

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 7.

15 Februari 1919.

16^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Dr. A. KOREVAAR, scheik. ing., Het principe van tegenstroom. I. — Dr. C. F. VAN DUIN, Iets over de vergiftige werking der moderne brisante nitro-springstoffen. — Dr. I. J. RINKES, Over organische fluorverbindingen. III. — Boekaankondigingen. — Personalía, vacatures, industrieele mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als leden:

P. DE PAUW, chem. cand., Heerenstraat 60, Bussum;
CHR. DE GRAAF, chem. cand., Catharijnesingel 22bis, Utrecht.

Candidaat-leden:

Dr. J. GILLIS, Rue longue des pierres 12, Gand;
voorgedragen door G. MEYER JR. en H. VIXSEBOXSE.
Mej. G. W. TERGAU, scheik. ing., ass. i. d. analytische scheikunde aan de
T. H. te Delft; Phoenixstraat 31, Delft;
voorgedragen door Mej. E. DRIESSEN en C. J. H. M. VAN ZEE.
P. J. VAN SLOOTEN, scheikundige b. d. Bataafsche Petroleum Maatschappij,
Raadhuisstraat 45, 1^{ste} etage, Amsterdam;
voorgedragen door Dr. R. A. WEERMAN en Dr. P. J. MONTAGNE.
Dr. K. ERSLEV, Groesbeeksche weg 268, Nijmegen;
voorgedragen door H. C. JACOBSEN en A. KNETEMANN.
A. HUYSMAN, apotheker en scheikundige, Bergen op Zoom;
voorgedragen door E. C. VERSCHOOR en Dr. J. BLOMBERG.

Adresverandering:

J. M. VAN DER ZANDEN, Pieter Bothlaan 30, Amersfoort.

Verbetering der Adresveranderingen:

Dr. C. F. VAN DUIN, scheik. N. V. Chemische Fabriek „Naarden”; 1^{ste}
Constantijn Huijgenstraat 102, Amsterdam.

Verbetering Ledenlijst:

J. J. DE LA FONTAINE SCHLUITER, scheik. ing., Paramaribostraat 7a, den Haag.
W. SIEGER, Leidsche Kade 85, Amsterdam.
W. J. P. PELLE, scheik. ing., scheikundige aan „Hollandia”; Hollandsche
Fabriek van Melkproducten en Voedingsmiddelen, Vlaardingen, Emma-
plein C.
C. J. PELLE, techn. stud., Voorstraat 95a, Delft.
M. I. A. A. KOENIG, Beukplein 6, den Haag.
J. E. F. DE KOK, procuratiehouder en chef der Techn. Afd. v. d. Bataafsche
Petroleummaatschappij.
A. WURFBAIN, adjunct-directeur der Bataafsche Petroleummaatschappij.
Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

HET PRINCIPE VAN TEGENSTROOM

I.

DOOR

A. KOREVAAR.

Het onderwerp dat wij thans zullen behandelen is er een van groot technies belang. Het principe van tegenstroom wordt reeds lang op grote schaal in de meest verschillende bedrijven toegepast. Men heeft hier een voorbeeld waarin de techniek de wetenschap zeer ver is voorgedaan, want hoewel de praktijk al zeer lang met het principe van tegenstroom heeft gewerkt, is de theorie ervan pas in de laatste tijd bestudeerd, en het zijn Hollandse chemici geweest die de moeilijkheden, die het vraagstuk met zich meebrengt, glansrijk wisten te overwinnen. Het werd eerst aangepakt door VAN LOON¹⁾ en het is daarna door P. J. H. VAN GINNEKEN²⁾ definitief opgelost. Hun beschouwingen zijn nog niet in de technische leer- en handboeken overgegaan. Het principe van tegenstroom wordt in de technische literatuur nog op zeer stiefmoederlike wijze behandeld. Naar onze mening ten onrechte. De betekenis die het principe van tegenstroom voor de chemiese techniek heeft is van dien aard, dat de theorie ervan bij het onderwijs in de chemiese technologie behandeld moet worden en in de leerboeken moet worden opgenomen. Wij willen in het volgende trachten om de leemte die deze boeken in dit opzicht bevatten, aan te vullen door enige algemene beschouwingen aan het principe van tegenstroom te wijden.

Wij zullen daarbij niet onmiddellijk gebruik maken van het werk der bovengenoemde schrijvers, maar we zullen eerst onze eigen weg volgen teneinde van hetgeen wij willen zeggen, een meer overzichtelijk geheel te krijgen.

Eerst willen wij een algemeen overzicht geven van de betekenis van het principe van tegenstroom, eerst daarna zullen we kunnen nagaan welk belang de exakte beschouwingen van deze schrijvers voor ons onderwerp heeft.

Het principe van tegenstroom vindt zijn toepassing bij heterogene systemen, uit twee fasen bestaande en waarbij er energie van de

¹⁾ Tijdschr. der Algem. Techn. Vereen. v. Beetw. en Raff. 1911-1912, p. 231.
²⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1913, p. 192.

ene fase in de andere overgaat, terwijl deze langs elkaar bewogen worden. Bij het afkoelen van een vloeistof zal bijv. warmte daarvan op het koelwater overgaan; in de zoutzuurfabriek zal bijv. uit een gasmengsel chloorwaterstof in het water overgaan, en zoo kan men vele voorbeelden noemen. In deze en dergelijke gevallen nu wordt het principe van tegenstroom toegepast en het is nu aanstonds duidelijk wat dit principe zeggen wil. Worden n.l. de beide fasen langs elkaar heen bewogen dan zijn er slechts twee mogelijkheden in de wijze waarop dat geschieden kan. Men kan n.l. beide fasen in dezelfde richting of in tegengestelde richting laten bewegen en men spreekt dan respectivelijk van gelijkstroom of tegenstroom.

Nu spreekt men altijd over het principe van tegenstroom, en nooit over dat van gelijkstroom, en daaruit volgt wel dat het eerste de voornaamste rol speelt en grote voordeelen biedt boven het tweede. Dat is dan ook inderdaad het geval en we zullen dus moeten nagaan welke die voordelen dan zijn.

Voordat we daaraan kunnen beginnen zullen we eerst nog een andere vraag moeten beantwoorden die men allicht stellen kan. Waarom moeten de beide fasen langs elkaar worden heen bewogen? Waarom laat men ze niet rustig staan terwijl de uitwisseling van energie zich tussen hen voltrekt?

We zullen al deze problemen aan een bepaald geval demonstreren en daartoe kiezen we het uitwisselen van warmte tussen twee vloeistoffen van verschillende temperatuur. Wij maken er opmerkelijk op dat de beide fasen in dit geval door een kunstmatige wand gescheiden moeten worden om te beletten dat zij zich, bij het langs elkaar stromen, met elkaar zullen vermengen.

I. *De beide fasen zijn in rust.*

In een vat bevinden zich, gescheiden door een wand, een warme en een koude vloeistof, die de temperaturen T_a en t_a hebben. Door roeren worden de temperaturen in beide vloeistoffen homogeen gehouden. De warmte zal nu door het gemeenschappelijk oppervlak der beide vloeistoffen, door de wand dus, van hogere naar lagere temperatuur gaan en dit zal voortgaan tot beide vloeistoffen dezelfde temp. t hebben aangenomen.

De grootte van het gemeenschappelijk oppervlak bepaalt hoeveel warmte per tijdseenheid kan overgaan en daar de inhoud van de vloeistof een maat is voor de hoeveelheid warmte die bij de temp.

T_a voorhanden is, is $\frac{\text{inhoud}}{\text{oppervl.}}$ dus een maat voor de tijd die

nodig is, om de vloeistof tot t af te koelen. Dit gebeurt dus te sneller naarmate de inhoud kleiner en het oppervlak groter is, d.w.z. naarmate het vat platter is.

Het spreekt nu wel vanzelf dat deze wijze van afkoelen voor de techniek onbruikbaar is. De grote vloeistofmassa's die afgekoeld moeten worden zouden reusachtige reservoirs vereisen met machtige roermachines er in en deze dure installaties zouden dan nog zeer onvoordelig werken.

In de fabriek tracht men het proces in een zo klein mogelijke ruimte te laten verlopen, en in plaats van de warme vloeistof in grote reservoirs te verzamelen, koelt men deze af, onmiddelijk nadat ze in de fabriek is ontstaan.

Om dit alles te bereiken moeten de vloeistoffen langs elkaar heen stromen.

