

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijndijk, Telefoon 1449.

Redactie-Commissie: J. Rutten, scheik. ing., Dr. G. L. Voerman, D. van der Want, scheik. ing., Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing.

D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Gevraagde en aangeboden betrekkingen. — C. J. de Wolff, scheik. ing., Het verband tusschen configuratie en draaiingsrichting bij suikers. — Dr. W. P. Jorissen, Reactiegebieden. — Boekaankondigingen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Oproeping voor het chemisch-analyst examen Aug.—Sept. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

De secretaris-penningmeester zal tot ongeveer 15 Aug. in het buitenland zijn.

Men wordt beleefd verzocht er goede nota van te willen nemen, dat alleen dringende aangelegenheden in dezen tijd zullen worden behandeld.

* * *

Aangenomen als buitengewoon lid:

C. Glaser, chem. stud., Nijmegen, Graafsche weg 32.

Aangenomen als leden:

J. Overhoff, chem. doct., Amsterdam, van Eeghenstraat 88.

Mej. C. A. v. d. Weg, scheik. ing., Dordrecht, Hallincqalaan 6.

Adresveranderingen:

Dr. C. F. van Duin, Bad-Oeynhausen (Deutschland), Haus Gamlich-Welsz, Westkorso 2.

O. H. v. d. Hout, scheik. ing., Weltevreden, Semarangstraat 13, Nieuw-Menteng.

Mej. H. Jansen, chem. stud., Utrecht, Maliesingel 68 (tijd.).

Dr. M. P. de Lange, Leiden, Jan van Goyenkade 29 (tijd.).

Dr. J. P. Treub, Gouda, Markt 34, Hotel de Zalm.

Dr. C. W. Zahn, Helmond, Steenweg 67, scheik. Carps's Garenfabrieken.

* * *

Gevraagde en aangeboden betrekkingen.

Gevraagde betrekkingen:

45. *Chemicus*, scheik. ing., Delft 1924, organicus; ass. anal. scheik., zoekt betrekking.

47. *Chemicus*, chem. doct., 27 jaar, practijk: keuringsdienst, zoekt betrekking, ook bacteriologisch.

48. *Chemicus*, scheik. ing., Delft 1914, practijk: gasfabriek, keuringsdienst, poetsmiddelen, smeerolieraffinage, zoekt betrekking, ook als adviseur; genegen naar het buitenland te gaan, geen tropen.

49. *Chemicus*, doctor in de chemie, oud 26 jaar, zoekt werkring, ook in het buitenland.

50. *Chemicus*, scheik. ing., Delft 1925, practijk: oliën en vetten, zoekt betrekking.

51. *Chemicus*, scheikundig ingenieur, 36 jaar, veelzijdige, ook werktuigk. ervaring in het buitenland; groot-industrie: zeep, olie, margarine, chloorkali-electrolyse met nevenbedrijven, olieverharding, zoekt geschikte positie.

Dr. A. D. DONK, secretaris-penningmeester, Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

547.66 : 535.56

HET VERBAND TUSSCHEN CONFIGURATIE EN DRAAIINGSRICHTING BIJ SUIKERS

door

C. J. DE WOLFF.

Het is voornamelijk de Amerikaansche onderzoeker Hudson, die van bovengenoemd onderwerp eene studie heeft gemaakt en die op dit gebied verscheidene regelmatigheden heeft ontdekt. Van praktisch nut voor de bepaling der configuratie van suikers zijn vooral zijne beide regels, betreffende het verband tusschen de draaiingsrichting van lactonen en fenyldiaziden van aldonzuren en den stand van de hydroxylgroep aan de koolstofatomen nos. 4 en 2 der betreffende aldosen¹⁾. Eene betrekking tusschen de draaiing van eene suiker als zoodanig en den stand van de hydroxylgroepen in deze is, voorzoover mij bekend, nog niet opgemerkt, afgezien van eene poging in deze richting van Anderson²⁾, die er echter niet in slaagde, een eenvoudig verband te vinden. Daar van verreweg de meeste suikers alleen de draaiing van het evenwichtsmengsel der α - en β -vormen bekend is, kan men dan ook wegens gebrek aan cijfermateriaal voorloopig weinig in dit opzicht verwachten. Neemt men echter de draaiing van bovengenoemd mengsel zelf als uitgangspunt, dan laat zich eene regelmatigheid ontdekken, die geene toevallige kan zijn. We zullen daartoe eerst beschouwen de aldosen en ketosen $C_nH_{2n}O_n$ met vier, vijf, zes en enkele met zeven koolstofatomen, van welke de configuratie met zekerheid bekend is. De d—reeks dezer suikers (nomenclatuur van Fischer) is in onderstaand lijstje opgenomen. De letters d (rechts) en l (links) geven aan: den stand van de hydroxylgroepen aan de asymmetrische koolstofatomen, vanaf de carbonylgroep gerekend, als de formules (als aldehyde of als keton) volgens Fischer worden geprojecteerd met de carbonylgroep boven.

Suiker (d-reeks)	Stand der OH-groepen	Moleculair draaiingsvermogen $[M]_D^{20}$
erythrose	d—d	—1700
ribose	d—d—d	—3200
arabinose	l—d—d	—15800
xylose	l—d—l	—2900
lyxose	l—l—d	—2100
mannose	l—l—d—d	+2600

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 32, 338 (1910); 39, 462 (1917).

