ébullition (le tout sous la pression de 1 atm.).

1^o Courbe de solidification du système $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS}$.

a) *Appareil employé.* Un appareil ouvert ne pouvait convenir ici: D'abord aux basses températures explorées (jusque -80°), la vapeur d'eau de l'atmosphère se condense rapidement à la surface du mélange et sa présence constitue une cause d'erreurs.

En second lieu, même à sa température de fusion ($35^{\circ}.9$), l'essence de moutarde méthylique est déjà très volatile. Pour les mélanges riches en essence de moutarde il fallait donc rejeter l'emploi d'un appareil ouvert, voulait on éviter pendant l'expérience un changement de composition.

Pour ces deux motifs l'appareil prit alors la forme indiquée par la figure ci contre. Le tube A est à la fois pèse filtre et tube d'expérience. En tant que pèse-filtre, A sert à y faire le mélange de composition voulue: on y pèse successivement les quantités d'essence de moutarde et de sulfocyanure nécessaires. Pour s'en servir comme tube

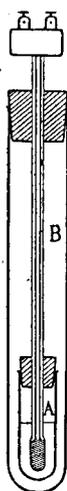


Fig. 1.

d'expérience, on substitue au bouchon rodé de A un bouchon en caoutchouc que traverse le thermomètre à résistance. On fixe ce dernier à l'aide d'un bouchon en liège dans un tube plus large B qui joue la rôle de manteau d'air et qui, entourant la tige du thermomètre sur la plus grande partie de sa longueur, en diminue considérablement la fragilité. De cette façon l'appareil peut être agité d'une pièce pour amener la cristallisation régulière du mélange et se prête fort bien à la mesure des points de fusion aux basses températures.

b) *Description de la méthode.* Les points de solidification du système essence de moutarde + sulfocyanure de méthyle furent déterminés à l'aide de courbes de refroidissement. L'appareil plongeait dans un vase de DEWAR à moitié rempli d'alcool et refroidi par l'introduction progressive de neige carbonique de façon à maintenir entre le mélange et le bain extérieur une différence de température aussi constante que possible (ordinairement 20°).

Le mélange se prenait-il p. ex. en cristaux, aussitôt le refroidissement du bain extérieur était arrêté, pour ne reprendre qu'au moment où une diminution de la résistance du thermomètre accusait la baisse de la température interne.

La position de l'image sur l'échelle fut annotée de $\frac{1}{2}$ en $\frac{1}{2}$ minute et représentée graphiquement en fonction du temps.

La courbe de refroidissement ainsi obtenue indique, par un changement de direction ou par un palier, l'emplacement du 1^e point de solidification et du point eutectique. Chaque mesure fut répétée jusqu'à obtenir pour 2 déterminations successives un écart correspondant à peine à quelques centièmes de degré.

Une petite difficulté fut causée par la grande tendance à la surfusion des 2 composants. Ordinairement, on supprime celle-ci par l'introduction d'un petit cristal du composant qui cristallise le 1^r. Mais comme dans notre cas l'appareil était complètement clos, ce procédé était inapplicable.

On peut cependant, -- et ce procédé réussit toujours -- provoquer la cristallisation sans que la surfusion dépasse quelques degrés, par un refroidissement local produit en amenant un instant le tube A en contact avec B. Dès que quelques cristaux apparaissent, on soulève le thermomètre ce qui ramène A dans sa position normale et on agite vivement tout l'appareil pour uniformiser la température du mélange. Ou bien, après avoir solidifié le mélange, on le laisse fondre prudemment de façon à ne conserver dans le liquide que quelques

grains de substance solide. Si on refroidit alors le mélange on peut voir à un moment donné augmenter notablement la quantité de cristaux en suspension dans le liquide.

Si on lit à ce moment la position de l'image sur l'échelle, on obtient une valeur très voisine de la valeur réelle du point de solidification. On peut aussi en appliquant le même procédé d'amorçage déduire la température de solidification d'un point d'inflexion dans la courbe de refroidissement.

La méthode est évidemment entachée d'une petite erreur due à ce qu'on détermine en réalité le point de solidification d'un mélange de composition différente de celle du mélange véritable. L'erreur dépend avant tout de la valeur de $\frac{dt}{dx}$, car s'il est resté dans le liquide une quantité dx de substance solide, le point trouvé sera trop faible d'une quantité dt : la faute est donc d'autant plus grande que la pente de la courbe est plus forte.

On obtient cependant pour les mélanges voisins de l'eutectique de meilleurs résultats par ce procédé d'amorçage qu'en laissant se produire une légère surfusion. Celle-ci ne saurait en effet être compensée pour de tels mélanges par la faible quantité de chaleur que mettent en liberté les quelques cristaux qui se forment. Aussi, suivant que l'on opère avec ou sans surfusion, les résultats obtenus peuvent différer entre eux de 0.5 voire même de 1 degré. Tous les points de solidification des mélanges voisins de l'eutectique ont été déterminés sans surfusion. Ils se rapprochent donc le plus de la réalité mais peuvent encore être entachés d'une légère erreur ¹⁾.

c) *Résultats.* La courbe de solidification du système
 $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS}$
 est représentée par la figure 2 et construite d'après les chiffres suivants:

1) Voir aussi pages 58 et 59.

No.	Pourcentage essence de moutarde.	1 ^r point de sol		2 ^e point de sol.	
		t ₁ .	T ₁ .	t ₂ .	T ₂ .
	0	53.58 ¹⁾	219.42	—	—
1	2.88	54.82	218.18	- 64.44	208.56
2	10.08	- 58.40	214.60	- 64.10	208.90
3	19.70	- 63.26	209.74	- 63.44	209.56
4	25.61	- 36.77	216.23	- 63.42	209.58
5	29.87	- 48.50	224.50	- 63.40	209.60
6	40.69	- 31.46	241.54	- 63.43	209.57.
7	52.30	- 15.23	257.77	- 63.60	209.40
8	61.51	- 3.60	269.40	- 63.69	209.31
9	82.39	+ 19.35	292.35	- 63.82	209.18
10	89.54	+ 26.10	299.10	- 63.95	209.05
11	95.17	+ 31.51	304.51	- 64.89	208.11
	100	+ 35.93 ²⁾	308.93	—	—

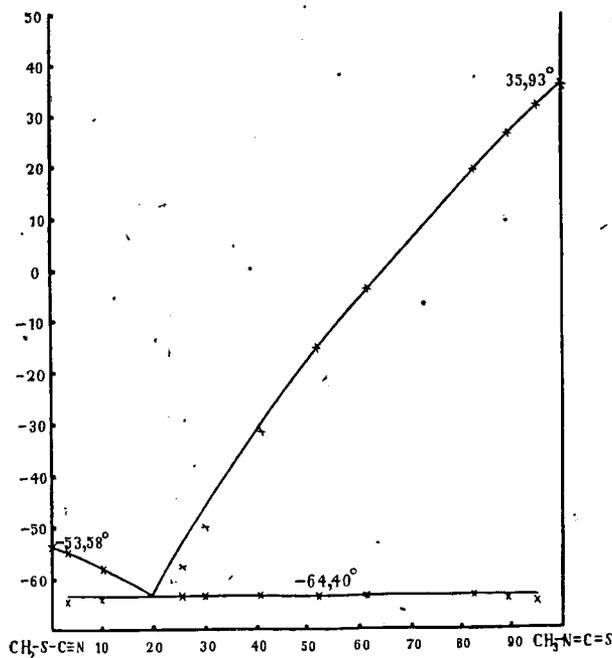


Fig. 2.

¹⁾ D'après WALDEN: -51° (Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 257 (thermomètre au pentane).

²⁾ D'après HOFMANN: 34° (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1, 172). D'après BERTHELOT, (Compt. rend, 130, 441 [1900]) et NASINI et SCALA (Gaz. chim. ital. 17, 70 (1887)).

La courbe est formée de 2 parties, l'une presque droite et l'autre concave par rapport à l'axe des x. Elles concourent au point eutectique situé à $63^{\circ}.4$ et formé de 20.2% d'isosulfocyanure de méthyle. Tous les points du diagramme T, x n'ont pas le même degré d'exactitude. En effet, pour les mélanges éloignés de l'eutectique, le 1^r pt de solidification, apparaît toujours nettement. Une légère surfusion précède ordinairement un palier suivi d'une forte pente comme l'indique p. ex. la courbe de refroidissement du mélange 11 (fig. 3).

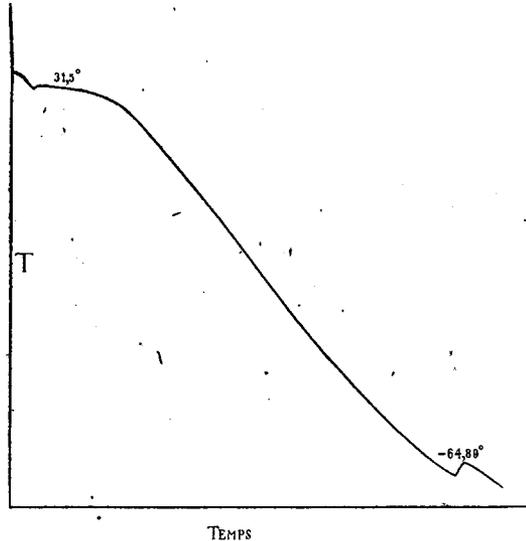


Fig. 3.

On voit par contre que l'eutectique y a un palier presque nul, ce qui est le cas d'ailleurs pour tous les mélanges voisins des composants purs. Ce mélange 11, très riche en sénévol, accuse un 2^e point de solidification qui, comparé au p. eutectique des mélanges 3, 4, 5, 6, a certainement une valeur trop faible de $1^{\circ}.5$. On constate du reste, en parcourant les Nos. de 7 à 11 du tableau, que la température eutectique baisse progressivement, conséquence du fait que l'eutectique cristallise en quantités de plus en plus minimes. On voit donc que, pour les mélanges riches au moins de 50% de moutarde, le 1^r pt. de solidification peut être considéré comme établi avec une précision croissante à mesure qu'on se rapproche du sénévol pur, tandis que le point eutectique mérite de moins en moins notre confiance.

Au voisinage du p. eutectique se produisent évidemment les phénomènes inverses: le 1^e p. de solidification est très net et le 1^r ne

s'accuse que par un léger point d'inflexion, comme le montre, p. ex. la figure 4 qui représente la courbe de refroidissement du mélange 5.

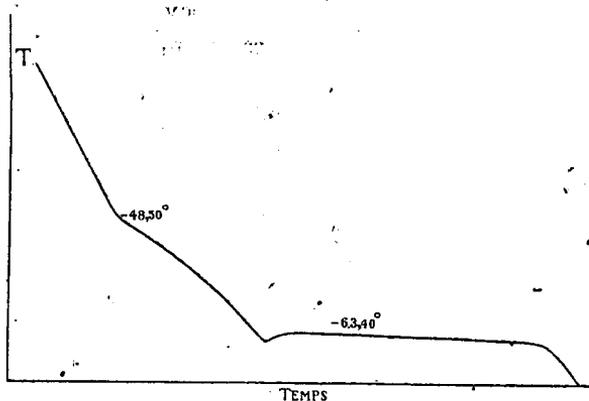


Fig. 4.

Il a été dit page 9 que, pour les mélanges voisins de l'eutectique, le 1^{er} point de solidification ne peut être déterminé sans erreur appréciable.