II. *De beide fasen bewegen zich langs elkaar.*

Men laat dus warme vloeistof en koelwater over een zekere afstand langs een gemeenschappelijke wand stromen; door concentrische buisen bijv. waarvan de binnenste dan het grensvlak is. De vloeistof zal in betrekkelijk korte tijd het toestel gepasseerd zijn en dit moet dus zoo intensief kunnen werken dat de afkoeling in die tijd voltrokken is. Men zorgt dus dat de verhouding van $\frac{\text{inhoud}}{\text{oppervl.}}$ in het toestel klein genoeg is om de afkoeling in de vereiste tijd te kunnen volbrengen.

Op deze wijze heeft men dus een continu werkende afkoeling verkregen in een toestel dat betrekkelijk weinig ruimte inneemt.

A. *De vloeistoffen bewegen zich in gelijkstroom.*

Zij AB (fig. 1) de lengte van het gemeenschappelijk oppervlak, en stel dat beide vloeistoffen zich bewegen van A naar B, dan zal de temp. van de warme vloeistof dalen over $T_a - T_b$ en die van de koude zal stijgen over $t_a - t_b$. Was AB ∞ lang dan zouden T_b en t_b gelijk worden aan t .

Volgens de afkoelingswet van NEWTON is nu de hoef. warmte die per tijdseenheid van hoogere naar lagere temp. gaat op ieder oogenblik evenredig met het heersende temperatuurverschil. In 't algemeen geldt dus voor ieder punt van AB:

$$\frac{dQ}{d\Theta} = k(T - t).$$

Dus ook de snelheid waarmee de temperaturen der beide vloeistoffen elkaar naderen gehoorzaamt aan deze wet. Daar het temp.-verschil aanvankelijk groot is zullen de temperatuurlijnen in fig. 1 elkaar in het begin snel naderen. Hoe meer ze echter elkaar naderen, hoe kleiner het temp.-verschil en dus ook de snelheid waarmee ze elkaar naderen, worden zal. De vorm der temp.-lijnen zal dus in 't algemeen moeten zijn zoals fig. 1 aangeeft.



De temp. t , waartoe de lijnen asymptoties naderen kan berekend worden uit een vergelijking die aangeeft, dat: de hoef. warmte, door de warme vloeistof afgestaan is, gelijk aan die, welke door koude is genomen. Denken we ons dat het proces geheel ten einde loopt zodat beide vloeistoffen als eindtemperatuur t bereiken dan is de hoef. warmte, door de warme vloeistof afgestaan: $G_w \partial_w (T_a - t)$ en die, door de koude opgenomen: $G_k \partial_k (t - t_a)$, waarin $G_w =$ hoef. warme vloeist. die in zekere tijd van A naar B gaat, $G_k =$ de hoef. koude vloeistof die in dezelfde tijd van A naar B gaat, terwijl ∂_w en ∂_k de S.W. der vloeistoffen voorstellen.

Stelt men de uitdrukkingen aan elkaar gelijk dan kan men voor t vinden:

$$t = \frac{G_w \partial_w T_a + G_k \partial_k t_a}{G_w \partial_w + G_k \partial_k}$$

t is dus afhankelijk van de S.W. der vloeistoffen, van hun begintemperaturen en van hun snelheden, want G is de hoef. vloeistof die in een bep. tijd doorstroomt.

B De vloeistoffen bewegen zich in tegenstroom.

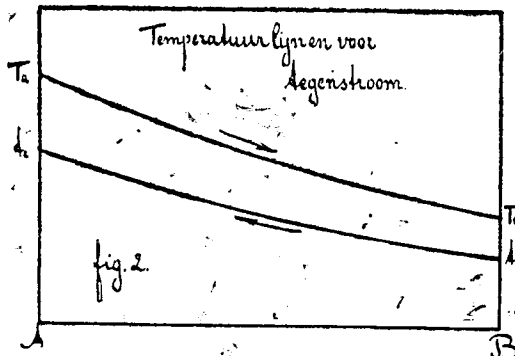
Stelt AB weer het gemeenschappelijk oppervlak voor dan nemen we nu aan dat de warme vloeistof van links naar rechts, en dat de koude in omgekeerde richting beweogen wordt.

De warme vloeistof komt op zijn weg in aanraking met steeds kouder koelwater en treedt ten slotte uit het toestel met een eindtemperatuur T_e die slechts weinig boven de begintemp. t_a van het koelwater ligt. Bij het koelwater is het juist andersom, dit zal van t_a stijgen tot t_e .

Hoe zal nu het temp.-verschil over AB verdeeld zijn?

Bij gelijkstroom, zagen we dat het temp.-verschil bij A was vastgelegd. De hoeveelheid warmte die nu op ieder punt door het oppervlak heen gaat is door die temperaturen volkomen bepaald. Bij A gaat er het meest door het oppervlak en dit wordt hoe langer hoe minder naarmate we B naderen.

Bij tegenstroom ligt zowel bij A als bij B slechts een der beide temperaturen vast en de anderen zullen zich op een of anderen wijze moeten instellen. Daar dus hier geen vaste temp.-verschillen zijn die bepalen hoeveel er op ieder punt door het opp. moet gaan, zal hier het omgekeerde gebeuren en zullen zich de temp.-verschillen instellen naar hetgeen er op ieder punt door het opp. heen kan. En daar het opp. homogeen is, zal er dus op ieder punt evenveel door kunnen gaan. De temp.-verschillen zullen zich dus zo willen instellen dat op ieder punt evenveel warmte door het oppervlak gaat. Hadden de vloeistoffen dus dezelfde S.W. dan zouden de temp.-lijnen evenwijdig lopen. Nu echter de S.W. verschillen, brengt het overgaan van een bep. hoeveelheid warmte niet dezelfde temperatuur-daling in de warme vloeistof te weeg, als de stijging in de koude is. Daardoor zullen de hellingshoeken der beide lijnen in ieder punt iets verschillen en de temperatuurlijnen lopen iets uit elkaar, zoals in fig. 2. Maar daardoor zal



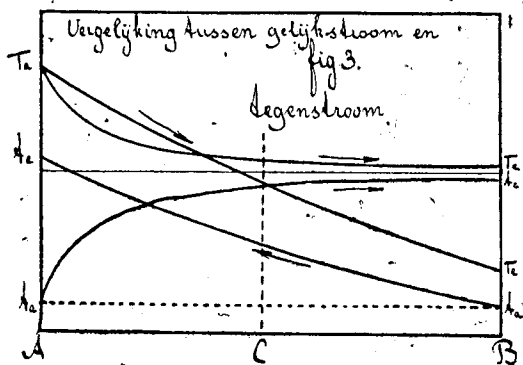
het temp.-verschil bij A iets groter zijn dan bij B (of omgekeerd) zodat de snelheid waarmee de warmte overgaat bij A toch iets

groter zal zijn dan bij B, d.w.z. bij A zullen de temp.-lijnen iets stijler zijn dan bij B en deze lijnen zullen dus een flauwe bocht vertonen.

Maken we nu het gezamenlik opp. AB langer, dan zal in de eerste plaats het temp.verval veel kleiner worden, omdat de temp. der warme vloeistof van T_a tot T_e over een veel langer afstand daalt. Maar bovendien zullen de vloeistoffen, doordat ze langer met elkaar in contact zijn, hun warmte veel vollediger kunnen uitwisselen, zodat de temperatuurlijnen dichter bij elkaar komen te liggen. Denken we ons $AB \infty$ lang dan vallen de temperatuurlijnen samen, hetgeen betekent dat de vloeistoffen in het toestel een reeks van thermiese evenwichtstoestanden doorlopen. De warmte wordt dus op omkeerbare wijze uitgewisseld. Daarbij wordt dan het grootst mogelijke nuttige effect bereikt. Inderdaad wordt in dat geval de warme vloeistof volledig afgekoeld tot t_a en de koude vloeistof volledig verwarmd tot T_a . En dat is inderdaad de grens van het mogelijke, dat men van deze warmte-overdracht verwachten mag.

C. Vergelijking tussen gelijkstroom en tegenstroom.

In fig. 3 hebben wij de temperatuurlijnen voor gelijk- en tegenstroom in één figuur verenigd en met behulp daarvan laat zich nu gemakkelijk het verschil tussen beide wijzen van werken demonstreeren.



In de eerste plaats wijzen wij er op dat het proces bij tegenstroom geleidelik verloopt en bij gelijkstroom niet. Bij tegenstroom is het temp.verschil over de gehele lengte bijna gelijk en de kleine variatie die er in is verdeelt zich eveneens over AB. Bij gelijkstroom daarentegen is het temp.verschil aanvankelijk zeer groot om snel af te nemen en asymptoties tot 0 te naderen.