²⁾ Zie E. Frankland Armstrong, Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside, 31 (1913).

³⁾ Berekend uit de gegevens in Pringsheim's Zuckerchemie, 300 e. v. (1925).

Suiker (d-reeks)	Stand der OH-groepen	Moleculair draaiingsvermogen [M] _D
glucose	d-1-d-d	+ 9500
gulose	l-1-d-l	+ 3600
idose	d-1-d-l	-1400
galactose	d-1-l-d	+ 14500
talose	l-1-l-d	+ 2500
tagatose	l-1-d	+ 200
sorbose	l-d-l	-7700
fructose	l-d-d	-16700
α -glucoheptose	d-d-l-d-d	-4200
β -glucoheptose	l-d-l-d-d	-2500

Gaan we nu bij deze zestien suikers na, hoe dikwijls de letter d met rechtsdraaiing en de letter l met linksdraaiing overeenkomt, dan vinden we:

	Overeenkomst	Geene overeenkomst
Aan het 1e C-atoom	8 maal	8 maal
Aan het 2e C-atoom	2 maal	14 maal
Aan het 3e C-atoom	8 maal	7 maal

Hieruit volgt, dat het voor de draaiingsrichting onverschillig is, welken stand de OH-groepen aan de as. C-atomen nos. 1 en 3, vanaf de carbonyl-groep gerekend, innemen. Deze richting schijnt vrijwel alleen bepaald te worden door de ligging der OH-groep aan as. C-atoom 2 en wel zoodanig, dat de draaiingsrichting tegengesteld is aan de ligging dezer OH-groep in de Fischer-projectie. De twee uitzonderingen hierop worden gevormd door lyxose en idose. De eerste is in zuiveren toestand verkregen, zoodat aan de juistheid van de opgegeven draaiingsrichting niet valt te twifelen; de tweede is echter slechts als stroop bekend en vertoont eene geringe draaiing ($[\alpha]_D = -7.5$), zoodat de mogelijkheid niet buitengesloten is, dat deze suiker in zuiveren staat rechtsdraaiing vertoont. We zullen de juistheid van den gevonden regel thans aan eenige minder bekende suikers toetsen. Daarbij zal eene kleine uitweiding hier en daar niet kunnen worden vermeden.

1. α -gluco-octose, door Fischer⁴⁾ bereid uit α -glucoheptose. De stand der OH-groep aan as. C-atoom no. 2 is dus dezelfde als die aan as. C-atoom no. 1 in de α -glucoheptose, dus d; dit komt overeen met de draaiing $[M]_D = -12000$.

2. β -gluco-octose, door Philippe⁵⁾ verkregen uit α -glucoheptose. De stand der bedoelde OH-groep is dus dezelfde als bij de vorige suiker. Dit klopt met de draaiing $[M]_D = -6700$.

3. Glucononose, door Fischer (l.c.) verkregen uit α -gluco-octose. De stand van de OH-groep aan het tweede as. C-atoom is dezelfde als die aan het derde as. C-atoom der glucodecose, die door Philippe (l.c.) er uit werd opgebouwd. Deze decose leverde een linksdraaiend aldonzuurlacton. Volgens een der bovengenoemde regels van Hudson is de stand dus l, overeenkomende met $[M]_D = +3500$ voor glucononose.

4. α -mannoheptose, door Fischer⁶⁾ opgebouwd uit d-mannose. De gezochte stand is dus dezelfde als aan het eerste as. C-atoom der mannose (l). Dit klopt met de draaiing $[M]_D = +14500$.

5. Mannooctose, door Fischer (l.c.) uit de voorgaande verkregen. De stand der bedoelde OH-groep is dus dezelfde als die aan het eerste as. C-atoom der α -mannoheptose. Daar deze laatste een

aldonzuur levert met rechtsdraaiend fenylhydrazide⁷⁾, is volgens den anderen bovengenoemden regel van Hudson de stand d, in overeenstemming met $[M]_D = -700$ voor mannooctose.

6. Mannononose, door Fischer (l.c.) uit de vorige verkregen. De stand der bedoelde OH-groep is dus dezelfde als die aan het eerste C-atoom der mannooctose. Nu is de rangschikking der OH-groepen in deze laatste aan te geven door: I, d-d-l-l-d-d of door II, l-d-l-l-d-d. Het inactieve twee-basische zuur, dat door oxydatie van I ontstaat, is door Kiliani⁸⁾ langs anderen weg verkregen. De eigenschappen hiervan stemmen niet overeen met die van het dicarboonzuur, dat Peirce⁹⁾ door oxydatie van mannooctose verkreeg, zoodat deze suiker door II moet worden voorgesteld. Bijgevolg is de stand van de bedoelde OH-groep der nonose I, hetgeen klopt met de draaiing $[M]_D = +13500$ (begin-draaiing).

7. α -galaheptose, door Fischer¹⁰⁾ bereid uit d-galactose. De gezochte stand is dus dezelfde als die aan as. C-atoom no. 1 der d-galactose (d). Dit komt overeen met de draaiing $[M]_D < 0$.

8. β -galaheptose, evenals de vorige door Fischer (l.c.) verkregen. De stand der bedoelde OH-groep is dus dezelfde als bij de vorige suiker, hetgeen klopt met de draaiing $[M]_D = -11300$.