Et en effet si on considère le diagramme de solidification de la fig. 2, on peut voir qu'il est impossible de faire passer par les points de fusion des mélanges 4, 5, 6 une courbe allant rejoindre l'autre branche au point eutectique. Un fait analogue a été observé pour les courbes de fusion du système des 3 nitranilines ¹⁾. C'est pour corriger cette erreur, que la branche de droite dans la fig. 2 a été prolongée de façon à aboutir au point d'eutectique dont l'emplacement est indubitablement fixé par l'allure rectiligne de l'autre branche. Et pour ne pas être obligé de tracer au hasard cette ligne de correction, on peut se demander s'il ne serait pas possible de rectifier la position des points 4, 5, 6 à l'aide de la formule de VAN LAAR ²⁾ pour les courbes de fusion des systèmes à 2 composants, mais il fallait savoir alors si cette formule était applicable au système $\text{CH}_3\text{SCN} - \text{CH}_3\text{NCS}$.

En admettant que 1^o. la chaleur de dissolution différentielle ³⁾ est égale sur tout le trajet de la courbe à la chaleur de fusion au point de fusion, 2^o. que l'état moléculaire de chaque composant reste le même pour tous les mélanges, 3^o. que la substance dont on considère la courbe de fusion cristallise sans former de cristaux mixtes, VAN

LAAR a déduit la formule suivante $-\ln x = \frac{Q}{2T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)$, dans

1) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 26 Febr. 1910.

2) BAKHUIS-ROOZEBOOM, Equilibres hétérogènes, 2^e partie, page 274.

3) Ibid, 2^e partie, page 269.

laquelle x représente la composition du mélange considéré, Q la chaleur de fusion, T_0 la température absolue de fusion du composant pur et T la température absolue de fusion du mélange.

Il résulte de cette formule que, puisque Q et T_0 sont constants, $\ln x$ est une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$. Si donc la formule est applicable, il faut que cette considération se vérifie pour le système $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS}$. Si on porte en ordonnée et en abscisse les valeurs de $\ln x$ et de $\frac{1}{T}$ tirées du tableau suivant :

No. du mélange.	x .	$\log_{10} x$.	$\frac{1}{T} \times 10^3$.
	100	2	3.236 ⁹
11	95.17	1.9785	3.283 ⁹
10	89.54	1.9520	3.343 ⁸
9	82.39	1.9159	3.420 ⁵
8	61.52	1.7890	3.711 ⁹
7	52.30	1.7185	3.879 ⁹
6	40.69	1.6095	4.140 ¹
5	29.87	1.4752	4.454 ³
4	25.61	1.4084	4.624 ⁷

on obtient la droite de la figure 5.

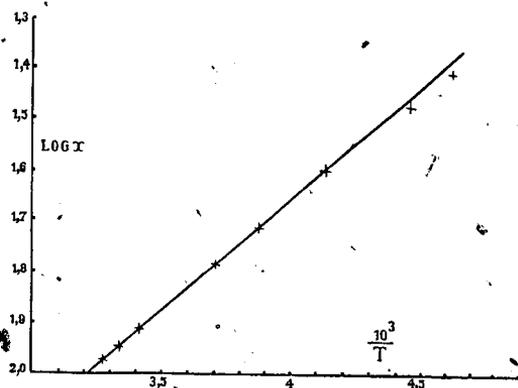


Fig. 5.

De 11 à 7 les points sont rigoureusement en ligne droite, ce qui vérifie la formule pour les mélanges allant jusque 50% au moins de sulfocyanure de méthyle. Les points de 6 à 4, précisément ceux pour

lesquels la valeur de T est entachée d'une erreur croissante, présentent un écart d'autant plus grand que le mélange est plus pauvre en sénévol. Il n'est par conséquent pas douteux que, sans l'erreur expérimentale, la formule aurait également trouvé son application pour les mélanges 4,5 et 6. Et en effet, si on tire de la droite prolongée de la fig. 5 les valeurs de $\frac{1}{T}$ qui devraient correspondre aux $\log. x$ de ces 3 mélanges, on trouve pour T des valeurs qui, portées sur le diagramme T, x , permettent à la courbe de solidification de rejoindre l'autre branche au p. eutectique. Il est donc établi par là 1°. que la formule de VAN LAAR s'applique à la courbe de fusion du système $\text{CH}_3\text{SCN}-\text{CH}_3\text{NCS}$. 2°. que nous sommes en droit de tracer la courbe par les nouveaux points déduits de cette formule.

d) *Chaleurs de fusion des 2 composants.*

Les chaleurs de fusion se déterminent aisément à l'aide de la formule de VAN LAAR $-\ln x = \frac{Q}{RT_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)$ qu'on peut aussi mettre sous la forme

$$\ln x = -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{Q}{RT} + \frac{Q}{RT_0}$$

Par différenciation, on obtient $\left(\frac{Q}{RT_0} \right.$ étant une constante)

$$\frac{d \ln x}{d \frac{1}{T}} = -\frac{Q}{R}$$

Cette expression permet de calculer Q dès que l'on connaît $\frac{d \ln x}{d \frac{1}{T}}$.

Mais cette dérivée est donnée par le coefficient linéaire de la droite qui relie entre elles les valeurs de $\ln x$ et de $\frac{1}{T}$. Or cette droite a déjà été construite (fig. 5 page 60) pour l'essence de moutarde avec la seule différence qu'il y s'agit de logarithmes de BRIGGS au lieu de $\log.$ naturels. En passant d'un système logarithmique à l'autre, on a :

$$\frac{d \ 2.303 \log_{10} x}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \ 2.303 \log_{10} x}{d \frac{1}{T}} = \frac{Q}{R}$$

d'où
$$\frac{d \log_{10} x}{d \frac{1}{T}} = \frac{-Q}{2.303 R} = \frac{-Q}{4.571}$$

La valeur de $\frac{d \log_{10} x}{d \frac{1}{T}}$ se déduit du graphique 5 comme tangente de l'angle que fait la droite avec l'axe des x.

On trouve ainsi $\frac{d \log_{10} x}{d \frac{1}{T}} = -444$ d'où $Q_{\text{essence de moutarde}} = -4.571$

$\times -444 = 2029.5$ calories.

Si, à l'aide des données suivantes, nous construisons la droite de la fig. 6

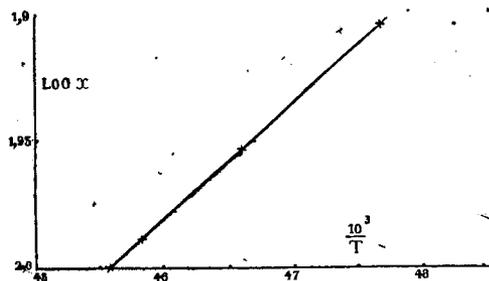


Fig. 6.

qui relie $\ln x$ et $\frac{1}{T}$ pour le sulfocyanure de méthyle

No. du mélange.	x.	$\log_{10} x$.	$\frac{1}{T}$.
	100	2	0.004556 ⁶
1	97.12	1.9873	0.004583 ⁰
2	89.92	1.9538	0.004659 ⁸
3	80.80	1.9047	0.004768 ⁶

nous trouvons pour $\frac{d \log_{10} x}{d \frac{1}{T}} = -450$.

On en déduit de même

$$Q_{\text{sulfocyanure de méthyle}} = -4.571 \times -450 = 2057 \text{ cal.}$$

Les chaleurs de fusion des 2 composants ont donc des valeurs très rapprochées l'une de l'autre, la chaleur de solidification du sulfocyanure de méthyle étant légèrement plus grande que celle de l'isosulfocyanure.

BERTHELOT qui a déterminé expérimentalement la chaleur de solidification de ce dernier corps a trouvé¹⁾ qu'elle vaut environs 2

¹⁾ Compt. rend. 130, 441 (1900).

grandes calories, résultat qui vient confirmer d'une manière très satisfaisante la valeur tirée de la courbe de fusion du système $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS}$.

20. Courbe d'ébullition du système $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS}$.

a) *Appareil employé.* On sait que lorsqu'on fait bouillir un mélange de deux ou de plusieurs composants, la composition de la vapeur diffère dans la majorité des cas de celle du liquide. Pour en mesurer le point d'ébullition, il faudra donc en premier lieu que le thermomètre plonge non dans la vapeur mais dans le liquide. Mais dans ces conditions, les mesures ne sont exactes que s'il ne se produit aucun retard à l'ébullition. Or, quelques essais ont montré que le sulfocyanure de méthyle présente très aisément une surchauffe atteignant quelquefois 6 degrés. Il fallait donc éviter à tout prix cet inconvénient pour obtenir des résultats valables.

L'essence de moutarde méthylique étant un produit de préparation difficile et par conséquent d'un prix très élevé, les mesures devaient pouvoir s'effectuer sur des quantités restreintes de substance (4 à 5 gr.). Un appareil qui réunissait ces conditions fut construit alors d'après les indications de Mr. le Prof. SMITS¹⁾. Il prit la forme indiquée par le schéma ci-contre. Le liquide est introduit en A et chauffé par le courant électrique. Un petit fil de manganine entoure à cet effet la petite évagination B qui est placée excentriquement. De cette manière il se produit une légère surchauffe locale provoquant la formation continue de vapeurs qui, par leur condensation partielle, maintiennent le liquide en ébullition. Le thermomètre (controlé) du type Anschütz, suspendu au

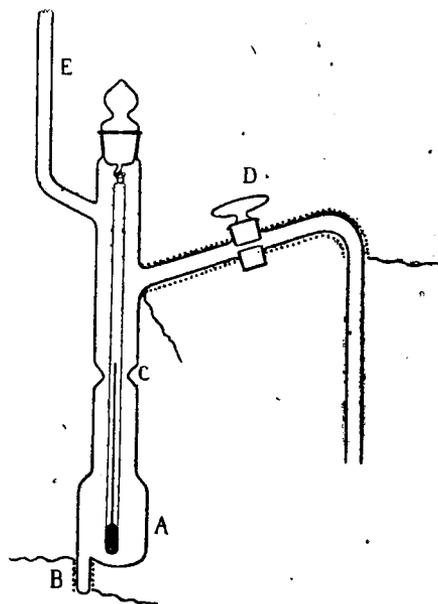


Fig. 7.

¹⁾ Cet appareil que j'ai été le premier à expérimenter il y a de cela un an, a été décrit depuis par Mr. BÜCHNER dans Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 31 Maart 1917.

bouchon rodé à l'émeri, est maintenu au centre du liquide au moyen des petites pointes de verre C. Dans cette position les bulles de vapeur venant du petit appendice B ne peuvent lècher le réservoir du thermomètre, ce qui pourrait entraîner des variations de température. Le liquide, brassé énergiquement par le dégagement tumultueux de la vapeur, accuse une température d'ébullition d'une constance remarquable.

La partie inférieure de l'appareil est entourée d'un cylindre en carton rempli d'ouate pour l'isoler calorifiquement et éviter que l'appareil ne soit sensible à l'agitation de l'air extérieur. Le réfrigérant ascendant E assure la condensation totale des vapeurs.

Le tube D recouvert de papier d'amiante et entouré jusque passé le coude d'un fil de manganine chauffé à l'électricité, peut servir à soutirer quelques gouttes de vapeur au mélange. Il est porté à une température plus élevée que la température de condensation, de la vapeur, ce qui permet de recueillir celle-ci sans qu'elle changè de composition.

L'appareil qui vient d'être décrit convient fort bien à la mesure des points d'ébullition: je m'en suis plus d'une fois servi pour des mesures de longue durée (19 à 24 heures) sans le moindre inconvénient de surchauffe¹⁾, ce qui n'est pas le cas, comme je m'en suis assuré, pour des appareils ordinaires du type BECKMANN²⁾ qui avaient été construits exprès.

b) *Courbe d'ébullition de la phase liquide.* Grâce à l'appareil précédent cette détermination fut des plus aisées. Il suffit d'y introduire successivement les composants purs et les mélanges préparés à l'avance et de déterminer leur point d'ébullition. J'ai pu examiner ainsi en une journée cinq mélanges et les deux composants purs.