Dit punt is van betekenis in de techniek omdat men dus in gevallen waarin de beide fasen zeer heftig op elkaar werken, door toepassen van het principe van tegenstroom het proces dwingen kan geleidelik te verlopen. Een goed voorbeeld hiervan is de zoutzuurfabriek waarin de met HCl bezwangerde ovengassen in tegenstroom over water worden geleid.

In de tweede plaats merken we op dat de uitwisseling van warmte bij tegenstroom veel vollediger is dan bij gelijkstroom. De hoeveelheid warmte, door de warme vloeistof afgestaan is immers: $Q = G_w \cdot \delta_w (T_a - T_e)$. Uit fig. 3 blijkt nu duidelijk dat $(T_a - T_e)$ en dus ook Q , bij tegenstroom veel groter is dan bij gelijkstroom.

Ten slotte wijzen wij er op dat bij gelijkstroom de uitwisseling bij C eigenlijk al is afgelopen, na dat punt heeft prakties geen afkoeling meer plaats. Verlengen van het opp. AB heeft dus bij gelijkstroom geen zin.

Bij tegenstroom daarentegen zagen we dat bij verlengen van AB het proces nog geleideliker en bovendien vollediger gaat verlopen; hier heeft het verlengen van het gemeenschappelijk oppervlak dus wel betekenis. Door deze bewerking slaagt men er in de werking van het toestel tot de grens van het mogelijke op te voeren, hetgeen bij gelijkstroom onmogelijk is.

Vandaar dan ook dat men in de zoutzuurfabriek een eindeloze reeks bonbonnes achter elkaar zet met een reaktietoren aan het einde. Daardoor wordt AB ontzachelik lang en kan het zo heftig verloopende oplossen van HCl in water op uiterst geleidelijke en volledige wijze worden volbracht.

Uit het voorgaande zou dus volgen dat het principe van tegenstroom alles voor had boven dat van gelijkstroom en dat er voor het laatste geen voordeel was te noemen boven het eerste. Dit is toch niet het geval. Het toepassen van gelijkstroom heeft één voordeel boven tegenstroom. In fig. 3 zagen we immers dat het afkoelen volgens gelijkstroom bij C al was afgelopen? Daaruit volgt dat men bij gelijkstroom dus met een betrekkelijk klein oppervlak toekomt. In gevallen waarin men dus niet zozeer prijs stelt op de geleidelikheid en de volledigheid van het proces kan men met een veel kleiner toestel toe. In bepaalde gevallen kan daardoor veel kostbaar materieel worden bespaard bij het bouwen der apparaten.

Er zij op gewezen dat men, inplaats van het verlengen van het oppervlak AB, ook de snelheden van beide vloeistoffen kan verminderen. Men krijgt dan hetzelfde effect want bij een kleinere

snelheid zijn de vloeistoffen, over dezelfde afstand, langer met elkaar in contact en zullen dus hun warmte vollediger kunnen uitwisselen. Dit maakt ten minste voor de theorie geen verschil want dit alles laat zich in de gedachte goed voorstellen. In de werkelijkheid echter zou men bij een zeer kleine snelheid het bezwaar krijgen dat de vloeistof niet voldoende in beweging was zodat ze niet op ieder punt homogeen van temperatuur was.

Ten slotte nog een opmerking over de vraag in welke gevallen het principe van tegenstroom (of gelijkstroom) kan worden toegepast.

In 't begin van dit artikel werd er reeds op gewezen dat dit principe wordt toegepast in heterogene systemen, uit twee fasen bestaande. Wij merken hier nog bij op dat het grensvlak daarbij natuurlijk en kunstmatig kan zijn zonder dat dit aan de beschouwingen iets veranderd. Alle mogelijke gevallen treft men in de techniek aan, hetgeen uit de volgende voorbeelden moge blijken:

1. systeem gas-gas, met kunstmatige grensvlak, wordt toegepast in recuperatoren waarin de van buiten komende secundaire lucht in tegenstroom met de verbrandingsgassen wordt geleid.

2. systeem gas-vloeistof, met natuurlijk grensvlak (vloeistofoppervl.), toegepast bij alle absorbtie van gassen door vloeistoffen, bijv. bij de condensatie van zoutzuur.

3. systeem vloeistof-vloeistof, met kunstmatige wand, toegepast in toestel voor afkoelen van een hete vloeistof, zoals in ons voorbeeld; ook toegepast in de diffuseurs der suikerfabrieken waarin suikeroplossing met water wordt uitgetrokken terwijl de celwanden der bieten de kunstmatige wand tussen beide vloeistoffen vormen.

4. systeem vast-vloeistof, met natuurlijke wand (het opp. der vaste stof), toegepast in de sodafabriek bij het uitlogen van ruwe soda.

5. systeem vast-gas, met natuurlijk grensvlak, toegepast in de chloorkalkfabriek waar het chloor in tegenstroom over kalk wordt geleid.

De enige mogelijkheid die er nog is bestaat in het systeem vast-vast, en dit vindt om begrijpelijke redenen geen technische toepassing.

Hiermee geloven wij het voornaamste van hetgeen over het principe van tegenstroom kan worden gezegd, te hebben behandeld.

Wij moesten daarbij vanzelf spreken over het principe van gelijkstroom. Beide principes vormen een eenheid van tegendelen die zich zonder schade niet afzonderlijk laten beschouwen.

Er is echter een punt in onze beschouwingen waarop wij uitvoeriger zullen moeten terugkomen. Dat is het verloop der temperatuurlijnen. In het bovenstaande hebben wij die op grond van een min of meer geloofwaardige redenering bepaald, maar VAN GINNEKEN heeft aangetoond dat die lijnen mathematisch te berekenen zijn. Deze berekening werd terwille van de overzichtelijkheid uit het bovenstaande weggelaten, in een volgend artikel echter zullen we trachten van dit punt nauwkeurig rekenschap te geven.

Rijswijk (Z.-H.), December 1918.

IETS OVER DE VERGIFTIGE WERKING DER MODERNE BRISANTE NITROSPRINGSTOFFEN

DOOR

C. F. VAN DUIN.

Daar somtijds over de vergiftige eigenschappen der moderne nitrospringstoffen zeer overdreven mededeelingen de ronde doen, lijkt het mij gewenscht een korte samenvatting te geven van de ervaringen, welke men in dit opzicht in de oorlogvoerende landen heeft opgedaan en daarbij, zoo mogelijk, die der Artillerie-Inrichtingen te vergelijken. Wij zullen ons daarbij hoofdzakelijk bepalen tot het picrinezuur, symm. trinitrotoluol en trinitrophenylmethyl-nitramine en de andere nitroverbindingen slechts in het kort aanstippen.

Onder deze laatste nemen de nitronaphtalinen en het m-dinitrobenzol een eerste plaats in. Over het dinitrobenzol heerscht algemeen ¹⁾ de meening, dat de bereiding en verwerking niet dan met zeer bijzondere voorzorgen mogen geschieden. Zelfs in geringe hoeveelheden kan deze verbinding voor bijzonder gevoelige personen zoo gevaarlijk zijn ²⁾, dat men zelfs bij laboratoriumwerk-

¹⁾ KOELSCH, Zentralblatt f. Gewerbehygiene, Juli 1917; Zeitschr. f. das ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 12, 109, 132, 155 (1917); zie ook aldaar 12, 62 (1917).

²⁾ Een der laboranten, die op het Scheikundig-Laboratorium der A.-I. bezig was, ± 50 gram m-dinitrobenzol uit alcohol om te crystalliseeren, werd daarbij zóó door hoofdpijn en duizeligheid bevangen, dat hij zijne werkzaamheden gedurende 1½ dag moest onderbreken.

zaamheden daarmede rekening moet houden, en het is dan ook alleen het gebrek aan trinitrotoluol geweest, dat het dinitrobenzol wederom meer in gebruik bracht. Geheel anders staat het met het mono-, di- en tri-nitronaphtaline; deze verbindingen kunnen van een technisch oogpunt uit als geheel gevaarloos worden beschouwd ¹⁾; KOELSCH beveelt zelfs aan, hen van de lijst der vergiftige verbindingen af te voeren.