9. Galaactose, door Fischer (l.c.) bereid uit α -galaheptose. De stand der bedoelde OH-groep is dus dezelfde als die aan het eerste as. C-atoom der α -galaheptose. Deze levert een aldonzuur met rechtsdraaiend fenylhydrazide (Hudson l.c.). De stand is dus d, hetgeen overeenstemt met $[M]_D = -9600$ voor galaactose.

10. d-manno-ketoheptose¹¹⁾, l-l-d-d. De stand der OH-groep aan het tweede as. C-atoom komt overeen met de draaiing $[M]_D = +6100$.

11. l-gala-ketoheptose¹¹⁾, l-d-d-l. De stand der bedoelde OH-groep klopt dus met de draaiing $[M]_D = -17000$.

12. α -guloheptose, door La Forge¹²⁾ volgens zijn zeggen bereid uit d-gulose. De stand van de bedoelde OH-groep is dan dezelfde als die aan het eerste as. C-atoom der d-gulose (l). Dit klopt niet met de draaiing $[M]_D = -13900$. Het is nu interessant, dat bij nadere beschouwing van het betreffende artikel blijkt, dat La Forge van l-gulose moet zijn uitgegaan. Ik wil dit nog even aantonen.

Het α -guloheptonzuur leverde een fenylhydrazide met $[\alpha]_D^{20} = -15.4$.

De α -guloheptose zou dus de volgende rangschikking hebben: l-l-l-d-l (I).

Is zij daarentegen uit l-gulose bereid, dan zou de rangschikking zijn: l-d-d-l-d (II). Nu verklaart La Forge zelf, dat het door reductie van de suiker verkregen α -guloheptiet (Smp. 138—141°) identiek is met β -galaheptiet (Smp. 141—144°). Deze laatste stof heeft blijkens het hierboven onder 8 en 9

⁴⁾ Ann. 270, 64 (1892).

⁵⁾ Ann. [8] 26, 289 (1912).

⁶⁾ Ber. 23, 2226 (1890).

⁷⁾ Hudson, J. Am. Chem. Soc. 39, 467 (1917).

⁸⁾ Ber. 55, 493 (1922).

⁹⁾ J. Biol. Chem. 23, 329 (1915). Wel is waar kon Peirce aan de oplossing van het Na-zout van zijn dicarboonzuur geene draaiing waarnemen, doch dit wijst bij de open formule nog niet op inactiviteit van het zuur.

¹⁰⁾ Ann. 288, 139 (1895).

¹¹⁾ La Forge, J. Biol. Chem. 28, 511 (1917).

¹²⁾ J. Biol. Chem. 41, 251 (1920).

medegedeelde, de rangschikking l—d—l—l—d (III). Er moet dus eene vergissing in het spel zijn, want twee heptieten met de rangschikkingen I en III zijn niet identiek, wel echter zoodanige met de rangschikkingen II en III. Er is nog een ander argument. Zoeken we onder de hierboven behandelde suikers die, welke een moleculair draaiingsvermogen ver boven 10.000 vertoonen, dan blijkt, dat, met uitzondering van ééne (β -galaheptose), de rangschikking der OH-groepen aan de eerste drie as. C-atomen steeds d—l—l (of l—d—d) is (nl. bij arabinose, galactose, fructose, α -glucooctose, α -mannoheptose, gala-ketoheptose). Anderzijds zijn er geene suikers onder, die wel deze rangschikking vertoonen, doch een draaiend vermogen lager dan 10.000 bezitten. Voor α -guloheptose met $[M]_D = -13900$ is dus ook daarom de rangschikking II waarschijnlijker dan I.

Hiermede zijn alle aldosen en ketosen $C_nH_{2n}O_n$ behandeld, waarover voldoende gegevens in de literatuur zijn vermeld om den gevonden regel te kunnen toetsen. Het resultaat is, dat op 28 gevallen slechts twee uitzonderingen voorkomen. Dat hier geen toeval in het spel kan zijn, blijkt, als we ter vergelijking de kans berekenen, om bij 28 maal „kruis of munt” gooien minstens 26 maal één van beide te werpen. Deze kans is:

$$2 \left\{ \frac{28!}{26! 2!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{26} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{28!}{27! 1!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{27} \cdot \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2}\right)^{28} \right\}$$

of ongeveer 1 op 300.000.

De groote invloed, die door het tweede as. C-atoom op de draaiingsrichting wordt uitgeoefend, laat zich m. i. niet verklaren. Evenmin is in te zien, waarom de regel bij drie van de zeven in de literatuur beschreven suikers $C_nH_{2n}O_{n-1}$ niet opgaat (niet bij rhamnose, fucohexose en methyltetrose; wel bij isorhamnose, fucose, rhamnohexose en rhamnoheptose). De regelmaat lijkt mij echter groot genoeg, om er de aandacht op te vestigen.

Amsterdam, School voor Suikerindustrie, Juni '26.

Summary.

Attention is drawn to a remarkable agreement between the sign of the rotation of the α - β -equilibrium mixture of sugars $C_nH_{2n}O_n$ in aqueous solution and the place of the hydroxyl group on the second asymmetric carbon atom in the Fischer-projection of the aldehydic or ketonic formulae. Should this hydroxyl group lie on the left of the axis, then the mixture is dextrorotatory and conversely. Among 28 sugars there are only 2 exceptions (lyxose and idose). In this connection it is supposed, that La Forge's α -guloheptose has been prepared from l-gulose (Fischer's nomenclature).