La pression barométrique n'avait pas subi de changements appréciables pendant ce laps de temps, ce qui fait que les résultats obtenus sont comparables entre eux. Voici les points d'ébullition trouvés sous la pression de 756 mm. (corr.):

1) Les substances que j'ai examinées ici étaient favorables sous ce rapport. D'autres liquides (p. ex. l'eau) entrent en surchauffe à la longue.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 246 (1896).

% d'isosulfocyanure de méthyle.	Point d'ébullition.
0	130° 50
10.03	128° 8 ^b
29.87	125° 9 ⁰
52.30	123° 0 ⁰
61.51	121° 7 ^b
82.39	119° 4 ⁰
100	117° 5 ^b 1)

Voici les points d'ébullition qu'on trouve dans la littérature:

PIERRE ²⁾ 132° 0 sous 757.2 mm.

NASINI et SCALA ³⁾: 129° 6 sous 749.3 mm.

BERTHELOT ⁴⁾: 130° sous 770 mm.

WALDEN ⁵⁾: 130° 5 sous 757 mm.

La valeur de WALDEN, qui correspond entièrement à celle que j'ai

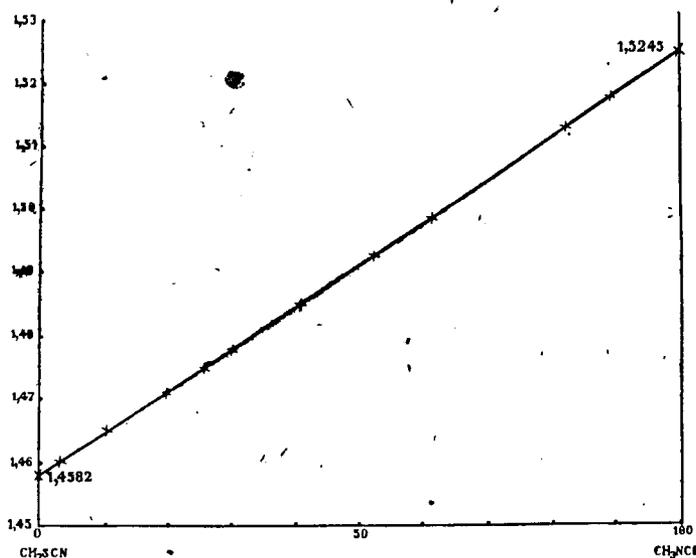


Fig. 8.

1) Pour l'isosulfocyanure de méthyle on trouve uniquement la donnée suivante: NASINI et SCALA: 119° sous 758.8 mm. (Gaz. chim. ital. 17, 70). Cette valeur dépassant de 1° 5 celle que j'ai trouvée à l'aide d'un échantillon d'une pureté rare, prouve que le produit décrit par eux n'était pas tout à fait pur. Cette affirmation est corroborée par le fait que le point de fusion qu'ils signalent (35) est trop faible de 0° 9 environ.

²⁾ Jahresber. 1851, 51.

³⁾ Gaz. chim. ital. 17, 70 (1887).

⁴⁾ Compt. rend. 130, 441.

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 156 (1903).

trouvée ici, devra seule être considérée comme étant exacte. J'ai eu l'occasion de déterminer le point d'ébullition du sulfocyanure sous d'autres pressions. J'ai trouvé ainsi: $131^{\circ}.45$ sous 777.3 ;

$131^{\circ}.45$ sous 777.3 ; $131^{\circ}.25$ sous 771.7 ; $130^{\circ}.95$ sous 765.3 ;

$130^{\circ}.7$ sous 762.2 ; $130^{\circ}.50$ sous 758.4 ; $130^{\circ}.35$ sous 754.2 mm.

Les différents points (tableau du p. 65) ont été réunis dans le diagramme T, x de la fig. 9. Ils sont situés sur une courbe sans maximum ni minimum, ce qui fait que, théoriquement du moins, il doit être possible de séparer en ses composants par distillation fractionnée un mélange de CH_3SCN et de CH_3NCS . Pratiquement la chose ne sera pourtant pas facile, si l'on songe au faible écart (13°) entre les points d'ébullition des composants purs.

c) *Détermination de la composition de la phase vapeur qui coexiste avec la phase liquide à la température d'ébullition.* La méthode suivie est également fort simple: il s'agit de recueillir pour chaque mélange une très petite quantité de la vapeur qui distille en premier lieu et d'analyser celle-ci par un moyen approprié. Le tube D de l'appareil décrit ci-dessus permet aisément d'obtenir quelques gouttes de vapeur qui viennent se condenser au delà du coude. Mais avant cela la vapeur doit traverser le tube D qui est porté par le courant électrique à une température voisine de 135° . On évite ainsi que la composition de la vapeur ne se modifie par condensation partielle.

Si nous disposions donc d'un moyen simple suffisamment précis pour analyser de petites quantités (une à deux gouttes) d'un mélange de CH_3SNC et de CH_3NCS , nous serions en état d'établir la courbe d'ébullition de la phase vapeur.

La mesure de l'indice de réfraction fournit une solution facile au problème que nous nous étions posé. En effet les indices de réfraction de CH_3SCN et CH_3NCS ont des valeurs nettement différentes comme le montrent des mesures effectuées par NASINI et SCALA ¹⁾. D'après ces auteurs l'indice de réfraction du sulfocyanure de méthyle serait à $20^{\circ}.8$ pour la raie D: 1.46801 et à $37^{\circ}.2$ pour l'isosulfocyanure de méthyle: 1.52575 . Ces chiffres faisaient entrevoir clairement la possibilité d'établir une courbe donnant les indices de réfraction en fonction de la composition de différents mélanges de CH_3SCN et CH_3NCS , courbe qui pourrait servir à son tour de moyen analytique.

Je me suis servi alors d'un réfractomètre du modèle ABBE qui n'exige, comme on sait, qu'une seule goutte de liquide. Toutes les

¹⁾ Gaz. chim. ital. 17, 70 (1887).

mesures ont été faites à 40°, température à laquelle tous les mélanges de CH_3SCN et CH_3NCS sont liquides. Un courant d'eau rapide venant directement d'un thermostat assurait la constance de la température.

Voici le tableau des résultats obtenus¹⁾ (température 40°):

% d'isosulfocyanure de méthyle.	Réfraction.	% d'isosulfocyanure de méthyle.	Réfraction.
0	1.4582	40.69	1.4852
2.88	1.4602	52.30	1.4927
10.08	1.4650	61.52	1.4988
19.70	1.4706	82.39	1.5129
25.61	1.4751	89.54	1.5174
29.87	1.4780	100	1.5245

Si nous portons les réfractions en ordonnée et la composition des mélanges en abscisse, nous obtenons le diagramme ci-dessous, qui montre que dans ce cas la réfraction peut être considérée comme une fonction linéaire de la composition.

Une fois en possession de ce diagramme, rien n'était plus simple que de déterminer la composition des premières gouttes de vapeur provenant des divers mélanges.

Je fais suivre un aperçu des résultats:

% d'isosulfocyanure de méthyle.	Réfractions de la vapeur n_D à 40°.	Composition de la vapeur.
10.08	1.4697	17.8 % d'isosulfocyanure.
29.87	1.4885	46.4 " "
52.30	1.5029	67.2 " "
61.51	1.5085	75.8 " "
82.59	1.5172	89.5 " "

Si nous portons ces chiffres dans le diagramme T, x qui contient déjà la courbe d'ébullition de la phase liquide, nous obtenons la fig. 9 ci-dessous:

1) L'indice de réfraction diminue à mesure que la température s'élève: Pour CH_3SCN c'est très net, puisqu'on passe de 1.4680 (NASINI) à 23°.8 à 1.4669 (WALDEN) à 25° et à 1.4582 à 40°. Pour CH_3NCS il est de même: de 1.5258 (NASINI) à 37°, on passe à 1.5245 à 40° et à 1.5230 à 42°.

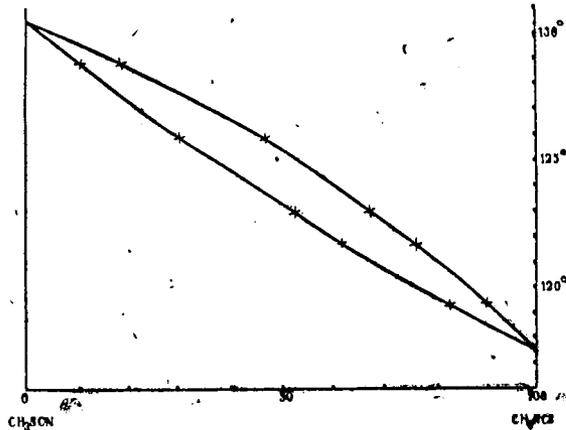


Fig. 9.

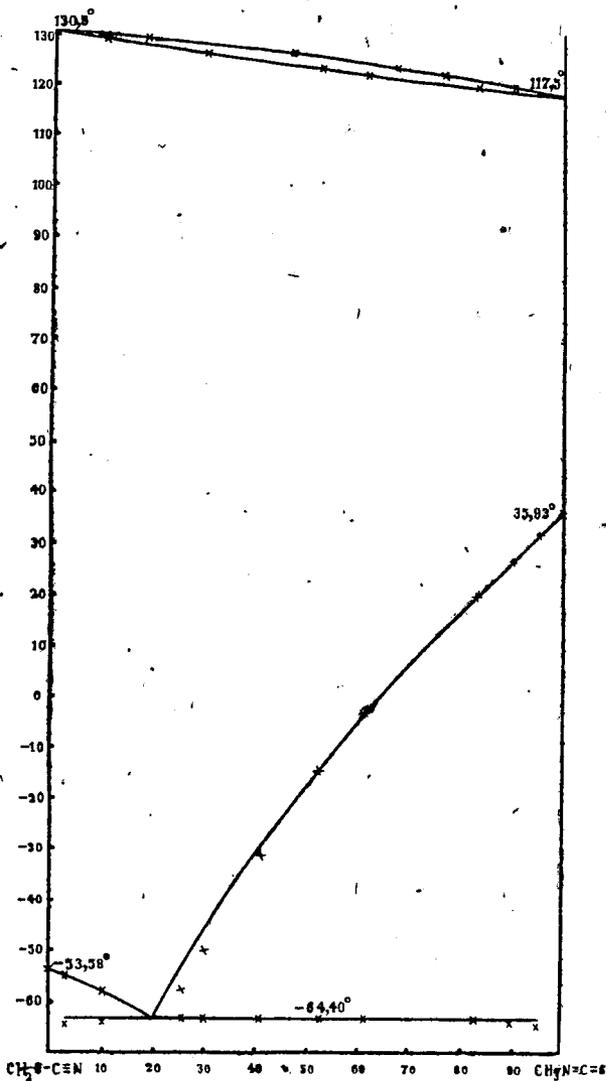


Fig. 10.

L'aspect de la courbe obtenue est normal, elle fait voir que la composition de la vapeur ne diffère en aucun cas de plus de 15 % de celle de la phase liquide coexistante.

Nous pouvons réunir à présent dans le même diagramme, T, x toutes les données qui précèdent; nous obtenons ainsi, à l'échelle, une représentation complète de la fig. pseudobinaire du système CH_3SCN et CH_3NCS .

III. Détermination du diagramme T, x du système pseudobinaire sulfocyanure de méthyle + éther triméthylque de l'acide trithiocyanurique (CH_3SCN + $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$).

Voici les données qui ont servi à tracer la courbe de fusion du pseudosystème CH_3SCN + $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ représentée par la fig. 11 (% en molécules).