Analoog aan m. dinitrobenzol gedraagt zich het dipicrylamine; deze verbinding veroorzaakt ernstige huidontstekingen en is zeer vergiftig ²⁾; vandaar, dat zij, niettegenstaande zijne vele voortreffelijke eigenschappen als springstof in den wereldoorlog niet dan noodgedwongen werd gebruikt en zooveel mogelijk is vervangen door het hexanitrodiphenylsulfide, waarover in dit opzicht in de literatuur nog geen gegevens te vinden zijn. Geheel als het dipicrylamine, doch, waarschijnlijk ten gevolge van de aanwezigheid eener zeer beweeglijke nitrogroep op plaats 3', ³⁾ nog heftiger, gedraagt zich zijn isomeer, het 2.4.6.2'3'4' hexanitrodiphenylamine. Zelfs bij de geringe hoeveelheden, die daarvan door ons werden verwerkt, kreeg een onzer tot tweemaal toe een vrij ernstige huidontsteking. Ook over het 2.4.6. trinitrodimethyldinitraminobenzol, het hexanitrodiphenylsulfon en het 2.4.6.3'4'6' hexanitrodiphenyloxyde ontbreken nadere gegevens; deze zouden trouwens alleen van belang zijn voor het trinitrodimethyldinitraminobenzol, daar het m.i. vrijwel als uitgesloten kan worden beschouwd, dat de beide laatstgenoemde verbindingen ingang in de springstoftechniek zullen vinden. Van dit product kan men echter, op grond van de bij het trinitrophenylmethylnitramine opgedane ervaringen, vrij sterk vergiftige eigenschappen verwachten.

Over het trinitrophenylmethylnitramine, dat als inleidingslading in den wereldoorlog zooveel werd gebruikt, zijn de mededeelingen echter niet talrijk; ESCALES ⁴⁾ en COLVER ⁵⁾ vermelden, dat men bij de fabricages wegens de zeer vergiftige eigenschappen zeer bijzondere hygiënische voorzorgsmaatregelen moet nemen; in het algemeen schijnt men in Engeland ⁶⁾ deze verbinding als minder gevaarlijk te beschouwen. Aan de Artillerie-Inrichtingen hebben wij met dit

1) KOELSCH, l.c.

2) CARTER, Zeitschr. f. das ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 8, 251 (1913).

3) VAN DUIN, Dissertatie, Utrecht 1918, 54.

4) ESCALES, Nitrosprengstoffe, Leipzig 1915, 194.

5) COLVER, High Explosives, London 1918, 372.

6) Health of the Munition Worker, London 1917, 104.

product een goede ervaring opgedaan, hoewel alleen dezelfde voorzorgsmaatregelen waren genomen als voor hen, die met trinitrotoluol werkten; de verwerkte hoeveelheid was echter niet groot en het product zeer zuiver.

Ook over picrinezuur zijn de meeningen verdeeld; RUDELÖF ¹⁾, ESCALES ²⁾ en COLVER ³⁾ meenen, dat trinitrotoluol picrinezuur zoo gemakkelijk kon verdringen, omdat picrinezuur o.a. zowel bij de fabricage, het verwerken van het poedervormige product, als bij het smelten daarvan, vergiftige dampen uitstoot, terwijl de fabricage en verwerking van trinitrotoluol zonder de minste bezwaren verloopt. KOELSCH ⁴⁾ en CURSHMANN ⁵⁾ daarentegen laten zich over picrinezuur in zeer gunstigen zin uit; de eerstgenoemde beschouwt picrinezuur voor de springstofbedrijven als bijna niet vergiftig, een opvatting welke in Engeland ⁶⁾ klaarblijkelijk ten volle wordt onderschreven: „Workers, engaged in the use of picric acid, however, are usually regarded as being employed in a non poisonous occupation”. De aan de Artillerie-Inrichtingen opgedane ervaring sluit zich echter meer bij de reeds vermelde meening van RUDELÖF, ESCALES en COLVER aan, hoewel vergiftiging door picrinezuur nimmer is geconstateerd.

Van het meeste belang is echter het trinitrotoluol; uit de desbetreffende literatuur blijkt duidelijk, dat men algemeen het gezuiverde, omgekristalliseerde product als een gevaarlooze stof beschouwt, die zonder bezwaar verwerkt kan worden ⁷⁾, zulks in tegenstelling met de nitrobenzolen, welke hunne zoo zeer vergiftige eigenschappen ook in zuiveren toestand behouden, welk verschil door KOELSCH ⁸⁾ aan den invloed der methylgroep wordt toegeschreven; welke een „abschwächend, entgiftende” werking uitoefent. In verband daarmee zij dan ook opgemerkt, dat nitroxylol (welke nitroverbinding staat niet opgegeven, doch vermoedelijk trinitroxylol) bij dierproeven een geheel ongevaarlijke stof bleek te zijn. Alleen bij hen, die zeer gevoelig zijn voor nitroverbindingen en bij zeer langdurige tewerkstelling onder ongunstige bij-omstandigheden,

1) RUDELÖF, Zeitschr. f. das ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 2, 4 (1907).

2) ESCALES, l.c. p. 314.

3) COLVER, l.c., p. 243.

4) KOELSCH, Zeitschr. f. das ges. Schiesz. und Sprengstoffwesen 12, 132, 155 (1917).

5) CURSHMANN, Zentralblatt f. Gewerbehygiene 6, 93 (1918).

6) Health of the Munition Worker, bktz. 165.

7) KOELSCH, l.c.; RUDELÖF, l.c.; CURSHMANN, l.c.; ESCALES, l.c.; MOLINARI en QUARTIERI, Zeitschr. f. d. ges. Schiesz- und Sprengstoffwesen 8, 405, 432 (1913).

8) KOELSCH, Ibid, 12, 109, 132, 155 (1917).

kan het zuivere trinitrotoluol lichte vergiftigingsverschijnselen te voorschijn roepen, welke echter veel minder gevaarlijk zijn dan die, veroorzaakt door nitrobenzolen en ook nimmer ernstige gevolgen hebben.

Anders staat het echter met onzuiver trinitrotoluol ¹⁾; deze stof kan wel degelijk de bron zijn van een meer of minder ernstige vergiftiging, en wel des te meer, naar mate het product minder zuiver is. COLVER ²⁾ schrijft deze werking toe aan de aanwezigheid van β - en γ -trinitrotoluol in het ruwe product, welke beide verbindingen door de aanwezigheid eener beweeglijke nitrogroep met aminoverbindingen in het organisme salpeterigzuur doen ontstaan; KOELSCH ³⁾ daarentegen geeft als oorzaken de aanwezigheid van nitrobenzolen, niet-nitreerbare koolwaterstoffen en resten van nitreuze dampen op, doch bovenal die van tetranitromethaan, welke laatste verbinding bijna algemeen als de bron der vergiftigingsverschijnselen wordt beschouwd, te meer, daar het gebleken is een zwaar vergift te zijn, en het zich bij geringe temperatuursverhoging ⁴⁾ reeds vervluchtigt. De ervaring der Artillerie-Inrichtingen is met het bovenstaande geheel in overeenstemming; met het zuivere product hebben zich geen bezwaren voorgedaan; met het technische met een stolpunt van 74° — 76° slechts weinige, doch meer, toen een zeer onzuiver trinitrotoluol werd verwerkt. Dit laatste was dan ook zoo verontreinigd, dat zich bij het persen een donkere olie daaruit afscheidde.

Hembrug — Zaandam, Scheikundig-Laboratorium der Munitiefabriek.

1) Zie behalve de boven voor trinitrotoluol reeds geciteerde literatuur-ook: Zeitschr. f. das ges. Schiesz. und Sprengstoffwesen 12, 65 (1917).

2) COLVER, l.c. p. 206.

3) KOELSCH, l.c.

4) Volgens KOELSCH boven 13° ; volgens COLVER bij $\pm 40^{\circ}$.

OVER ORGANISCHE FLUORVERBINDINGEN

3e mededeeling

DOOR

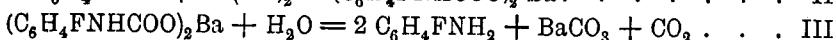
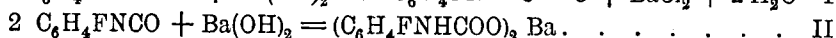
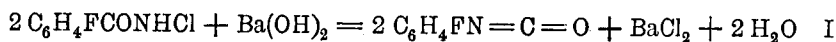
I. J. RINKES.

In het proefschrift van R. A. WEERMAN: „Over de inwerking van natriumhypochloriet op amiden van onverzadigde zuren en oxy-zuren” wordt op bld. 5 de bewering van MEYER en HUB¹⁾, dat orthofluorbenzamide door de reactie van HOFMANN geen orthofluoraniline zou opleveren, onwaarschijnlijk geacht.

De aangehaalde mededeeling luidt als volgt:

„Bei Versuchen, den eventuellen Einflusz von Orthosubstituenten auf den Verlauf des Hoffmannschen Abbaues halogenierter Benzamide festzustellen, machten wir die überraschende Beobachtung, dasz sich aus Orthofluorbenzamid nach dem üblichem Verfahren überhaupt kein Fluoranilin erhalten lässt, dasz vielmehr das Ausgangsmaterial, soweit es nicht verharzt, unverändert, beziehungsweise in Form von Fluorbenzoësäure zurückerhalten wird”.