541.12 : 541.3

REACTIEGEBIEDEN.

Algemeene Opmerkingen II¹⁾

door

W. P. JORISSEN.

In de vorige mededeeling onder dit hoofd heb ik de algemeene vormen van de reactiegebieden van ternaire mengsels aangegeven; de resultaten van een aantal onderzoeken werden samengevat en op de mogelijkheid van toepassing der algemeene beschouwingen in een groot aantal gevallen werd gewezen.

Intusschen is ook een quaternair systeem door ons onderzocht: het explosiegebied $C_2H_5Br-NH_3-O_2-N_2$ (O_2-N_2 ²⁾). Schematisch is het explosielichaam voorgesteld in figuur 1. De doorsneden er van met het $NH_3-O_2-N_2$ -vlak (in de figuur: $NH_3-O-2-1$)

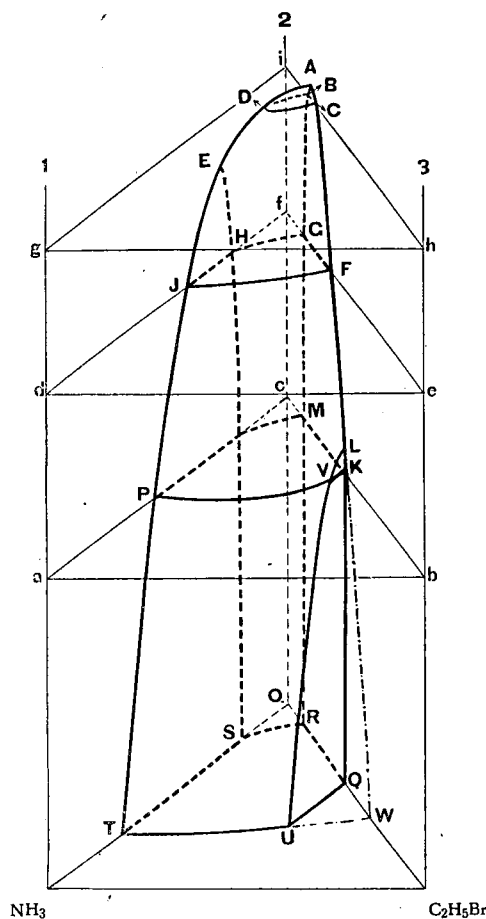


Fig. 1.

Explosieruimte $C_2H_5Br-NH_3-O_2-N_2$.

en met het $C_2H_5Br-O_2-N_2$ -vlak (in de figuur: $C_2H_5Br-O-2-3$) zijn afgebeeld in de figuren 2 en 3. Het explosiegebied aethylbromide—zuurstof—stikstof zou rechts van de lijn LQ slechts met oververzadigde C_2H_5Br -damp kunnen worden bepaald. Horizontale doorsneden door het explosielichaam, n.l. bij een zuurstofgehalte van 95, 62.5, 43 en 28%, zijn afgebeeld in fig. 4.

¹⁾ Voor I zie Chem. Weekblad 23, 79 (1926) en Chem. News 132, 149 (1926).

²⁾ W. P. Jorissen en B. L. Ongkiehong, Rec. trav. chim. 45, 400 (1926).

Men ziet hoe klein het explosiegebied reeds bij 28 % O_2 is geworden. Bij een zuurstofgehalte van 25 % bestaat het niet meer.

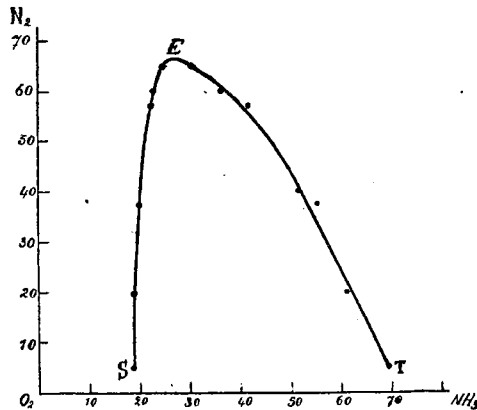


Fig. 2.
Explosiegebied $NH_3-O_2-N_2$.

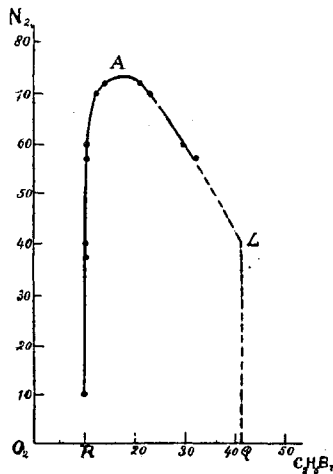


Fig. 3.
Explosiegebied $C_2H_5Br-O_2-N_2$.