No.	% (CH_3SCN) ₃ (en poids).	% (CH_3SCN) ₃ (en molec.).	Points de la courbe S(CH_3SCN) ₃ + L.	Temp. de l'équilibre S CH_3SCN + S(CH_3SCN) ₃ + L.
1	0	0	- 53°58	
2	0.58	0.19	environ + 35°	
3	21.23	8.24	+ 113°88	- 53°58
4	59.44	32.89	+ 149°6	
5	82.77	61.56	+ 170°0	
6	100.00	100.00	+ 188°51	

Le point de solidification du trimère $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ pur fut établi à l'aide du thermomètre à résistance dans un tube à manteau d'air et sous la pression atmosphérique. La courbe de solidification était très régulière: une légère surfusion de 1° suivie d'un palier parfaitement horizontal et située à 182°51.

HOFMANN qui avait déjà établi le point de fusion d'un produit légèrement coloré en jaune, avait trouvé 188° à l'aide d'un thermomètre ordinaire, ce qui prouve (s'il est permis toutefois de comparer ces 2 déterminations) que l'impureté jaunâtre modifie fort peu le point de fusion.

Le point 4 et 5 du diagramme T, x ne furent pas tirés d'une courbe de solidification, comme il a été fait pour le système CH_3SCN + CH_3NCS ; mais ils représentent la température à laquelle on voit disparaître les derniers cristaux des mélanges considérés. Voici comment on opère:

On introduit un poids connu de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ et une certaine quantité de CH_3SCN dans un petit tube en verre épais que l'on évacue à la pompe de GAEBDE et que l'on scelle au chalumeau. On pèse ensuite pour connaître le poids de sulfocyanure de méthyle introduit. On

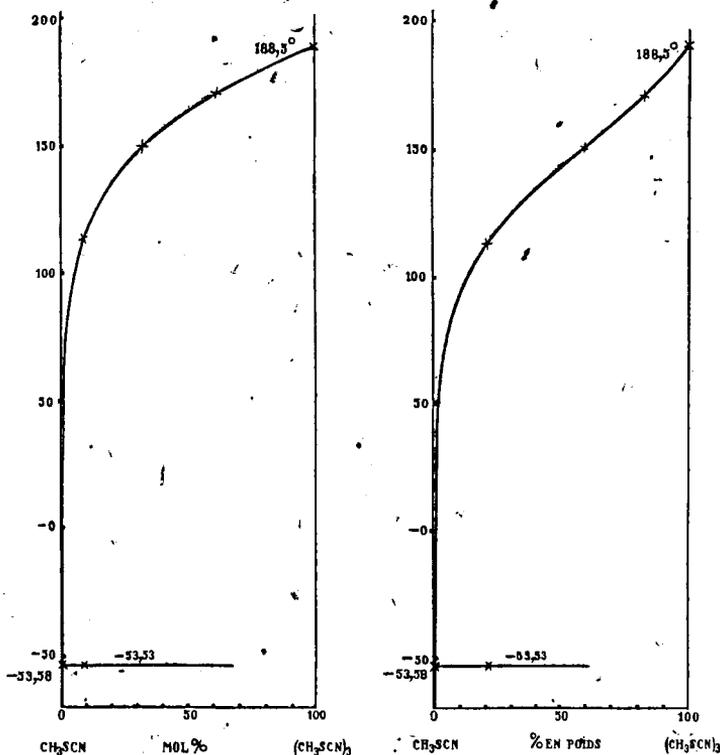


Fig. 11.

dispose d'autre part d'un bain de paraffine monté à la manière d'un thermostat et muni d'un agitateur mécanique qui brasse énergiquement le liquide et maintient partout la même température. On règle la flamme de façon à élever cette dernière très lentement. Une puissante lampe électrique éclaire le tout par transparence. Si on suspend le petit tube scellé dans ce bain et si on lui donne un léger mouvement de va et vient il est extrêmement aisé d'observer la température de dissolution du dernier cristal de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$.

Il était un peu plus simple de déterminer la température du bain de paraffine à l'aide d'un thermomètre ordinaire; c'est pourquoi les valeurs des No. 4 et 5 sont évaluées seulement en dixièmes de degré (thermomètre contrôlé).

Les données du mélange No. 3 ont été obtenues en opérant de la même manière que pour les mélanges de sulfocyanure et d'isocyanure de méthyle.

Ce qui frappe immédiatement, c'est que le système $\text{CH}_3\text{SCN} + (\text{CH}_3\text{SCN})_3$ n'a pas de point eutectique. La température de l'équilibre $\text{S}_{\text{CH}_3\text{SCN}} + \text{S}_{(\text{CH}_3\text{SCN})_3} + \text{L}$ est située plus haut que le point de fusion de CH_3SCN . La différence est faible ($0^{\circ}.05$) mais très nette. Pour bien l'observer on commence par déterminer le point de solidification de CH_3SCN pur, puis on y ajoute quelques cristaux de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ et on répète la détermination en se plaçant dans des conditions identiques même surfusion, même température du bain extérieur, etc. On retrouve chaque fois à peu près la même différence de $0^{\circ}.05$.

Cette absence de point eutectique a comme on sait de grandes chances de se retrouver chaque fois que l'on étudie un système de deux composants dont l'un est le polymère de l'autre. Des cas semblables, mais plus prononcés, ont été établis par le Dr. DE LEEUW ¹⁾ pour le système de l'aldéhyde acétique et de ses polymères la paracétal et la métaldéhyde.

Dans le cas qui nous occupe la faible différence de $0^{\circ}.05$ fait déjà pressentir l'allure fortement unilatérale du diagramme T, x. En effet, la courbe de fusion est déjà très rapprochée de l'axe vertical au voisinage de 15° . Le mélange 2, qui avait été préparé pour pouvoir déterminer l'indice de réfraction d'un mélange de CH_3SCN et de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ ²⁾ était encore saturé par rapport à $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ à la température ordinaire; il ne devint homogène qu'au voisinage de 35° .

Le type de la courbe de fusion trouvé ici (sans point eutectique) ne s'explique que par la présence de cristaux mixtes de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3 + \text{CH}_3\text{SCN}$. Il serait intéressant de pouvoir en prouver l'existence expérimentalement, mais jusqu'à présent je n'ai pas eu le temps de m'occuper de cette recherche.

Une indication indirecte de leur présence est donnée pourtant par la remarque suivante. La formule de VAN LAAR pour les courbes de fusion $-\ln x = \left(\frac{Q}{2T_0} \frac{T}{T_0} - 1 \right)$ n'est applicable, avons nous dit, que pour le cas où les 3 suppositions signalées à la page 59 se trouvent réalisées simultanément. Voyons comment se comporte à cet égard le système qui nous occupe.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 77, 269 (1911).

²⁾ L'indice de réfraction de ce mélange est de 1.4593 à 40°

Portons $\ln x$ en ordonnée et $\frac{1}{T}$ en abscisse en nous servant des chiffres du tableau suivant:

x.	log. x.	T.	$\frac{10^3}{T}$.
100	2	461.5	2166 ^s
61.56	1.7893	443.0	2257 ^s
32.89	1.5171	422.0	2366 ^s
8.24	0.9159	386.8	2584 ^s

Nous obtenons alors la fig. 12

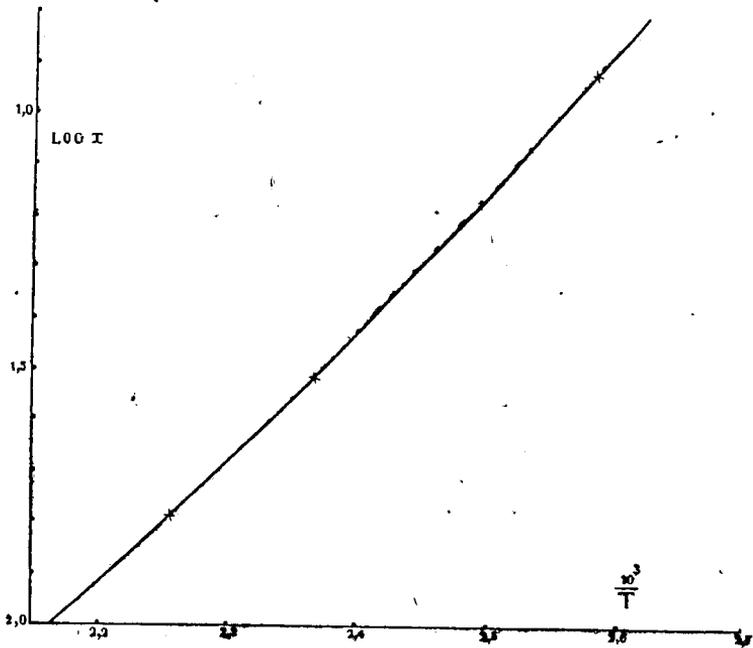


Fig. 12.

Or il saute immédiatement aux yeux que les quatre points obtenus ne sont pas situés sur la même droite. D'autre part ils ne sont pas placés de manière à faire croire à des erreurs expérimentales. On peut au contraire fort bien les réunir par une courbe comme il a été fait dans la fig. 12.

Il en résulte que $\ln x$ n'est pas fonction linéaire de $\frac{1}{T}$ et que donc la formule de VAN LAAR n'est pas applicable, ce qui veut dire

qu'au moins l'une des 3 hypothèses n'est pas observée. Personne ne doutera que l'existence de cristaux mixtes ne joue ici un rôle important.

Je désire encore faire observer à cet endroit que les points de fusion des mélanges 4 et 5 s'élèvent quand on maintient ces derniers au voisinage de leur température de fusion. Voici p. ex. ce que l'on observe:

Mélange 4. Le point de fusion s'élève au bout de $\frac{1}{2}$ heure de $149^{\circ}.6$ à $149^{\circ}.8$, au bout de 2 heures de $149^{\circ}.6$ à $150^{\circ}.3$ (devenu légèrement jaunâtre).

Mélange 5. Le point de fusion s'élève au bout de 1 heure de 170° à $170^{\circ}.6$, au bout de $2\frac{1}{2}$ heures de 170° à $171^{\circ}.5$ (devenu légèrement brunâtre).

Il va de soi qu'il s'agit ici avant tout d'une polymérisation de CH_3SCN en $(\text{CH}_3\text{SON})_3$, mais il se produit également une isomérisation en CH_3NCS comme j'ai pu le remarquer à l'odeur après l'ouverture du tube scellé. Si l'on admet pourtant que cette élévation du point de fusion est due uniquement à la formation de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$, on peut déduire du diagramme T, x qu'il se sera formé pour le mélange 5 en $2\frac{1}{2}$ heures plus de 3 % de trimère. On voit donc, qu'en l'absence de catalyseur, la polymérisation se produit assez lentement malgré la température élevée de 170° .

IV. Diagramme T, x du système pseudobinaire isosulfocyanure de méthyle + éther triméthylque de l'acide trithiocyanurique ($\text{CH}_3\text{NCS} + (\text{CH}_3\text{SCN})_3$).

Les chiffres trouvés sont réunis dans le tableau suivant:

No.	% de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ en poids).	% de $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ (en moléc.).	Points de la courbe $S_{(\text{CH}_3\text{SCN})_3} + L.$	Température eutectique.
1	0	0	$35^{\circ}.93$	
2	23.16	9.13	$105^{\circ}.47$	$34^{\circ}.85$
3	46.46	22.44	$132^{\circ}.6$	
4	80.66	38.20	$167^{\circ}.3$	
5	100.00	100.00	$188^{\circ}.51$	

La courbe de fusion représentée par la fig. 13 à été tracée en utilisant les données en % moléculaires.