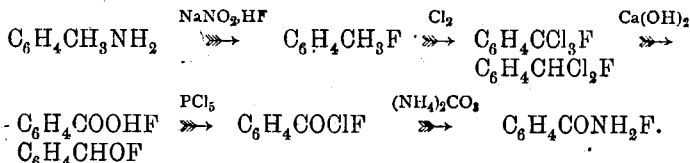
Ten einde deze quaestie uit te maken, werd orthofluorbenzamide door mij met behulp van natriumhypochloriet omgezet in orthofluor-chlorylbenzamide, dit door bariumhydroxyde in orthofluor-carbaminezure baryt omgezet en vervolgens dit zout door koken met water in orthofluoraniline, bariumcarbonaat en kooldioxyde gesplitst. Verharsing had hierbij niet plaats, terwijl de opbrengst zoo goed was, dat ik het orthofluoraniline als uitgangsmateriaal voor de bereiding van andere orthogesubstitueerde fluorverbindingen kon gebruiken. De reactie's, die bij laatstgenoemde processen plaats vonden, worden door de volgende vergelijking uitgedrukt²⁾:



Uitgangsmateriaal voor de bereiding van orthofluorbenzamide en het straks te beschrijven orthofluorbenzaldehyde was orthololuïdine, dat naar het volgende schema werd omgezet:

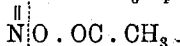
1) Monatshefte 31, 936 (1910).

2) Proefschrift WEERMAN, p. 17.



De directe oxydatie van orthofluortoluol tot orthofluorbenzoëzuur door middel van kaliumpermangaat leverde aan SLOTHOUWER ¹⁾ een opbrengst van 36 0/0. Veel beter beviel mij de chloreering, waarbij men het tevens in zijn macht heeft, de reactie bij het invoeren van twee chlooratomen te laten staan, waardoor ook de bereiding van orthofluorbenzaldehyde mogelijk wordt. Door kaliumpermangaat laat zich deze verbinding zeer gemakkelijk tot orthofluorbenzoëzuur oxydeeren.

Het parafluorbenzaldehyde werd op dezelfde wijze als de ortho-verbinding uit parafluortoluol gewonnen en door middel van hydroxylaminchlorhydraat en de berekende hoeveelheid soda omgezet in het oxim, hetwelk het *parafluorantialdoxim* bleek te zijn (stolpunt 81,2°). Uit het zoutzure zout werd door soda een oxim geregenereerd (smeltna kristallisatie uit aether 116° à 117°), dat *parafluorsynaldoxim* was, daar de acetylverbinding door soda bij gewone temperatuur in parafluorcyaanbenzol werd omgezet: $\text{C}_6\text{H}_4\text{FC}(\text{H}) \gg \text{C}_6\text{H}_4\text{FCN}$. Deze



verbinding was identiek met het vroeger uit parafluoraniline bereide parafluorcyaanbenzol ²⁾. Voor de verbinding van het stolpunt 81,2° blijft dus de anticonfiguratie over: $\text{C}_6\text{H}_4\text{FCH}$



Het oxim van orthofluorbenzaldehyd werd door droog chloorwaterstof in aetherische oplossing in het zoutzure zout omgezet, hetwelk met soda weer het oorspronkelijke oxim terug leverde. Dit gedrag van ortho- en parafluorbenzaldoxim is dus geheel in overeenstemming met dat van ortho- en parachloorbenzaldoxim ³⁾. Orthochloorbenzaldoxim levert een hydrochlooraat, waaruit met soda weer het oorspronkelijke oxim wordt geregenereerd, terwijl parachloorbenzaldoxim door deze bewerkingen in de synvorm overgaat. Daar het uit orthochloorbenzaldehyd verkregen oxim de anticonfiguratie had, mag dit om redenen van analogie ook voor het oxim van orthofluorbenzaldehyd worden aangenomen.

1) Academisch Proefschrift, p. 17.

2) RINKES, Chem. Weekbl. 1914, 362.

3) ERDMANN, Ann. der Chem. 272, 148 (1892).

Het orthofluoraniline, dat ik in aanzienlijke hoeveelheden uit orthofluorbenzamid had bereid, werd door mij als uitgangsmateriaal ter verkrijging van andere orthofluorverbindingen gebezigd.

Het orthofluorjoodbenzol ontstond in een opbrengst van circa 40 % van de theoretische.

Mijne pogingen, om orthofluoraniline om te zetten in het overeenkomstige phenol, hadden evenmin succes als vroeger ¹⁾. Werkt men volgens het voorschrift van GATTERMANN ²⁾ voor de omzetting van aniline in phenol, dan verharst alles. Herhaalde ik de methode uit de pas geciteerde verhandeling ¹⁾, dan ontstond wel is waar in geringe hoeveelheid orthofluorphenol, maar te weinig, om als bereidingsmethode te dienen.

Verder isoleerde ik nog het door WALLACH en HEUSLER ³⁾ uit fluorbenzoldiazopiperidid en geconcentreerd joodwaterstofzuur reeds bereide parafluorjoodbenzol. Van ortho- en parafluorjoodbenzol werden nauwkeurig stolpunt en kookpunt bepaald. De kennis hiervan was vooral daarom van belang, omdat ik intusschen de ontleding van phenyljodidfluoride in studie had genomen, in de hoop hierdoor tot een in de kern gesubstitueerd joodbenzol te komen. KEPPLER ⁴⁾ had drie glazen buizen met phenyljodidchloride gevuld, er een in donker, een in diffuus licht en een in zonlicht bewaard. In de eerste was na twee maanden, in de tweede na één maand en in de derde na een paar dagen de inhoud vloeibaar geworden, terwijl bij het openen chloorwaterstof ontweek en uit het residu parachloorjoodbenzol verkregen werd. $C_6H_5JCl_2 = C_6H_4JCl + HCl$. Door WILLGERODT zijn in zijn boek „Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod” nog tal van voorbeelden verzameld, waarbij het chloor van phenyljodidchloriden onder chloorwaterstofontwikkeling naar de kern verhuisde. Zoo hoopte ik door zelfontleding van het door mij bereide phenyljodidfluoride en van parafluorphenyljodidfluoride tot in de kern gefluoreerde joodbenzolen te komen. Het gemakkelijk toegankelijke phenyljodidchloride werd door natronloog in jodosobenzol ⁵⁾ en dit door rookend fluorwaterstofzuur in phenyljodidfluoride ⁶⁾ omgezet. Daar deze verbinding onmiddellijk op glas inwerkte en ik niet in het bezit van een platina reageerbuis was, werd het praeparaat in een goed

1) Chem. Weekbl. 1912, 783.

2) Die Praxis des organischen Chemikers, 6^e Auflage, 205.

3) Ann. der Chem. 243, 228 (1888).

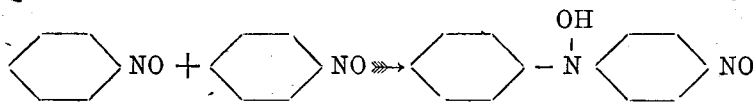
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1136 (1898).

5) GATTERMANN, Praxis des organischen Chemikers, 6^e Auflage, p. 206.

6) WEINLAND und STILLE, Ann. der Chem. 328, 135 (1903).

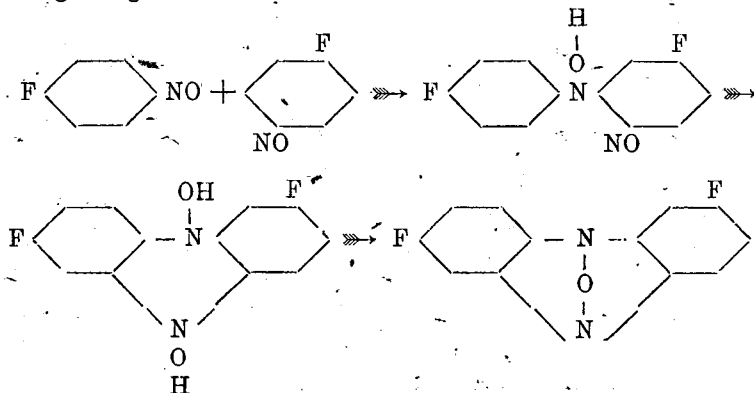
gekurkte koperen reageerbuis bewaard. Na een half uur verwarmen in een kokend waterbad en na drie maanden bewaren bij kamertemperatuur werd het product aan gefractioneerde destillatie onderworpen. Er ging slechts zeer weinig beneden 190° over, zoodat eventueel gevormd ortho- en parafluorjoodbenzol slechts in geringe hoeveelheid aanwezig konden zijn. De hoofdmassa destilleerde boven 200° en stelde gedeeltelijk kristallijn.