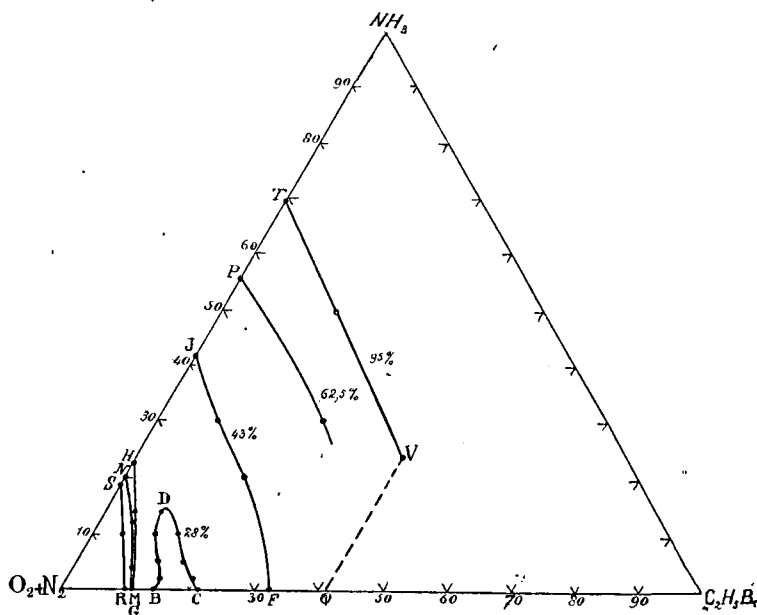


Fig. 4.
Explosiegebieden $C_2H_5Br-NH_3-O_2(+N_2)$ bij een O_2 -gehalte van 95, 62.5, 43 en 28 %.

Deze resultaten lokken uit tot een onderzoek van het explosiegebied van methaan en lucht met twee

„inhibitors”. Over den invloed van sommige chloorderivaten op de explosiegrenzen van methaan en lucht zijn door ons reeds eenige voorloopige waarnemingen gedaan³⁾; van de toepassing eener geschikte combinatie van twee „doovende” dampen of gassen is m.i. meer te verwachten. Proeven in die richting zullen binnenkort worden aangevat⁴⁾.

Voor de veilige toepassing van cyaanwaterstof, waarvan de explosiegrenzen in lucht 12.75 en 27 % zijn⁵⁾, is het van belang te bepalen, welk gehalte aan kooldioxyde deze grenzen doet samenvallen.

Ook voor andere in de techniek gebruikt wordende brandbare gassen en vloeistoffen is de kennis van het explosiegebied „brandbaar gas (brandbare damp) — niet-brandbaar gas (bijv. kooldioxyde) — lucht” in vele gevallen gewenscht.

Een ander reeds ondernomen onderzoek op het gebied van gas- (of damp-)vormige explosieve mengsels heeft betrekking op stoffen, welke worden toegepast voor narcose.

Mengsels van aethyleen en zuurstof, daarvoor in gebruik, zijn, uit het oogpunt van explosiegebieden beschouwd, niet interessant. In zuurstof vonden wij⁶⁾ als explosiegrenzen 4.1 en 60.2 % C_2H_4 . In lucht zijn deze grenzen volgens White 3.45 en 13.7 % C_2H_4 .

[Dat de benedengrens in lucht lager wordt gevonden dan in zuurstof (in plaats van iets hoger), moet worden toegeschreven aan de verschillende omstandigheden, waaronder de proeven zijn verricht. Bij beide werden de mengsels van boven ontstoken (en vond dus de voortplanting naar beneden plaats), maar bij White was de buis iets wijder en was de wijze van ontsteking stellig krachtiger⁷⁾].

De gedeeltelijke vervanging van de zuurstof door stikstof vernauwt dus de grenzen (en boven zeker stikstofgehalte zullen zij samenvallen).

Van meer belang is het explosiegebied N_2O —aetherdamp—zuurstof. Mengsels van deze stoffen zijn eveneens voor narcose in gebruik⁸⁾. De bijzonderheden der door ons verrichte proeven zullen elders worden medegedeeld⁹⁾. Hier zij slechts het volgende vermeld: Als explosiegrenzen voor aetherdamp in zuurstof werden gevonden 1.7 en 39.5 % N_2O . Mengsels van lachgas en aetherdamp waren explosief tusschen de grenzen 3.8 % aetherdamp + 96.2 % N_2O en 25.7 % aetherdamp + 74.3 % N_2O . Nadat ten slotte ook een aantal mengsels van aetherdamp, lachgas en zuurstof waren onderzocht, werd een explosiegebied verkregen, afgebeeld in fig. 5: ABCD.

De explosiegrenzen van aetherdamp in lucht bleken te zijn 1.9 en 7.3 % N_2O . Mengsels van aetherdamp,

³⁾ Proeven met J. Velisek, Rec. trav. chim. 43, 80 (1924) en met J. C. Meuwissen, Ibid. 43, 591 (1924), 44, 132 (1925).

⁴⁾ De belangstelling van belanghebbende kringen in de Verenigde Staten van Amerika heeft zich reeds geuit in de toezegging van cylinders met gecompriemd methaan en eventueel andere hulpmiddelen.

⁵⁾ Jahresber. IV, Chem.-techn. Reichsanstalt, 1924/25, 52.

⁶⁾ W. P. Jorissen en B. L. Ongkiehong, Rec. trav. chim. 46, 164 (1926).

⁷⁾ Zie J. Chem. Soc. 125, 2395 (1924).

⁸⁾ Op verzoek van Prof. Dr. J. H. Zaaijer onderzocht. Ook de chloroformdamp-lachgas-zuurstof-mengsels zijn, op zijn verzoek, door ons onder handen genomen. Bij deze is een explosiegebied echter niet aangetroffen.