Tous les points de la courbe $S_{(\text{CH}_3\text{SCN})_3} + L$ ont été déterminés en mesurant la température de disparition des derniers cristaux: les

Nos. 3 et 4 en tube scellé avec un thermomètre contrôlé, le No. 2 en tube ouvert. Ce dernier était entouré d'un manteau d'air et fermé

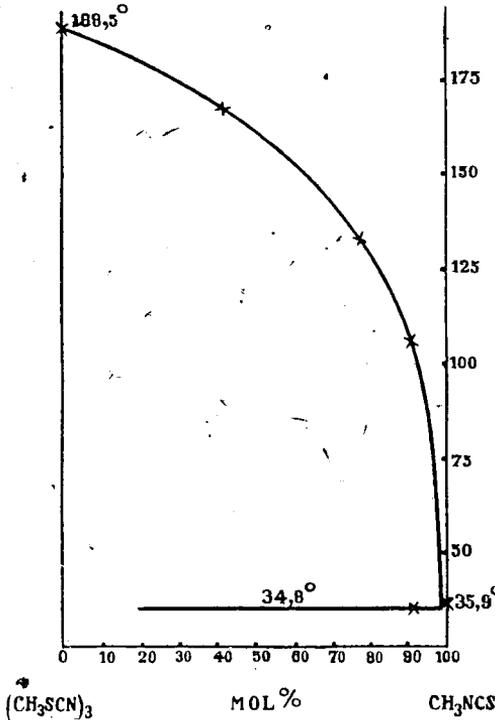


Fig. 13.

à l'aide d'un bouchon en caoutchouc traversé par le thermomètre à résistance. Celui-ci pouvait facilement se mouvoir dans le tube et servait ainsi d'agitateur.

La température de l'équilibre

$SCH_2NCS + S(CH_2SCN)_3 + L$ est située cette fois plus bas que le point de fusion de CH_3SCN , de sorte que le système

$(CH_3SCN)_3 + CH_3NCS$ a un point eutectique. On pouvait plus ou moins s'en douter puisque $(CH_3SCN)_3$ n'est pas le polymère de CH_3NCS .

Le diagramme T, x a encore ici un aspect très unilatéral et l'on peut estimer que le point eutec-

tique est situé au voisinage d'une composition de 1 % de trimère.

Voyons maintenant comment se comporte le système $(CH_3SCN + CH_3NCS)$ vis-à-vis de la formule VAN LAAR $-\ln x = \frac{Q}{2T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)$.

Portons $\log x$ en ordonnée et $\frac{10^3}{T}$ en abscisse d'après les chiffres du tableau suivant:

x.	log. x.	T.	$\frac{10^3}{T}$.
100	2	461.5	2166°
58.20	1.7649	440.3	2270°
22.44	1.3510	405.6	2463°
9.13	0.9605	378.5	2642°

On voit par fig. 14 que les 4 points sont situés sur une même droite donc que la formule ci-dessus est bien applicable.

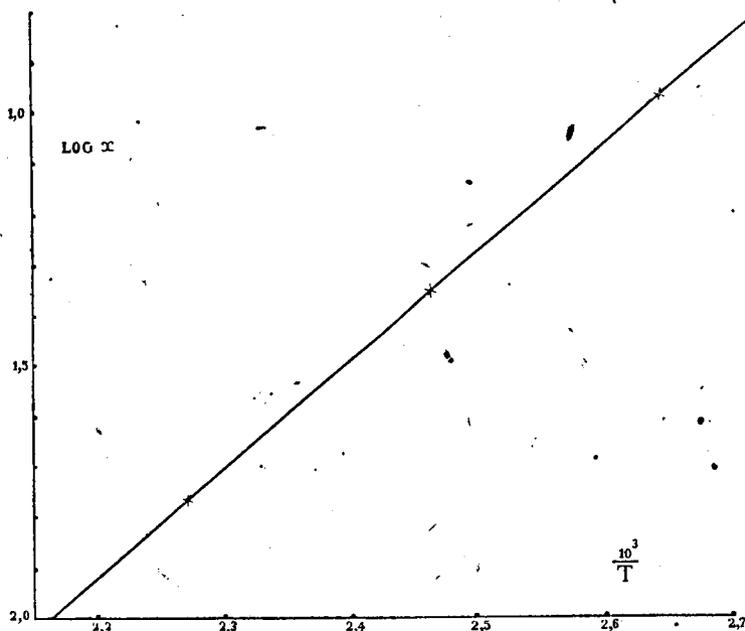


Fig. 14.

La tangente de l'angle que fait la droite avec l'axe des abscisses est égale à $\frac{Q}{R}$. Nous pouvons tirer de là la valeur de Q . On trouve aussi $\frac{d \log. x}{d \frac{1}{T}} = -250.6$ d'où $Q_{(\text{CH}_3\text{SCN}_2)} = 1145$ cal.

Je veux encore faire remarquer ici que le point de fusion des mélanges 3 et 4 s'élève fort peu quand on les maintient pendant plusieurs heures à haute température. Ainsi le mélange 3 chauffé pendant 5 heures à 190° fond à 168° et le mélange 4 chauffé pendant 5 heures à 190° fond à 133 .

Le passage de CH_3NCS en $(\text{CH}_3\text{SCN})_3$ s'opère donc avec une lenteur extrême.

V. Le système pseudoternaire $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS} + (\text{CH}_3\text{SCN})_3$.

Du point de vue théorique on peut se faire une idée très satisfaisante de l'allure probable du système pseudoternaire $\text{CH}_3\text{SCN} + \text{CH}_3\text{NCS} + (\text{CH}_3\text{SCN})_3$ en considérant la fig. 15.

Pour simplifier, la figure ne contient que les lignes d'équilibre des phases liquide et solide. La phase gazeuse a donc été omise.

On suppose néanmoins que le système se trouve à chaque instant sous une pression égale à sa tension de vapeur.

Dans le prisme à base triangulaire SIET, S représente le sulfocyanure de méthyle, I l'isosulfocyanure et E l'éther triméthyle de l'acide trithiocyanurique. La face SIT porte la courbe de fusion aba' du système $CH_3SCN + CH_3NCS$, supposée établie sous la tension de la vapeur. Cette courbe différera à peine de celle de la fig. 2 établie sous la pression de 1 atm. La courbe de fusion aba' est complétée par les lignes ac et $a'd$ des cristaux mixtes qui peuvent coexister avec la phase liquide, puis ce et df qui peuvent coexister entre eux en dessous du point eutectique. La face IET du système $CH_3NCS + (CH_3SCN)_3$ est entièrement du même type que la précédente; elle porte d'abord la courbe de fusion $a'b'a''$ (cf, fig. 13), puis les lignes des cristaux mixtes: $a'c$ et $a'd'$, $c'e'$ et $d'f'$.

Enfin la face SET représente la courbe de fusion du système $CH_3SCN + (CH_3SCN)_3$ sans point eutectique. Lelong de $a''g$ coexistent la phase liquide et la phase des cristaux mixtes $a''i$; même coexistence pour les lignes ga et ah . Les lignes kl et li achèvent la face SET: elles indiquent la coexistence des cristaux mixtes riches en CH_3SCN d'une part et riches en $(CH_3SCN)_3$ de l'autre. La droite ghi représente un point quadruple, car c'est seulement à cette température que peuvent coexister les 4 phases: gazeuse, liquide, cristaux mixtes riches en CH_3SCN , cristaux mixtes riches en $(CH_3SCN)_3$. Ce point a pu être établi comme nous avons vu, il est situé à $-53^{\circ}53$.

Il est également facile de suivre la figure dans l'espace. De chacun des points b' , b et g s'avance une ligne dirigée vers l'intérieur du prisme et vers le bas. Ces trois lignes se recontrent au point m qui n'est autre que le point eutectique ternaire. Ce point n'a pas été établi expérimentalement, mais il va sans dire qu'il sera situé à proximité immédiate du point b puisque le composé $(CH_3NCS)_3$, qui est déjà tellement peu soluble dans CH_3SCN et CH_3NCS au voisinage de $+40^{\circ}$, le sera encore beaucoup moins vers -60° .

Les trois lignes bm , $b'm$ et gm sont donc trois lignes de fusion ternaires. Ces lignes déterminent trois plans de fusion dans l'espace. 1^o. le plan $a''gm b'$ (plan de fusion du trimère); 2^o. le plan $a' b m b$. (plan de fusion de CH_3NCS); 3^o. le plan $a b m g$ (plan de fusion de CH_3SCN).

On retrouve à peu près la même chose pour ce qui regarde les

lignes des cristaux mixtes: de chacun points c, d, c', d', h, i , une ligne ternaire de cristaux mixtes s'achemine vers le bas à l'intérieur du prisme. Ces lignes viennent se couper deux à deux (dI' et $c'I'$; $d'E'$ et iE' ; cS' et hS') au niveau du point eutectique ternaire m , ce qui fait que les quatre points m, S', I', E' sont situés dans le même plan horizontal. Nous sommes ici en présence d'un point quintuple, car nous y trouvons la coexistence à l'état stable des cinq phases: vapeur, liquide et cristaux mixtes S', I' et E' .

Les différentes lignes des cristaux mixtes déterminent également, dans l'espace des plans de cristaux mixtes qu'il est aisé de retrouver dans la figure: ce sont les plans $cdI'S', dI'c'a', c'd'E'I', d'E'i a', ihS'E', hS'ca$.

Au dessous du point m ces six plans se réduisent au nombre de trois: $SS'I'I', I'I'E'E'', E'E'S'S''$, de sorte que nous observons encore uniquement la coexistence des 3 phases de cristaux mixtes S'', I'', E'' .

Si j'ai fait figurer partout dans la fig. 15 les lignes des cristaux mixtes malgré qu'aucune d'entre elles n'ait été déterminée expérimentalement, c'est seulement parce qu'il était bien plus rationnel, du point de vue purement théorique, de les réunir ici pour tenir compte de la non-existence du point eutectique dans le système $CH_3SCN + (CH_3SCN)_2$.

Je crois avoir caractérisé par ce qui précède l'allure générale du pseudo-système $CH_3SCN + CH_3NCS + (CH_3SCN)_2$, pour ce qui regarde les phases solide et liquide. Il ne reste plus à présent qu'à indiquer dans ce système l'emplacement approximatif de la ligne d'équilibre interne. Les résultats de cette recherche feront l'objet d'une prochaine communication.

Je tiens en terminant à adresser à Mr. le Prof. SMITS mon entière gratitude pour l'amabilité avec laquelle il n'a cessé de me prodiguer ses conseils si appréciés, tout spécialement, pour ce qui concerne l'élaboration du présent travail.

Amsterdam, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université,
le 8 Août 1917.

Boekaankondigingen.

H. LE CHATELIER, *La silice et les silicates*. Paris, 6 Rue de la Sorbonne

. A. HERMANN et fils; 1914, 574 pages, 60 figures.

Na zijne bekende voordrachten over de koolstof, heeft LE CHATELIER in 1914, vlak voor het uitbreken van den oorlog, deze groote monografie over het silicium en zijne verbindingen het licht doen zien, — een boek, waarvan tot dusverre nog geene bespreking in dit Weekblad is geschied. Het doel van dit werk is, volgens den schrijver, om eene uiteenzetting van de eigenschappen der silikaten, welke voornamelijk in de nieuwere handboeken over mineralogie en over de technische toepassingen der kiezelzure zouten worden gevonden, óók in de chemie eene plaats te verzekeren.

Het werk staat geheel op modern fysisch-chemisch standpunt. Na eene inleiding, in welke voornamelijk de in de natuur voorkomende vormen van het siliciumdioxýde, en de soorten van silikaten, alsmede de als cementen en karemische grondstoffen gebezigde mengsels worden besproken, volgen eenige hoofdstukken, waarin de zeer eenvoudig-gebouwde siliciumverbindingen (oxyden, hydraten, halogeniden) worden behandeld; dan volgen de deshydrateering der gels, het amorfe kiezelzuur, en de kristallisatie-verschijnselen en fysische eigenschappen van het kwarts en het kwarts-glas.