Blijkens het smeltpunt 68° was waarschijnlijk diphenyl gevormd. Verder laat ik hier eenige bijzonderheden volgen over het gedrag van parafluornitrosobenzol ten opzichte van geconcentreerd zwavelzuur.



Terwijl nitrosobenzol zich onder den invloed van dit reagens tot tot paranitrosodiphenylhydroxylamin polymeriseert, hebben BAMBERGER en HAM¹⁾ onderzocht, hoe verschillende nitrosobenzolen, waarin de para-plaats bezet is, zich ten opzichte van dit reagens gedragen. Zoo geeft de inwerking van zwavelzuur op parachloornitrosobenzol als hoofdproduct dichloorphenazin - N - oxyd.

Op geheel analoge wijze gedraagt zich parafluornitrosobenzol, dat als volgt reageert:



Bij gebrek aan een parastendig waterstofatoom condenseert zich parafluornitrosobenzol met een orthostendig, zoodat als tusschenproduct ortho-nitrosodifluorphenylhydroxylamin en difluorphenazindihydroxyde kan worden aangenomen. Als hoofdproduct van de reactie werd difluorphenazin - N - oxyd verkregen.

¹⁾ Ann. der Chem. 382, 82 (1911).

Experimenteel gedeelte.

Orthofluorbenzaldehyde.

35 gram orthofluorchloortoluol, gemengd met 3 à 4 gr. phosphor-pentachloride, werd gedeeltelijk gedompeld in een oliebad van 180 à 200° en in helder diffuus licht gechloreerd door een drogen stroom chloor, totdat de gewichtsvermeerdering ongeveer 22 gr. bedroeg. Vooral in het begin is krachtig koelen gewenscht. Het reactieproduct werd zonder nadere zuivering met 400 cM³. water en 90 gr. calciumcarbonaat gedurende drie uren in een oliebad van 130° verhit, waarna het mengsel van orthofluorbenzaldehyde en ortho-fluorbenzylalcohol door stoomdestillatie van het calciumortho-fluorbenzooat werd gescheiden, terwijl door een geconcentreerde bisulfiet-oplossing het aldehyde werd opgelost en later met behulp van soda weer werd afgescheiden. Het orthofluorbenzaldehyde destilleerde bij 174° en 755 mM. en stolde bij -- 44.5°, rook wel naar bittere amandelen, maar toch veel scherper dan het niet gesubstitueerde benzaldehyde.

12.4 gr. orthofluorbenzaldehyde werd met 8.7 gr. hydroxylamin-chloorhydraat en 6.6 gr. natriumcarbonaat gemengd en de reactievloeistof na 4 uur staan uitgeaetherd. Nadat de grootste hoeveelheid aether door destillatie verwijderd was, stolde het residu in een vacuumexsiccator tot regelmatige, ruitvormige kristallen van wel 1 cM. zijde. Het stolpunt van het orthofluorbenzantialdoxim was na 2 maal kristalliseeren uit petroleumaether 62.6°.

5 gr. oxim werd opgelost in 100 cM³. absolute aether en hierin tot verzadiging droog zoutzuur gas geleid. Het hydrochloraat scheidde zich spoedig in kristalnaaldjes af, die in een capillaïrbuisje bij ongeveer 97° onscherp smolten. Door middel van sodaoplossing en aether werd een oxim geïsoleerd, dat hetzelfde stolpunt en denzelfden kristalvorm vertoonde.

Het orthofluorbenzoëzuur werd uit de oplossing van zijn calcium-zout door geconcentreerd zoutzuur afgescheiden, verder door uit-aethering van de moederloog verkregen. De omzetting door middel van phosphor-pentachloride en de amideering door ammoniumcarbonaat biedt verder niets bijzonders.

Parafluorbenzaldehyde.

De bereiding van parafluorbenzaldehyde uit parafluortoluol¹⁾ en van het oxim is geheel gelijk aan die van de orthoverbinding.

Het parafluorbenzaldehydē stonde bij -10.0° , het destilleerde bij 758 mM. en 181° , en oxydeerde, zooals te verwachten was gemakkelijk door de zuurstof van de lucht tot parafluorbenzoëzuur; het parafluorbenzantialdoxim stonde na kristallisatie uit benzol bij 81.0° , na een herhaalde kristallisatie uit dit oplosmiddel bij 81.2° , zoodat de stof zuiver was.

5 gr. parafluorbenzantialdoxim werd in 100 cM³. absolute aether opgelost en hierin droog chloorwaterstof geleid. Het zoutzure zout werd gemengd met geconcentreerde soda-oplossing, het zich afscheidende keukenzout door watertoevoeging opgelost. Het in water onopgelost gebleven parafluorbenzsynaldoxim werd omgekristalliseerd uit aether; smeltpunt 116 à 117° .

4.3 gr. van dit oxim werd met de theoretische hoeveelheid azijnzuur-anhydride $\frac{1}{2}$ uur in een kokend waterbad verwarmd, de gevormde acetylverbinding met soda-oplossing gemengd en het parafluorcyaanbenzol overgeblazen met stoom. Het stolpunt was 33.2° , terwijl dat van zuiver parafluorcyaanbenzol uit parafluoraniline 34.8° bedraagt. Het mengstolpunt van gelijke gewichtsdeelen van de op verschillende manieren bereide verbinding was 34.2° , zoodat de identiteit bewezen is.

Orthofluorjoodbenzol.

6 gr. orthofluoraniline werd gemengd met 25 cM³. geconcentreerd zoutzuur en 75 cM³. water en gediazoteerd door een oplossing van 4.25 gr. natriumnitriet. Nadat de diazovloeistof in een oplossing van 10 gr. joodkalium was gegoten, begon de stikstofontwikkeling onmiddellijk. Na een half uur staan bij gewone temperatuur werd het gevormde orthofluorjoodbenzol overgeblazen met stoom en van jodium bevrijd door een natriumthiosulfaat-oplossing. Het destilleerde bij 188.6° en 759 mM. en stonde bij -41.5° .

Parafluorjoodbenzol.

37 gr. parafluoraniline werd gemengd met 150 cM³. sterk zoutzuur en 300 cM³. water en gediazoteerd door een geconcentreerde

¹⁾ Het hiervoor noodige paratoluïdine dank ik aan de welwillendheid van Dr. J. F. B. VAN HASSELT te Rotterdam.

oplossing van 28 gr. natriumnitriet. De diazovloeistof werd in een oplossing van 60 gram joodkalium gegoten, waarna het ontstane parafluorjoodbenzol op de bij de orthoverbinding aangegeven wijze gezuiverd werd. De opbrengst was bijna quantitatief. Het destilleerde bij 183.2° en 760 mm. WALLACH en HEUSLER ¹⁾ geven 182° tot 184° als kookpunt op.

Wordt parafluorjoodbenzol in een mengsel van koolzuur en alcohol gedompeld dan stolt het bij -27.2° tot groote kristalblaadjes. Het parafluorjoodbenzol heeft nog een tweede stolpunt. Een andere portie, die langen tijd in koolzuur en alcohol had gestaan, smolt bij ongeveer -18° en verschilde in kristalvorm. Werd het parafluorjoodbenzol, stolpunt -27.2° gesmolten en daarna geënt met deze modificatie, dan trad stolling op bij -19.3°.

Orthofluoraniline.

2.78 gr. orthofluorbenzamid (ook met een viermaal zoo groote hoeveelheid heb ik de reactie herhaaldelijk uitgevoerd) werd zeer fijn gewreven en bij portie's gebracht in 25.8 cm³. natriumhypochloriet-oplossing en onder koeling met ijs geschud, totdat bijna alles in oplossing was gegaan. Deze oplossing werd gemaakt van de sterkte, zooals door Dr. WEERMAN ²⁾ is aangegeven en bevat 1 gram-molecule natriumhypochloriet in 1290 cm³. Na toevoeging van 20 cm³. ijskoud 25% zwavelzuur kwam het orthofluorchlorylbenzamid tot afscheiding en kon na afzuiging terstond verder worden verwerkt.

Ter bepaling van het smeltpunt werd het ruwe product omgekristalliseerd uit benzol en in vacuo boven zwavelzuur gedroogd. Het vormde kleurlooze prisma's die bij 87° smolten.