⁹⁾ In het Rec. trav. chim. (met Ir. B. L. Ongkiehong).

lachgas en lucht gaven als uitkomst, dat de benedengrens van het explosiegebied praktisch samenvalt met die van het explosiegebied aetherdamp—lachgas—

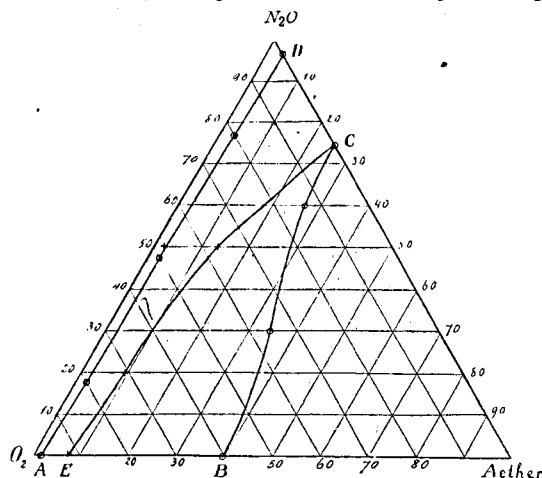


Fig. 5.

Explosiegebied aether—N₂O—O₂ en aether—N₂O—lucht.

zuurstof, dus de lijn AD. De bovengrens bleek sterk verplaatst te zijn, draaiend in C; zij wordt n.l. aangegeven door de lijn CE.

Men kan uit de figuur gemakkelijk aflezen, welke hoeveelheden aetherdamp met een bepaald mengsel van lachgas en zuurstof of lucht explosieve mengsels zullen geven, enz. enz.

Het optreden van explosieve mengsels van lachgas met aetherdamp was te verwachten, daar ook, bij menging van dat endotherme gas met waterstof, ammoniak, koolmonoxyde, cyaan, phosphorwaterstof of zwavelwaterstof, ontplofbare mengsels worden gevonden¹⁰⁾.

Is de vonk krachtig genoeg, om in het stikstofoxydule zonder aether een zich voortplantende reactie te doen optreden, dan zal de lijn AD, draaiend in A, een snijpunt met de linker driehoekzijde geven.

Hoe het explosiegebied van twee brandbare gassen of dampen met zuurstof zal inkrimpen, wanneer men de zuurstof langzamerhand door stikstof vervangt, kan, op grond van hetgeen wij o.a. bij waterstof en aethyleen, waterstof en ammoniak, ammoniak en aethylbromide vonden¹¹⁾, in groote trekken worden voorspeld.

Neemt men in plaats van stikstof een brandbaar gas en onderzoekt men dus het explosiegebied van drie brandbare gassen met zuurstof, dan zal men een explosielichaam van geheel anderen vorm vinden.

De explosievlakken van telkens twee der brandbare gassen met zuurstof zullen besloten liggen tusschen twee assen en twee vrijwel rechte lijnen, die de beneden- en bovenexplosiegrenzen der mengsels aangeven¹²⁾.

¹⁰⁾ Eenige van deze mengsels zullen, bijv. in combinatie met stikstof en zuurstof, nader worden onderzocht.

¹¹⁾ Met Ir. B. L. Ongkiehong: Rec. trav. chim. 45, 162, 224, 400 (1926).

¹²⁾ Bij mengsels van CO en H₂ zijn zij bijna rechte lijnen; zie W. P. Jorissen, Rec. trav. chim. 44, 1042 (1925); bij mengsels van C₂H₄ en H₂ of NH₃ en H₂ zijn zij min of meer gebogen; zie W. P. Jorissen en B. L. Ongkiehong, Rec. trav. chim. 45, 162, 224 (1926). Zie ook in fig. 4 de lijnen HG en JF, die het explosiegebied C₂H₅Br—NH₃—O₂ (+ N₂) bij een zuurstofgehalte van 43% begrenzen.

Het explosielichaam zal dus worden ingesloten door drie coördinatenvlakken en door twee vrijwel platte vlakken, die van de assen stukken afsnijden, welke de beneden- en de bovenexplosiegrenzen der drie gassen aangeven.

In de eerste mededeeling werden voorbeelden van systemen, uit twee gassen en een fijnverdeelde vaste stof bestaande, genoemd. Een voorbeeld van een explosiemengsel van lucht en twee fijnverdeelde vaste stoffen vindt men in de waargenomen bronstof—lucht-explosies bij aanwezigheid van aluminiumstof¹³⁾.

In de praktijk gebruikte systemen van twee vaste stoffen en een vloeistof zijn bijv. de mengsels van op bijzondere wijze geprepareerd en gezeefd zaagsel (of van puimsteenkorrels) met infusoriënarde en vloeibaar acetyleen, die onlangs in Pruisen naast de in toepassing zijnde analoge mengsels ten gebruikte werden toegelaten¹⁴⁾. De vaststelling van het explosiegebied van dergelijke stelsels zal de rationeele keuze van de toe te passen verhouding tusschen de stoffen gemakkelijk maken.

Voor de industrie is ook van belang te weten, welke hoeveelheden water (of alcohol) en kamfer aan collodiumwol moeten worden toegevoegd, om deze stof, met het oog op het vervoer, niet meer als een springstof te doen bestempelen¹⁵⁾.