Vervolgens worden de dubbele breking en de rotatorische polarisatie van het kwarts in bijzonderheden nagegaan, en de relatie's tusschen de modifikatie's van het kwarts, die van den tridymiet en cristobaliet, alsmede van den chalcedoon, geschilderd. Dan volgen eenige hoofdstukken over de fysische en chemische eigenschappen der glazen, en beschouwingen over den glas-toestand in het algemeen. Daarna worden de silikaten, — ingedeeld in zulke der alkaliën en van het barium, van het calcium, van het magnesium, en van het aluminium, — in extenso besproken. Een hoofdstuk over de keramiek, en een over de gesteenten en slakken besluiten dit fraaie boek, dat eigenlijk in geen chemisch laboratorium als gids mag ontbreken. Ongetwijfeld zou het boek voor dit laatste doel aanzienlijk in waarde hebben gewonnen, wanneer het niet zoo schaarsch met litteratuur-opgaven ware voorzien: de weinig talrijke opgaven hebben voor verreweg het grootste deel bovendien haast alleen op Fransche auteurs betrekking. Vele der nieuwere en verbeterde data, in Amerika en hier verkregen, ontbreken eveneens. Ook mist men er totaal een alfabetisch register, wat bij een werk van zulken omvang en veelsoortigen inhoud de bruikbaarheid in niet geringe mate verkleint.

Over de mogelijkheid van de vorming van vaste oplossingen tusschen hetero-symmetrische componenten (p. 9) wordt veel te oppervlakkig heengestapt, en veel te apodiktisch gesproken in eene nog zóó dubieuze kwestie. Bij de behandeling der onderzoekingsmethoden (p. 12, 13) is geen rekening gehouden met de groote en principieele verbeteringen in de thermische methoden gedurende de laatste tien jaren. Uit den aard der zaak zijn enkele der behandelde zaken thans alweer verouderd; zoo is b.v. het verband tusschen kwarts, tridymiet en cristobaliet thans door de Amerikaansche

onderzoekingen veel scherper bepaald dan in den tijd, toen het boek verscheen, eene omstandigheid, waarmee alleen bij een herdruk rekening zal moeten gehouden worden.

De stijl is helder en kort, hetgeen het boek zéér aangenaam leesbaar maakt. Aan de chemische, fysische en mechanische eigenschappen der glassoorten is een uitgebreid hoofdstuk gewijd (276—312). Merkwaardige opgaven vindt men ook bij de bespreking der faiënces (509—514). De theorie van VERNADSKY (389 en volgende) omtrent den bouw der alumo-silikaten is wél behandeld, doch pogingen om WERNER's voorstellingen op de klassifikatie der silikaten toe te passen worden niet vermeld.

Sommige belangrijke kwestie's eischen dringend nader onderzoek, zoo o. a. de geheele chemie der siliconen en leuconen (p. 22, 23).

Alles te zamen stempelt dit werk tot eene belangrijke verschijning en een essentieele aanwinst onzer wetenschappelijke litteratuur. F. M. J.

Lectures on the Principle of Symmetry and Its Applications in All Natural Sciences by F. M. JAEGER, Ph. D., Professor of Inorganic and Physical Chemistry in the University of Groningen, Holland. With 170 diagrams. Publishing Company „Elsevier”, Amsterdam, 1917, 333 pp., f 9.—

Dit belangwekkende boek dankt zijn ontstaan aan een reeks colleges, door den schrijver gegeven in den cursus 1916—1917. Hetgeen in die colleges werd behandeld is verder aangevuld met gegevens, medegedeeld in voordrachten, zoowel hier te lande¹⁾ als in Amerika gehouden. Zoo is een werk ontstaan, dat de kennismaking alleszins waard is. Het is in de eerste plaats merkwaardig, omdat het tot uiting brengt een streven tot synthese, dat in dezen tijd van specialiseering niet genoeg gewaardeerd kan worden. Maar bovendien bevat het tal van origineele opmerkingen, die uitlokken tot nader onderzoek. „If the contents — zegt de schrijver — should instigate our students of natural philosophy and our future investigators to some new experiments or to any applications in the different fields of research, the writer would think himself amply rewarded for the work done in composing this book”. Moge het hem zelf gegeven zijn, met zijn leerlingen het chemische gedeelte uit te breiden.

Ten einde een indruk te geven van den rijken inhoud moge hier de inhoudsopgaaf worden overgenomen:

I. Introductory remarks. Symmetry. Its character and aesthetic value. Definition of symmetrical figures, Symmetry-properties. II. General considerations on change of position. Characteristic motions. Figures and their mirror-images. Reflection and inversion. Finite and infinite figures. Symmetry-properties and symmetry-elements of the first and second order. EULER's theorem. Deduction of symmetry-character as a mathematical problem. Geometrical centre. Periods of axes, of the first and second

¹⁾ Zie o.a. Chem. Weekbl. 14, 706 (1917).

order. Repeated reflections. General demonstration of symmetry-theorems, III. Equivalent- and non-equivalent operations. Definition of group. The problem of the possible classes of symmetry as a problem of the theory of groups. The groups with axial symmetry. General theorems. Cyclic, dihedral and endospherical groups. Symmetry-centre and enantiomorphism. Applications in morphology. IV. Remarks on axes of the second order. Relations between groups of the second order and those with axial symmetry. General theorems. Deductions of all possible groups of the second order. Summary. Applications in morphology. V. Limits of axial periods in crystalline matter. HAUY'S law. Crystallographical symmetry-axes. Groups and sub-groups. Holohedrim, hemihedrim, tetartohedrim. Crystal-systems. GADOLIN'S projection. Symmetry-classes of the cubic system. Groups with axes of isotropy. Symmetry of physical phenomena. The symmetry of cause and effect. The symmetry of the electrostatic and of the magnetic field. Centrally symmetrical phenomena in crystals. Superpositions of different causes. Symmetry and dissymmetry. General remarks. Problems of the future. VI. Periodical repetition of identical repeats. Endless patterns. Homogeneity in the periodical arrangements. Homologous points. Distribution of points in a plane. Net-planes, their significance in endless patterns. Symmetry of patterns and their net-planes. Points regularly distributed in space. Space-lattices. The symmetry of BRAVAIS' space-lattices. General symmetry-relations in endless systems. The fundamental domain. Enantiomorphous structural units. The general problem of the deduction of all homogeneous symmetrical arrangements. The theory of SOHNCKE. The theories of VON FEDOROW and SCHOENFLIES. Endless periodical patterns and crystal-structure. The space-lattice and HAUY'S law. The chemical structure of crystals. Various views. The BARLOW-POPE-theory of the unit-stere. The diffraction of RÖNTGEN-rays in crystals. The investigations of LAUE, BRAGG, and others. Space-lattices in crystals of sodium- and potassium-chloride. The chemical molecule in crystals. Molecular and atomic forces. Valency and co-ordination. Periodical arrangements in living nature. Remarks on phyllotaxis. Contrast between living and inanimate objects. Conclusion. VII. Mimetic forms and apparent symmetry. Crystal-aggregates. Twinning. Forms of approximate symmetry. Pseudo-symmetry. Mimicry. Compound twinning of microscopical lamellae. Optical anomalies. MALLARD'S theory. The rotatory power of crystals. Pseudo-symmetry and polymorphism. MALLARD'S hypothesis concerning the pseudo-symmetrical character of all crystalline matter. Final remarks. VIII. PASTEUR'S law. The fission of racemoids. Molecular dissymmetry and optical activity. The methods of fission. Spontaneous crystallisation; problems. Transition-temperature. Partial racemism. Physiological action of antipodes. Enzyme-action. Pseudo-racemism. Racemisation and its mechanism. PASTEUR'S general views. The theory of the asymmetric atom. PASTEUR'S law and VAN 'T HÖFF-LE BEL'S theory; problems. The symmetry of chemical molecules. Crystallogonomical relations. Chemical composition and optical rotatory power.

Asymmetric metal-atoms. Enantiomorphism of cyclic compounds. Enantiomorphous configuration and hemihedrism. Final remarks. IX. PASTEUR'S law (continued). The production of racemic or inactive substances from inactive molecules. Chemical reactions between optically active and inactive substances. The rotatory power of the reaction-products in comparison with that of the original substances. The WALDEN-inversion. Reaction-velocity of antipodes under different circumstances. Artificial and natural synthesis. Views explaining asymmetrical or natural synthesis. The influence of optically active molecules in the production of optically active substances from inactive materials. Partially and totally asymmetrical synthesis. Directional influence of pre-existing dissymmetry. Asymmetric conditions during synthesis. Problems of the future. W. P. J.

De schatten der aarde. Hoe ze worden gewonnen, bewerkt en gebruikt.

Onder leiding van D. A. ZOETHOUT door erkende deskundigen. Met 600 afbeeldingen van photographieën, 8 prenten in kleuren en tal van groote platen in zwart of in een tint. Uitgevers-Maatschappij „Elsevier”, Amsterdam. Verschijnt in 24 afleveringen à 50 ct.

Van dit fraai uitgevoerde werk verschenen de eerste vier afleveringen. Zij bevatten een opstel over goud door den Heer J. A. LOHR, mijnningenieur, over zilver door Dr. W. J. VAN HETEREN, eerste scheikundige aan 's Rijks Munt te Utrecht, over steenkool door Prof. F. K. TH. VAN ITERSON, over edelgesteenten door eerstgenoemden schrijver. Alle verhandelingen zijn rijk geillustreerd.

Behalve voor leeken bevatten zij veel belangrijks voor docenten, want tal van medegedeelde bijzonderheden en afbeeldingen kunnen dienen ter verlevendiging van hun onderwijs. Ook voor populaire voordrachten levert dit werk begrijpelijkerwijze te waardeeren gegevens.

Met belangstelling wordt de verschijning der volgende afleveringen tegemoet gezien.

W. P. J.

Chlorine and Chlorine Products (including the manufacture of bleaching powder, hypochlorites, chlorates etc. with sections on bromine, iodine and hydrofluoric acid) by GEO MARTIN; with a chapter on recent oxidising agents by G. W. CLOUGH. 1915, CROSBY LOCKWOOD and Son, London, 100 pp., 46 ill., 7/6.

Zooals men ziet, zijn het volstrekt niet alleen de Duitsche boeken, die ver zijn in lange titels en ondertitels.

Bovenvermeld werk is deel IV van de serie „Manuals of Chemical Technology” onder redactie van denzelfden MARTIN, die behalve Ph. D. en D. Sc., ook is industrial chemist and chemical patent expert.

In de voorrede vermeldt MARTIN, dat de wereldproductie aan chloor niet veel minder dan 150.000.000 K.G. is en dat naast de chloorkalk juist het chloorgas steeds meer rol gaat spelen.

Hij vestigt de aandacht op het feit, dat de electrochemische bereidings-

methode, zoo veelvuldig in Duitschland en Amerika, in Engeland nog zoo zeldzaam is en dat de „grave neglect of chemical science” Engeland heel wat menschenlevens en geld gekost heeft in dezen oorlog.

De verschillende hoofdstukken luiden: 1. The manufacture of chlorine by the WELDON and DEACON processes. 2. Electrolytic chlorine and alkali. 3. Liquid chlorine. 4. Manufacture of chlorates and perchlorates. 5. Bleaching powder and hypochlorites. 6. The manufacture of hydrochloric acid. 7. The bromine industry. 9. The hydrofluoric acid industry. 10. Peroxides and peracids.

Dat alles is behandeld in 94 bladzijden, dus slechts oppervlakkig, maar met opgave van detail-literatuur en meestal duidelijke schematische figuren. De stijl is kort en bondig en het geheel een aangename oriëntatie in den geest van het vroeger besproken deel VII: Industrial gases.