2.15 gr. orthofluorchlorylbenzamid werd met een oplossing van 4 gr. gekristalliseerd bariumhydroxyde tot ongeveer 35° verwarmd, waarbij het orthofluorcarbaminezure, baryt weldra begint te kristalliseeren. Werd dit zout aan een stijgenden-koeler met water verwarmd, dan werd de oorspronkelijke heldere oplossing spoedig troebel, er had koolzuur-ontwikkeling en vorming van oliedruppels van orthofluoraniline plaats, hetgeen door de vergelijking III in het theoretisch gedeelte wordt uitgedrukt. Het is echter volstrekt niet noodig, het orthofluorcarbaminezure bariumzout te isoleeren. Gewoon-

¹⁾ l.c.

²⁾ Academisch Proefschrift, p. 31.

lijk mengde ik het orthofluorchlorylbenzamid met de oplossing van de berekende hoeveelheid bariumhydroxyde en leidde in dit mengsel stoom. Het met waterdamp destilleerende orthofluoraniline was voor verdere omzettingen reeds voldoende zuiver. Het werd geïdentificeerd door den kristalvorm en het smeltpunt (77°) van het orthofluoracetanilide, verkregen door een kleine hoeveelheid met de berekende hoeveelheid azijnzuuranhydride in een milieu van benzol een korten tijd te verhitten.

Difluorphenazin — N — oxyd.

Het benodigde parafluornitrosobenzol werd uit parafluoraniline bereid door oxydatie met ammoniumpersulfaat ¹⁾. 9 gr. parafluornitrosobenzol, opgelost in 40 cM³. ijsazijn, werden onder ijskoeling gedruppeld bij 40 cM³. geconcentreerd zwavelzuur. Na $\frac{1}{4}$ uur staan werd op ijs uitgegoten en het zich afscheidende, roodbruine neerslag met dubbelnormale natronloog en dan met water gewasschen en omgekristalliseerd uit veel kokenden alcohol onder toevoeging van beenderenkool. Het kristalliseerde hieruit in korte, geel bruin gekleurde naalden, die bij 150° onder ontleding smolten. Dit smeltpunt liet zich door verdere zuiveringsmethoden niet verhoogen. In kleine hoeveelheden kon de verbinding in het absolute vacuum gesublimeerd worden, waarbij ze geel gekleurd werd. Daar het difluorphenazin — N — oxyd reeds bij 120° teekenen van ontleding vertoont, is het gewenscht, de temperatuur van het oliebad niet boven 110° te nemen.

Opmerkelijk is het lage smeltpunt dezer difluorverbinding. De overeenkomstige dichloorverbinding smelt bij $237.5 - 238^{\circ}$ en ook het phenazin — N — oxyd heeft een veel hooger smeltpunt dan de difluorverbinding.

0.1992 gr. gaven 19.8 cM³. stikstof van 15° en 783 mM. Berekend N-gehalte voor C₁₂H₆F₂N₂O 12.07%, gevonden 11.93%.

0.0605 gr. gaven 0.1380 gr. CO₂, gevonden 62.2%, berekend 62.07% C, 0.1154 gr. gaven 0.0338 gr. calciumfluoride, gevonden 14.3% F, berekend 16.3%. Het te lage fluorgehalte is ongetwijfeld toe te schrijven aan de geringe hoeveelheid stof, die ik voor de analyse gebruikte.

Bolsward, Chem. Labor. der Rijkszuivelschool, December 1918.

¹⁾ RINKES, Chem. Weekbl. 1914, 363.

Boekaankondigingen.

Prof. Dr. W. HERZ, *Moderne Probleme der allgemeinen Chemie.*
 V Stuttgart, FERD. ENKE; 1918, Mk. 3.60.

Het boekje is ontstaan uit vier voordrachten, die de schrijver onveranderd in druk heeft laten verschijnen. Hij behandelt hierin:

1. Die Erhaltungsgesetze und ihre Grenzen.
2. Die Aggregatzustände.
3. Die naturwissenschaftlich-reale Existenz der Molekeln und Atome.
4. Die Radioaktivität und die Entwicklung des Elementenbegriffs.

De onderwerpen zijn zoo behandeld, dat de vakkundigen er weinig nieuws in zullen vinden. Voor den beginneling echter is 't een zeer goede oriëntering in de nieuwere ontwikkeling van de physische chemie, ofschoon het hier en daar wel wat te oppervlakkig is om zonder meer begrijpelijk te zijn. Daarom is 't volkomen gemis van literatuuropgaven dubbel te betreuren. Overigens moet opgemerkt worden, dat de onderscheiding van de aggregaatstoestanden bij kritische beschouwing zal blijken niet geheel door te voeren te zijn, wat de schrijver niet voldoende laat uitkomen.

Dit bezwaar doet echter aan de bruikbaarheid van het boekje niets af.
 H. L.

Wiskundige hoofdstukken, dienende als noodzakelijke inleiding tot de differentiaal- en integraalrekening voor den technicus, die de hoogere wiskunde door zelfstudie wil leeren. Tevens bevattende: de eigenschappen en constructies der kromme lijnen en oppervlakken, welke voor den technicus van belang zijn, door W. J. HEYDEMAN, 2e druk; 1914, 145 pp., f 2.—. Uitgave Æ. E. KLUWER, Deventer.

Differentiaalrekening voor den technicus door W. J. HEYDEMAN, 2e druk; 1915, 120 pp., f 2.—. Uitgave Æ. E. KLUWER, Deventer.

Ondergeteekende heeft gemeend, om, hoewel alleen het tweede boek ter bespreking was ontvangen, daarbij ook het eerste te moeten noemen, daar ze vrijwel onafscheidelijk zijn. Wanneer men op een eenvoudige wijze een gemakkelijk overzicht wilde verkrijgen van de differentiaalrekening, dan zocht men gewoonlijk eerst in een of andere „Sammlung” en heel wat Göschen-exemplaren zullen zoo hun weg hier gevonden hebben.

Zoo men echter de bovengenoemde uitgaven kent, is het zoeken overbodig, want werkelijk zijn de boeken van den Heer HEYDEMAN in alle opzichten aan te bevelen. Overal is de stof zeer duidelijk behandeld en bemerkt men, dat de schrijver de onderwerpen meermalen mondeling moet hebben toegelicht.

Wat nu de inhoud betreft, het eerste algemeene deel geeft: de binomiale formule van NEWTON — logarithmen — aard der getallen — functies — grenswaarden of limieten — kromme lijnen en soorten daarvan —

oppervlakken en soorten daarvan — reeksen — vergelijkingen en partieele breuken. Het tweede deel geeft een leergang der differentiaalrekening en hieromtrent zijn geen algemeene opmerkingen te maken.

Een 400 vraagstukken stellen de gebruikers in de gelegenheid hunne kennis van de verwerkte stof te toetsen.

De druk is keurig verzorgd.

H. C.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Pierre Malotaux † In de Januari-aflevering van „Vooruitg. v. d. techniek en chemie der suiker-ind.” treft men een herdenking aan van wijlen den Heer P. MALOTAUX (geb. 1863, overl. 25 Dec. 1918), in leven directeur der beetwortelsuikerfabriek „Sas van Gent” te Sas van Gent.

Dr. J. W. TERWEN, leeraar aan de 1e H.B.S. te Enschede, is benoemd tot scheikundige aan de N. V. Stikstofbindings-industrie „Nederland” te Dordrecht.

Scheikundige voor fysisch-chemische onderzoekingen met belangstelling voor biochemische vraagstukken wordt gevraagd aan het Rijkslandbouwproefstation te Groningen (2e Afdeling). De wedde wordt bepaald naar aanspraken. Sollicitatie vóór 23 Februari a.s. Men zie verder de oproeping Staatscourant 3 Februari.

Mevr. de Wed. Mr. R. DRIESSEN TER MEULEN—BURGSMa te Zuidlaren heeft aan curatoren der Rijks-Universiteit te Groningen ten geschenke aangeboden het origineel portret (pastel) van wijlen Dr. PETRUS DRIESSEN, in leven hoogleeraar in de scheikunde aan de Groninger Hoogeschool (van 1791 tot 1828).

Een reproductie van dit portret wordt binnenkort in het Chemisch Weekblad opgenomen bij de bespreking van een publicatie van DRIESSEN.

Utrechtsche Chemische Kring. Op de vergadering van 13 Febr. 1919 sprak Dr. C. F. VAN DUIN over „Het „waarom” der moderne brisante springstoffen” en de Heer J. STRAUB, scheik. ing., over „De noodzakelijke grootte van monsters voor technische analyse”.

Technologisch Gezelschap te Delft. Op 13 Februari hield Dr. C. J. VAN NIEUWENBURG een voordracht over „De industriële ontwikkeling van Zuid-Limburg in het heden, het verleden en de toekomst”.

Naar de „N.R.Ct.” mededeelt, wordt de bekende oude Thocendijksche Meestof te Dinteloord, die ongeveer 1800 M. lang is en die dagteekent van 1793, voor afbraak verkocht en gesloopt.