Als eerste stap in zake de vaststelling van reactiegebieden bij ternaire mengsels van vaste stoffen zij hier gewezen op de uitkomsten, die wij onlangs verkregen met de stelsels Fe—S—SiO₂, Fe—Mg—S en Fe—Al—S¹⁶⁾. Zij zijn voorgesteld door de figuren 6, 7 en 8. Men ziet, dat toevoeging van SiO₂

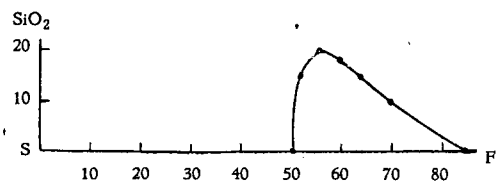


Fig. 6.

Reactiegebied Fe—S—SiO₂.

„doovend” werkt, de reactiegrenzen van ijzer met zwavel vernauwt en ten slotte doet samenvallen. Het gebied lijkt op die, waargenomen bij mengsels van CH₄, lucht en CCl₄¹⁷⁾, CO, lucht en C₂HCl₃¹⁸⁾ en CO, lucht en CHCl₃¹⁹⁾.

Het reactiegebied Fe—Mg—S lijkt op die, waargenomen met mengsels van C₂H₄, H₂ en zuurstof²⁰⁾ en H₂, NH₃ en zuurstof²¹⁾.

Bij het reactiegebied Fe—Al—S doet zich het eigenaardige voor, dat mengsels van Al en S niet tot reactie worden gebracht door het mengsel van

¹³⁾ Ind. Eng. Chem. 18, 756 (1926).

¹⁴⁾ Jahresber. IV, Chem.-techn. Reichanstalt, 1924/25, 1.

¹⁵⁾ Ibid. p. 68.

¹⁶⁾ W. P. Jorissen en B. L. Ongkiehong, Rec. trav. chim. 45, 540 (1926).

¹⁷⁾ met Meuwissen, Rec. trav. chim. 43, 593 (1924).

¹⁸⁾ met Langen van der Valk, Ibid. 44, 813 (1925).

¹⁹⁾ met Langen van der Valk, Chem. Weekblad 23, 80 (1926), Chem. News 132, 151 (1926).

²⁰⁾ met Ongkiehong, Rec. trav. chim. 45, 162 (1926).

²¹⁾ met Ongkiehong, Ibid. 45, 224 (1926).

ijzer en zwavel (1 gr.at. Fe op 1 gr.at. S), dat voor al deze proeven als ontstekingsmengsel werd

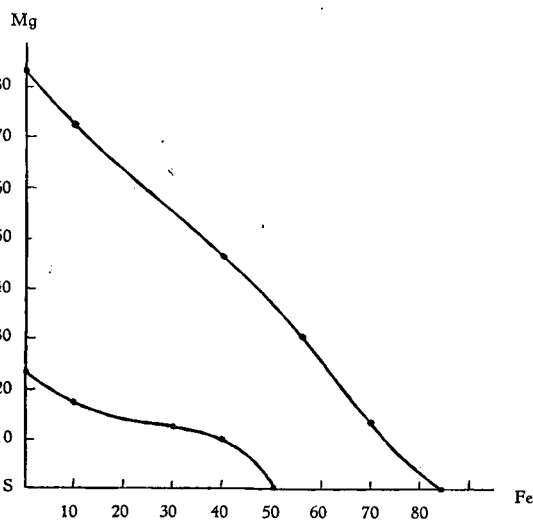


Fig. 7.
Reactiegebied Fe-Mg-S.

gebruikt (en dat zelf door een klein vlammetje wordt aangestoken).

Daar aluminium en zwavel, in bepaalde verhoudingen, onder invloed van een krachtiger werkend (een hogere temperatuur veroorzakend) middel, stellig op elkaar zullen inwerken, was te verwachten, dat het reactiegebied Fe-Al-S zich naar de Al-S-as zou ombuigen, hetgeen ook gevonden is. Het tracht, als 't ware, de Al-S-as te bereiken.

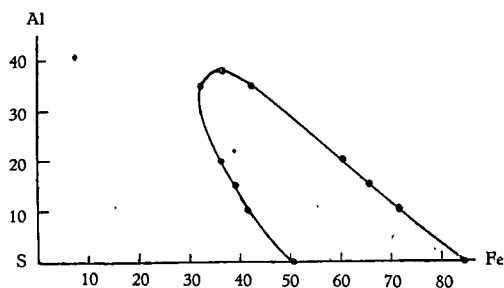


Fig. 8.
Reactiegebied Fe-Al-S.

Vervangt men het aluminium langzamerhand door magnesium, dan zal het gebied, voorgesteld in fig. 8, begrijpelijkerwijze hoe langer hoe meer de verticale as naderen en ten slotte overgaan in dat, voorgesteld in fig. 7.

Het aantal systemen, dat men op analoge wijze kan onderzoeken, is zeer groot.

In de eerste plaats komen in aanmerking die, welke bij de aluminothermie een rol spelen. Maar daarnaast zijn ook van belang de stelsels, waarin silicium het reductiemiddel is. Zoo vond reeds H. Goldschmidt, dat een mengsel van gelijke deelen koperoxyde en loodoxyde met silicium tot voortschrijdende reactie kan worden gebracht²²⁾. In een mengsel van bijv. aequivalente hoeveelheden chroomoxyde en silicium plantte zich de plaatselijk ingeleide reactie niet

²²⁾ Z. Elektrochem. 14, 559 (1908). In deze verhandeling worden verscheidene belangrijke „thermiereacties” besproken. Zie ook Askensy en Ponnaz, Ibid. 14, 810; B. Neumann, Ibid. 14, 169.

voort²²⁾. Hier zou de toevoeging van aluminium tot een interessant reactiegebied kunnen voeren.