A. Vo.

The Metallography of Steel and Cast Iron bij HENRY MARION HOWE. 1916, MCGRAW HILL BOOK Co., New-York, 641 pp., 123 fig., 44 tabellen, 45 platen.

Wie, zooals ik, in 1891 deel 1 van Howe's „The metallurgy of steel” kocht en met mij nog steeds wacht op deel 2, zal wel verheugd geweest zijn, toen bovengenoemd werk aangekondigd werd, doch hij zal onder voorbehoud de mededeeling in de voorrede aannemen, dat het zal gevolgd worden door een serie andere.

HOWE is een zeer bekende en erkende autoriteit op het gebied van staal; het voor ons liggende werk is in de eerste plaats een leerboek, maar, hoe goed ook, het heeft voor een niet-Amerikaan wat al te veel de lagere-school-stijl en wijze van behandeling der stof. Wie zich een boek als het onderhavige aanschaf kan geacht worden een voldoende ontwikkeld begripvermogen te bezitten om ook wat minder kinderlijke taal te verstaan.

Maar dit alles slaat alleen op de wijze van behandeling der stof, die in 32 hoofdstukken, te vele dus om hier te herhalen, verdeeld is.

HOWE is zonder twijfel een betrouwbare gids en een veelweter, maar ik ben geneigd te zeggen, dat hij te veel weet of te veel gezegd heeft, want daardoor wordt het een onmogelijkheid om den inhoud in zich op te nemen.

De op de platen voorkomende ruim 330 microgrammen zijn bijzonder fraai en het geheel is stellig een standaardwerk; maar alleen voor den specialist.

A. Vo.

Refractories and Furnaces. Properties, Preparation and Application of Materials Used in the Construction and Operation of Furnaces, by F. T. HAVARD. 1912, MCGRAW HILL BOOK Co., New-York, 355 pp., 123 fig.

Er bestaat over vuurvast materiaal en ovens weinig of geen complete literatuur; de gegevens, waarvan vele onbetrouwbaar of komende van

incompetente zijde, zijn verspreid in allerlei tijdschriften en daar ik zelf al jaren lang bezig ben, om gegevens te verzamelen, was ik zeer benieuwd naar bovengenoemd werk van HAVARD.

Het heeft mij zeer voldaan; het is van het soort, dat geschreven wordt door menschen, die het weten en die het kunnen.

Een practicus van den kouden grond zou desnoods nog wel wat lezenswaardigs kunnen schrijven over bereiding en toepassing, doch niet over de eigenschappen en het doet aangenaam aan, in HAVARD iemand te hebben, die naast „associate professor of metallurgy” ook is „consulting metallurgist”.

Op twee hoofdstukken over de eigenschappen der vuurvaste materialen en de slakken volgen drie hoofdstukken over de vervaardiging, dan vijf over toepassingen in ovens, vervolgens een over ovens zelve, een over holle voorwerpen en ten slotte drie over beproeving, thermo-fysische eigenschappen en temperatuurmeting, waarna geëindigd wordt met een hoofdstuk over steenen en een appendix met eenige praktische gegevens.

Hoewel ik over het onderwerp al heel veel gelezen heb, heb ik toch nog veel geleerd uit het werk van HAVARD.

A. Vo.

The Monist (A quarterly magazine devoted to the philosophy of science) XXVI, No. 4, October 1916; XXVII, No. 1, January 1917. Chicago and London, The Open Court Publishing Co., Price 60 cents (half a crown) each.

LEIBNIZ, Zum Gedächtnis seines zweihundertjährigen Todestages herausgegeben vom Historischen Verein für Niedersachsen. Hannover, 1916, FRIEDRICH GERSBACH, 90 pp.

Den 14den November 1716 overleed LEIBNIZ. Ter herdenking van dien datum is in „The Monist” een aantal publicaties, die betrekking hebben op den grooten geleerde, verschenen. Het zijn de volgende: Gottfried Wilhelm Leibniz (1646-1716); C. DELISLE BURNS, Leibniz's life and work; PHILIP E. B. JOURDAIN, The logical work of Leibniz; C. DELISLE BURNS, Leibniz and Descartes; T. STEARNS ELIOT, The development of Leibniz's monadism. FLORIAN CAJORI, Leibniz's „Image of Creation”; T. STEARNS ELIOT, Leibniz's monads and Bradley's finite centers; J. M. CHILD, The manuscripts of Leibniz on his discovery of the differential calculus; A. E. HEATH, The geometrical analysis of Grassmann and its connection with Leibniz's characteristic. Bovendien treft men onder „Criticisms and Discussions” nog een beschouwing aan van PAUL CARUS over „Leibniz and Locke”.

De publicatie van den „Historischen Verein für Niedersachsen” bevat de volgende verhandelingen: PAUL RITTER, Leibniz und die deutsche Kultur (mit zwei Bildnissen); HERMANN PETERS, Leibniz in Naturwissenschaft und Heilkunde (mit einem Bildnis); PAUL RITTEB, Bericht eines Augenzeugen über Leibnizens Tod und Begräbnis (mit einer Ansicht von Leibniz' Wohn- und Sterbehaus in Hannover); PAUL RITTER, Handschrif-

tenprobe (eerste Seite des Entwurfs eines Briefes von Leibniz an die Königin Sophie Charlotte von Preussen) in Lichtdruck nebst Begleitwort und Umschrift.

Zoals men ziet, vinden de velen, die in LEIBNIZ's leven en werk belang stellen, in deze publicaties veel van hun gading. LEIBNIZ's betrekkingen tot de chemie worden slechts zeer kort geschetst in bovengenoemd opstel van PETERS. Een belangrijke verhandeling daarover deed PETERS echter verschijnen onder den titel „Leibniz als Chemiker” in het „Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik” 1916, 85—108, 220—235, 275—287. Men treft daar o.a. een en ander aan uit zijn briefwisseling met BRAND, den ontdekker van den phosphor en met den Amsterdamschen alchemist SCHULLER.

W. P. J.

Beginnelsen der differentiaal- en integraalrekening door F. J. VAES, werktuigkundig ingenieur, leeraar aan de Hoogere Burgerschool met 5-jarigen cursus en aan de Academie voor B.K. en T.W. (Middelbaar Technische School) te Rotterdam. Met 44 figuren en ruim 300 vraagstukken. Tweede, zeer vermeerderde druk. Haarlem, Firma P. VISSER AZN., 1917, 184 blz., f 2.40.

„In Baden, Beieren, Denemarken, Engeland, Frankrijk, Hamburg, Italië, Oostenrijk, Rumenië, Rusland, Zweden en Zwitserland is de differentiaal- en integraalrekening reeds officieel in de programma's der middelbare scholen en gymnasia opgenomen, terwijl in Australië, Hongarije, Pruisen en Sachsen reeds op een aantal scholen onderwijs daarin wordt gegeven. Men ruimt er gaarne plaats voor in, door andere gedeelten der wiskunde te laten vervallen. In April 1914 was de samenkomst der internationale commissie voor het wiskundig onderwijs te Parijs geheel gewijd aan mededeelingen of besprekingen betreffende dat onderwijs aan middelbare scholen. In een tiental uren kan men leerlingen eener H.B.S. of een gymnasium kennis bijbrengen van de beginselen der D.- en I.-rekening. Leeraren in natuurkunde en werktuigkunde kunnen daardoor op verschillende plaatsen hun berekeningen er mede bekorten.”

Aldus o.a. de schrijver in zijn voorrede.

Elke chemicus met academische opleiding weet van hoeveel belang de kennis van differentiaal- en integraalrekening bij de studie van theoretische chemie is. Hij volgt dan ook de colleges, die over deze onderdeelen der wiskunde worden gegeven. Het werkje van den Heer VAES zal hem echter van veel nut zijn, om zich de eerste beginselen eigen te maken. Jammer, dat in dezen druk de „18 bladzijden met uitgewerkte vergelijkingen, die in de theoretische scheikunde voorkomen” zijn weggelaten. Als reden geeft de schrijver op, dat gebleken is, „dat van de zijde der scheikundigen en physiologen daaraan zoo goed als geen aandacht werd geschonken”.

'Hopen we, dat in een volgenden druk deze bladzijden weer opgenomen zullen worden. Voor de vele chemici, die stellig dezen druk gebruiken zullen, ware het wenschelijk, dat bedoelde vergelijkingen reeds thans als supplement verkrijgbaar werden gesteld.

W. P. J.

Een boek van typen door Mr. C. P. VAN ROSSEM. Utrecht, A. W. BRUNA & Zoon, z. j. (1916), 220 blz.

Een verzameling van zeer lezenswaardige schetsen. Van de behandelde personen is uit een chemisch-historisch oogpunt van belang No. 4, de graaf DE SAINT-GERMAIN, door VAN ROSSEM beschreven als een „gentleman-avonturier”, door Mevrouw BLAVATSKY genoemd „the greatest Oriental adept Europe has seen during the last centuries”, door VAN DER WIELEN¹⁾ gerangschikt onder de „beroemde kwakzalvers” als peetvader van de „species laxantes St.-Germain.” Men oordeele zelf, na lezing van de door VAN ROSSEM gegeven literatuur.

Een boek van typen, zooals we gaarne door een chemicus over chemici geschreven zouden zien.

W. P. J.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij beschikking van den Minister van Staat, Minister van Binnenlandsche Zaken, zijn, voor het jaar 1918, benoemd tot assistent aan de Rijksuniversiteit te Utrecht o. a. voor de physiologie Dr. W. E. RINGER, voor de scheikunde Dr. TH. STRENGERS, Mevrouw D. W. VAN LIER-WENSINK en de Heeren A. L. TH. VAN MOESVELD, chem. doct.s., H. R. BRUINS, chem. cand., CHR. DE GRAAFF, chem. cand., en J. J. WOLTERS, chem. cand.; voor de pharmacie Mejuffrouw A. REGENBOGEN, ap., de Heer I. M. KOLTHOFF, ap. en Mejuffrouw G. M. DIKKENBERG, ap.

Tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de 2^{de} H.B.S. met 5-j. c. te Amsterdam is benoemd de Heer F. K. STEPHAN, chem. cand.

Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap. In de vergadering van Vrijdag 25 Januari zal Dr. A. KOREVAAR een lezing houden, getiteld: „Nauwkeurigheid in de chemiese analyse”.

Octrooien. 2)

Bij het Bureau voor den Industrieelen Eigendom te 's-Gravenhage zijn afschriften der aanvragen en blauwdrukken der teekeningen te verkrijgen à ± 20 cts. per bladzijde en à 25 ct. per oppervlakte van 21 × 33 cm.

Openbaarmakingen van 15 December, 1917³⁾.

Klasse 13d, no. 7890 Ned., ingediend 22 Februari 1917. Inrichting tot het afvoeren van condenswater uit stoomtoestellen. S. N. DE BOER, te Amsterdam. 6 blz. 2 teek.

Klasse 17a, no. 8135 Ned., ingediend 4 Mei 1917. Werkwijze en toestel voor het afkoelen. C. CORTESI, E. PRASSONE, A. CONTIN, allen te Rome en I. HENDRICKX, te Londen. 5 blz. 2 teek.

1) Maandbl. der Ver. t. bestrijding der kwakzalverij 1915.

2) Bewerkt door Dr. A. J. C. DE WAAL.

3) Zie voor de vorige openbaarmakingen Chem. Weekbl. van 1913 tot 1917.

Klasse 28a, no. 7494 Ned., ingediend 28 October 1916. (Aanvulling bij hoofdaanvraag No. 5667 Ned. Zie D.I.E. No. 18 van 1 October 1915. A. rubriek I). (Voorrang van 27 April 1916 af). Werkwijze voor het drogen van gelakt leder. Firma C. HEYL, te Worms.