Op een den 19den Febr. te houden vergadering van de Nederlandsche afdeling der Nederl.-Indische Maatsch. van Nijverheid en Landbouw zal Dr. J. J. A. WIJS spreken over de beteekenis van Nederl.-Indië als producent van oliën en vetten.

Het „Handelsblad” deelt mede, dat de firma „De Gezamenlijke Buskruidmakers van Holland, Utrecht en Zeeland” heeft opgehouden te bestaan. Men tracht haar fabriek voor andere doeleinden te gebruiken.

Vraag en aanbod.

Tijdschriften, boeken, enz.

Ter overneming gevraagd:

Zentralblatt f. Biochemie und Biophysik, Bd. 12 geheel en Bd. 13, Heft 7, 8.

Ter overneming aangeboden:

Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 5 (1896-97) tot en met 7 (1898-99), ingenaaid; 8 (1899-1900) tot en met 13 (1904-06), gebonden; 14 (1905-06) tot en met 26 (1917-18), in afl.

Chemical World 1 (1912)-3 (1914), in afl., niet verder verschenen.

Chemische Zeitschrift 1 (1901-02) tot en met 6 (1907), waarvan de eerste drie jaargangen gebonden (halffinnen).

Handelingen v. h. Ned. Natuur- en Geneesk. Congres I (1887)-XVI (1917).

Nederl. tijdschr. v. pharm., chemie en toxicol. (HAAKMAN), 1868-1886.

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

Chemische producten, enz. 1)

Te koop gevraagd 2):

arsenicum †
bismuth, metalen (liefst zuiver, in
staaffes, poeder of anderen vorm) †
bladgelatine (witte) †
borium †
chromaaluin †
kaliumchloraat †
kaliumsulfocyanaat (chem.
zuiver) †

kopersulfaat †
nikkelzouten †
paraffine-olie (met een ontvlam-
mingspunt van 240°) †
soda (chem. zuiver. watervrij) †
vaseline (witte, reuk- en smaak-
loos)

Te koop aangeboden:

anti-chloor †
beukenhoutteer †
bitterzout †
boorolie †
chloorzwavel †
chloorzinkloog (50°) †
citroenolie †
cylinderolie †
glauberzout †
krijt †
lithopone †
loodwit †
melkzuur †
natriumbicarbonaat †

natriumfosfaat †
natriummetaal †
natronloog †
natronwaterglas †
smeerolie (machine-) †
steranijsolie †
sulfietloog †
tragacanth †
ultramarijn †
vaseline-olie (witte) †
waterglas †
zinkwit †
zwartsel †

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 — zowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.

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

Ontvangen boeken, brochures, enz.

- Verslag van den Keuringsdienst van eet- en drinkwaren in de gemeente 's-Hertogenbosch over het jaar 1917.
 H. DRIJFHOUT & Zoon, Amsterdam: De edele metalen in 1918. De edele metalen in 1917.
 Vooruit. Maandblad voor voortgezette zelfontwikkeling. No. 2, Febr. 1919.
 Prijsveranderingen der meest gangbare artikelen der N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabriek v. h. BROCADES & STHEEMAN, Meppel (Einde Januari 1919).

Ingekomen verhandelingen.

- J. HUDIG, "Nog eens „Personen en zaken”.
 E. BLEESING, Vetzuurbepaling in kleizeep.
 H. R. KRUYT en A. E. VAN ARKEL, Over uitvlokkingsnelheid.
 J. HUDIG en W. STURM, Een gewijzigde waterstofelectrode.
 G. DE CLERCQ, De bereiding van het veevoeder systeem Prof. van Calcar.
 C. F. VAN DUIN en K. BRACKMANN, Het „waarom” der moderne brisante nitrospringstoffen.
 J. D. RUYSS, Onderzoekingen over oliegasfabricatie.

Correspondentie.

L. te D. Correspondentie over ter bespreking ontvangen boeken gelieve U te richten tot den Hoofdredacteur van het Chemisch Weekblad, niet tot den Secretaris der Nederl. Chem. Vereeniging.

v. L. te D. Binnenkort wordt weder door den uitgever van het Chem. Weekbl., den Heer D. B. CENTEN, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam, een band voor jaargang 1918 verkrijgbaar gesteld. De inhoudsopgaaf van dien jaargang treft U bij deze aflevering aan.

De registers van jaargang 1918 werden, tengevolge van een vertraging bij de correctie, niet verzonden bij de afl. van 8 Febr. Zij zijn nu in de afl. van 15 Febr. gelegd.

Besprekingen worden gevraagd van: H. C. JONES, The Nature of Solution; F. MÜHLERT, Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen; R. A. MILIKAN, The Electron; L. GRAETZ, Die Atomtheorie; S. YOUNG, Stoichiometry (second edition); W. TILDEN, Chemical Discovery and Invention in the Twentieth Century; K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie; G. LUNGE, Technical Gas-Analysis; J. KNOX, The Fixation of Atmospheric Nitrogen; W. E. S. TURNER, Molecular Association; O. W. RICHARDSON, The Emission of Electricity from Hot Bodies; G. MALETESTA, Le goudron et ses dérivés; E. DONATH, Oberflächenverbrennung und „flammenlose” Feuerungen; J. STARK, Die Atomionen chemischer Elemente; F. J. MOORE, A History of Chemistry; F. B. EMERY, E. W. MILLER and C. E. BOYNTON, Applied Chemistry; A. B. LAMB, Laboratory Manual of General Chemistry. (Deze besprekingen worden gehonoreerd).

Aan inzenders van bijdragen voor het Chemisch Weekblad, ook van boek-aankondigingen en andere kleine mededeelingen, wordt vriendelijk verzocht hun naam en adres op hun manuscript te schrijven.

G. te A. en S. te U. Uw aanvragen in zake het boek over BOERHAAVE zijn doorgezonden naar Dr. P. J. MONTAGNE, secretaris der Nederl. Chem. Ver., Schelpenkade 46, Leiden.

Wie kan bijzonderheden mededeelen of in bruikleen afstaan: W. E. GROUWE-GRJMAILO, Essai d'une théorie des fours à flammes (vertaald door L. DLOUGATCH en A. ROTHSTEIN).

LEDENLIJST.

De nieuwe ledenlijst der Nederl. Chem. Vereeniging is verzonden aan alle leden. Hun, die de lijst niet ontvangen hebben, wordt verzocht daarvan opgaaf te doen aan den Heer D. B. CENTEN, uitgever, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam.

Opgaven van verbeteringen gelieve men te zenden aan Dr. P. J. MONTAGNE, secretaris der Nederl. Chem. Vereeniging, Schelpenkade, Leiden (niet aan den Hoofdredacteur v. h. Chem. Weekbl., Dr. W. P. JORISSEN, te Leiden).

Ter bespreking zijn ontvangen:

T. W. CHALMERS, The Production and Treatment of Vegetable Oils; London, 1918, 152 blz.

Annuaire pour l'an 1919, publié par le Bureau des Longitudes; Paris, 680 blz.

Gehes Codex der Bezeichnungen von Arzneimitteln, kosmetischen Präparaten und wichtigen technischen Produkten; 2. Aufl. (1914) mit Nachtrag (Mai 1918); Dresden, 1918, 753 blz.

Sechs farbige Naturaufnahmen von Arznei-Pflanzen. I. Folge; Dresden, z. j. H. RAUSCHELBACH, Divisionstafel enthaltend drei- oder vierziffrige Quotienten aller ein- bis dreiziffrigen Dividenden und aller zweiziffrigen Divisoren; Göttingen, 1918, 183 blz.

C. BLANKEVOORT, Onze Limburgsche steenkolen; Deventer, z. j., 32 blz., 5 platen.

REFERATEN.

Hun, die in den loop van 1918 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 ontbreken van referaten zullen zeer op prijs worden gesteld.

Boekaankondigingen. Niettegenstaande de zorg, die aan deze rubriek wordt besteed, is zij niet volledig. Menigeen zal dan ook een boek op chemisch of verwant gebied hebben aangeschaft, dat niet in genoemde rubriek is besproken. Nu kan het bekend zijn met den titel van of een oordeel over zoon werk ook voor anderen van veel belang zijn. Bezitters van in de laatste jaren verschenen doch niet aangekondigde boeken wordt daarom dringend verzocht een beknopte aankondiging in te zenden. In de inhoudsopgaven van het Chemisch Weekblad van 1910 af vindt men lijsten van de besproken boeken. De Redacteur is bovendien bereid op te geven, of een boek al dan niet besproken is. *Deze boekaankondigingen worden gehonoreerd.*