In de plaats van ammoniak, dat volgens de hoofdaanvraag gebruikt werd, kan men volgens deze aanvraag zich ook van ammoniakderivaten bedienen. 1½ blz.

Klasse 32a, no. 7628 Ned., ingediend 6 December 1916. Inrichting tot het snijden van glas, edelgesteenten en dergelijke harde lichamen. W. TAYLOR, te Southles.

De uitvinding steekt in de juiste regeling van kracht en snelheid, waarmee snijwerktuig en te snijden materiaal ten opzichte van elkaar bewogen worden. 5½ blz. 2 dubb. teek.

Klasse 32a, no. 8011 Ned., ingediend 30 Maart 1917. (Voorrang van 20 April 1916 af). Verbetering eener werkwijze voor het vereenigen van glasoppervlakken. A. HILGER Ltd., te Londen.

De oppervlakken worden onder een druk van één atmosfeer en onder verwarming open geperst. De verwarming moet niet te sterk zijn, daar dan het glasoppervlak blijvende verandering gaat vertoonen. 2½ blz. 1 teek.

Klasse 34l, no. 8546 Ned., ingediend 30 Juli 1917. (Voorrang van 31 Juli 1916 af). Verbetering aan een kookpan met ooren, welke om het deksel gelegd kunnen worden. Nürnberger Metall- & Lackierwaarenfabrik vorm. Gebrüder BING Actiengesellschaft, te Neurenberg. 2½ blz. 1 teek.

Klasse 37c, no. 8814 Ned., ingediend 2 October 1917. Machine voor het schoonmaken van planken of andere voorwerpen, welke regelmatig vuil en later schoongemaakt moeten worden, zooals b.v. het hulpmateriaal bij den betonbouw in gebruik. W. CHR. J. MELGERS, te Amsterdam. 3 blz. 2 teek.

Klasse 42i, no. 8094 Ned., ingediend 23 April 1917. Instrument voor het bepalen van de vereischte temperatuur voor de voor brooddeegbereiding benodigde vloeistof. A. J. BAPTISTE KAISER, te Watergraafsmeer.

Een aantal schalen met bijzondere verdeling, en één normale schaal zijn aangebracht op een al dan niet doorzichtigen cylinder, die draaibaar is vóór of achter langs de thermometerbuis. Zoodoende kan men de schalen naar believen gebruiken. 3½ blz. 1 teek.

Klasse 53e, no. 7398 Ned., ingediend 30 September 1916. Verbetering van een toestel voor het regenererend verwarmen en afkoelen van melk of andere vloeistoffen. Silkeborg Maskinfabrik ZEUTHEN & LARSEN, te Silkeborg.

Het roerwerk, dat in den regenerator-trommel is aangebracht, heeft een bovenstuk met benedenwaarts gerichtten rand. De toevoertrechter voor de vloeistof heeft een rand, die daaronder omhoog reikt, zóó dat de overtollige vloeistof, die over den rand van 't bovenstuk loopt, de ruimte tusschen trommel en mantel niet bereiken kan, doch door een afzonderlijke buis afgevoerd wordt. 3 blz. 1 teek.

Klasse 53g, no. 8676 Ned., ingediend 28 Augustus 1917. Bereiding van een voedingsmiddel uit bloembollen. A. G. J. MOOY, te Haarlem.

De bollen worden gekneusd of gemalen en daarna uitgeloozd met verdund zuur, dat vervolgens weer verwijderd wordt. Daarop worden de bollen gekookt en gedroogd. 1 blz.

Klasse 78a, no. 6720 Ned., ingediend 10 Maart 1916. (Voorrang van 19 Maart 1915 af). Machine voor het instooten van lucifershoutjes in transportramen of dergelijke. J. G. SJÖSTRÖM, te Jönköping.

Klasse 84a, no. 6926 Ned., ingediend 9 Mei 1916. Vangnet voor kroos en andere drijvende waterverontreinigende planten en stoffen. A. BECKERINGH LANKHORST, te Sneek.

Verleende Octrooien:

Klasse 22f, no. 2241, 26/10 '17. Werkwijze ter bereiding van gele tot bruine verfstoffen. Bayerische Aktiengesellschaft für chemische und landwirthschaftlich-chemische Fabrikate, H. HACKL en Dr. HUGO BUNZEL, allen te Heufeld.

Klasse 40b, no. 2184, 31/8 '17. Werkwijze voor de bereiding van eene metaallegering. E. FLÜGEL, te Berlijn.

Vraag en aanbod.

Tijdschriften, boeken, enz.

Ter overneming gevraagd:

Zeitschr. f. Elektrochem. 1914, 1915, 1916 en 1917.

Ter overneming aangeboden:

S. FRÄNKEL, Dynamische Biochemie (Chemie der Lebensvorgänge), 1911.
H. EULER, Allgemeine Chemie der Enzyme, 1910.

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

Chemische producten, enz.

Te koop gevraagd 1):

ammoniumnitriet (in poedervorm
of tabl. van $\frac{1}{2}$ en 1 gr. †
ammoniumphosphaat †
Arabische gom †
bleekpoeder †
boterzuur †
calciumacetaat (ruw) †
campêchehout †
chlorsulfonzuur †
cocosvetzuur †
gips †
hoornmeel †
houtlijm †
kaliumchromaat †

lederpoeder †
natriumchloraat †
natriumsulfide †
natriumwolframaat †
oxydine-ijzerbeits †
phosphorpentoxyde
platina, zie adv.
pijpaarde †
rhodaankalium †
vaseline (witte, Cheseborough, voor
inw. gebruik) †
vlokkengraphiet †
zeep (ruwe) †

Te koop aangeboden:

antimonium regulus †
asbestpoeder †
asphalt (zuiver, poeder en stukken †
aspirine †
bariumchloride †
beenderolle †
boorzuur †
borax †
braakwijnsteen (zuiver) †
broom †
bruinsteenpoeder †
bijtende soda †
campêchehoutextract †
carnaubawas †
caseïne †
chemicaliën voor chemische, me-
dische en technische doeleinden,
zie adv.

chloorkalk (25-30%) †
citroenzuur †
formaliné †
geelbloedloogzout †
glauberzout (krist., techn.
en chem. zuiver) †
glycerine (zuivere) †
gom-Damar †
hars †
kaliumchloride †
loodsuiker †
magnesiumchloride (gesm.) †
magnesiet †
natriumbicarbonaat †
natronloog (22° Bé) †
oleïne †
oxaalzuur †
platina, zie adv.

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

potasch (75—80 %) †
 puimsteen †
 pijpzwavel †
 ricinusolie †
 salmiak †
 salol †
 salpeterzuur, zie adv.
 stearine †

tannine †
 tragacanthpoeder †
 waterstofperoxyde †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavelzure chinine (Ed. II.)
 zwavel †
 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).

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.¹⁾

Ontvangen boeken, brochures, enz.

A. SIEWERTSZ VAN REESEMA, Iets over Charles' T. Liernur en zijn tijd. Overdruk uit „De Economist”, Nov. 1917.
 Onze zelfstandigheid: onafhankelijk tijdschrift voor staat- en letterkunde. (II, No. 1, 1 Jan. 1918); administratie: Riouwstraat 101, 's-Gravenhage.
 Prijscourant van de N. V. Koninklijke pharmaceutische fabriek v/h BROCADES & STHEEMAN, Meppel, 1918.
 H. LE CHATELIER, De l'organisation de la recherche scientifique en France; 1916.
 H. LE CHATELIER, Les laboratoires nationaux de recherche scientifique; 1916.
 Sir WILLIAM BEARDMORE, L'influence de la recherche scientifique sur l'industrie (trad. H. LE CHATELIER); 1916.

Ingekomen verhandelingen.

P. E. VERKADE, Een betrekking tusschen de verzeepingssnelheidsconstanten der esters.
 H. ZANSTRA, Het atoombegrip.

Correspondentie.

G. te A. Behalve de werken, vermeld op blz. 1118 van den vorigen jaargang, kunnen U nog genoemd worden:

MARTIN, Chlorine²⁾; W. PFANNHAUSER, Die elektrolytischen Metallniederschläge, 1910; LANGBEIN, Vollständiges Handbuch der galvanischen Metall-Niederschläge, 1906; A. J. ALLMAND, The Principles of Applied Electrochemistry, 1912; C. DONY HENAULT, Principes et applications de l'électrochimie, 1914; A. MOSER, Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie, 1910; F. PETERS, Angewandte Elektrochemie, 1897—98; M. SCHLÖTTER, Galvanostegie, 1910.

¹⁾ Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915—16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

²⁾ Zie de boekaankondiging op blz. 82.

W. te S. President-curator van de Nederl. Handels-Hoogeschool is Mr. A. R. ZIMMERMAN, Esschenlaan, Rotterdam.

N. te W. Vermoedelijk bedoelt U: Notions fondamentales de chimie organique par CHARLES MOUREU, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur au Collège de France, waarvan in 1917 de 5^{de} uitgaaf is verschenen. Omvang: VIII + 548 pp., prijs: 20 fr.

v. R. te D. Over bakeliet vindt U een en ander in deel II (1915) van F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, pp. 129-134. De daar genoemde literatuur is: Chem. Ztg. 1909, 317, 327, 347, 358, 857; 1912, 1245; 1913, 733, 750; Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1939 (1912). Daaraan kan nog worden toegevoegd: Journ. Soc. Chem. Ind. 32, 559 (1913) en Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1039 (1912).

W. te 's-G. Aanbevelenswaardige Fransche boeken over anorganische en organische chemie vindt U genoemd in het lijstje, gegeven op blz. 678 en 679 van den vorigen jaargang. Aanbevelenswaardige Engelsche (Amerikaansche) boeken op dit gebied zijn o. a. F. S. KIPPING and W. H. PERKIN, Inorganic Chemistry (1911) and Organic Chemistry; J. W. MELLOR, Modern Inorganic Chemistry (1912); W. A. NOYES, A Textbook of Chemistry (1914); W. RAMSAY, A System of Inorganic Chemistry; I. REMSEN, An Introduction to the Study of the Compounds of Carbon; H. E. ROSCOE and C. SCHORLEMMER, Treatise on Chemistry.

Misschien kunnen en willen eenige onzer lezers U nog andere noemen.

Men wordt verzocht, advertenties niet te zenden aan den redacteur maar aan den uitgever, den Heer D. B. CENTEN, 115 O. Z. Voorburgwal Amsterdam.

Men wordt dringend verzocht alle handschriften (ook boekaan- kondigingen en opgaven voor „Vraag en aanbod”, „Personalialia” enz.) op aan één zijde beschreven bladen te zenden.

Hun, die in den loop van 1917 een verhandeling op chemisch gebied hebben in het licht gegeven, welke nog niet gerefereerd is in de rubriek „Referaten” van het Chemisch Weekblad, wordt dringend verzocht *zo spoedig mogelijk* een overdrukje van hun publicatie, al of niet vergezeld van een autoreferaat (dat gehonoreerd wordt) te zenden. Ook mededeelingen nopens het ontborend van referaten zullen worden op prijs worden gesteld.

Niettegenstaande de zorg, die aan de rubriek „Boekaan- kondigingen” wordt besteed, is zij niet volledig. Menigeen zal dan ook een boek op chemisch of verwant gebied hebben aangechaft, dat niet in genoemde rubriek is besproken. Nu kan het bekend zijn met den titel van of een oordeel over zoo'n werk ook voor anderen van veel belang zijn. Bezitters van in de laatste twee of drie jaren verschenen doch niet aangekondigde boeken wordt daarom dringend verzocht een beknopte aankondiging in te willen zenden. In de inhoudsopgaven der jongste jaargangen vindt men lijsten van de besproken boeken. De Redacteur is bovendien bereid op te geven, of een boek al of niet besproken is.