Ook op organisch-chemisch gebied — o.a. bij de nitraten en de nitroverbindingen — treft men tal van stoffen aan, die geschikt zijn voor het bestudeeren van ternaire reactiegebieden.

Een voorbeeld uit de praktijk wordt gegeven door het celluloid, waarbij de kennis van het reactiegebied „collodiumwol—kamfer (of kamfersurrogaat)—vulstof (+ kleurstof, enz.)” gegevens kan leveren voor het vervaardigen van een mengsel met zoo klein mogelijke gevaarlijkheid.

„Veiligheidsspringstoffen” met bepaalde eigenschappen zal men kunnen samenstellen op grond van het reactiegebied van mengsels der bij de fabricatie te gebruiken stoffen.

Ook bij het zoeken naar de geschiktste stabilisatoren voor springstoffen kan men zich door de kennis van de grootte der reactiegebieden laten leiden.

Dat de bepaling van de reactiesnelheid in verschillende punten van dergelijke reactiegebieden van groot belang kan zijn, is duidelijk. Men zal met behulp van de verkregen gegevens snel of langzaam brandende „Blitzpulver”, sassen, buskruitsoorten en dergelijke mengsels kunnen samenstellen.

Leiden, Juli 1926.

BOEKAANKONDIGINGEN.

669(023)

Dr. Aug. Geitz, Metallurgie, 2 deelen, 114 en 131 blz. Zweite neubearbeitete Auflage, Sammlung Götschen; Berlin, W. de Gruyter & Co., 1925. Prijs M. 1.50 per deel.

Deze twee boekjes geven een overzicht van de methoden, om de verschillende metalen (uitgezonderd ijzer) te bereiden. Behoudens een korte algemeen inleiding worden de metalen individueel behandeld. Tin, lood, koper, zilver, goud en kwik worden in het tweede deeltje beschreven, de rest in het eerste. Deze beschrijvingen worden aangevuld door eenige gegevens over vindplaatsen, ertsen, eigenschappen en toepassingen der verschillende metalen. Een uitvoerig register aan ieder deeltje toegevoegd, verhoogt de bruikbaarheid.

Voor den scheikundige, die, op de hoogte van het verloop der chemische processen, zich eenigszins oriënteren wil wat de praktische uitvoeringen betreft, is hier veel in een kort bestek bijeengebracht. In dit opzicht zijn deze boekjes dan ook zeer aan te bevelen. Voor een uitvoeriger studie zijn ze uit den aard der zaak minder geschikt.

W. F. Brandsma.

* * *

53(09)

Dr. C. A. Crommelin, Beschrijvende catalogus der historische verzameling van natuurkundige instrumenten in het Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit te Leiden; Leiden, Eduard Ydo, 1926. 70 en X pag.

In een Hollandsche en een Engelsche inleiding geeft Dr. Crommelin een overzicht van de belangrijke, historische verzameling van natuurkundige instrumenten der Leidsche Universiteit. De kern en het meest belangwekkende deel der collectie is de beroemde verzameling 's Gravesande-Musschenbroek. Zij is de eerste en oudste verzameling van demonstratie-instrumenten, aangezien 's Gravesande de eerste geweest is, die inzag, dat men

door proeven het voorgedragene moet ophelderen. 's Gravesande was zeer bevriend met Jan van Musschenbroek, die als de geestelijke vader kan beschouwd worden der geheele instrumentmakerskunst. Voorts is deze verzameling nóg bijzonder van belang, doordat zij alle instrumenten bevat, die afgebeeld zijn in het beroemde leerboek van 's Gravesande: *Physicës elementa mathematica experimentis confirmata sive introductio ad philosophiam Newtoniam* (Leiden 1720). Eveneens bevat de collectie de instrumenten door Petrus van Musschenbroek beschreven in zijn leerboek: *Introductio ad philosophiam naturalem* (Leiden 1762).

Daarnaast komen ook instrumenten voor, die, hoewel niet door 's Gravesande en Petrus van Musschenbroek afgebeeld, toch waarschijnlijk van hen afkomstig zijn. Ten slotte vindt men in de verzameling een microscoopje en eenige lensjes van Leeuwenhoek. Voor de geschiedenis der natuurkunde is deze, met veel zorg bijeengebrachte en gecatalogiseerde verzameling hoogst belangrijk. Een viertal fraaie portretten en 11 afbeeldingen van instrumenten besluiten dezen catalogus. Jos. ter Heerdt.

* * *

631.13:543.6(022)

K. R. Gedroiz, *Chemische Bodenanalyse*; Berlin, Gebr. Bornträger, 1926, blz. 1—245, prijs ingen. 12 G.M.

Het boek is als handleiding bij het laboratoriumonderzoek bedoeld. Het behandelt den geheelen gang van de chemische bodemanalyse voor de bepaling der belangrijkste bestanddeelen. Enkele zeldzame metalen als Li, Ru, Ce, Ti, Zr en Va komen eveneens aan de beurt.

De schrijver vermeldt slechts de gangbare methoden en geeft betrekkelijk weinig litteratuur; bijzonderheden worden niet behandeld. Daardoor draagt het boek een persoonlijk karakter. Dat de schrijver (Prof. in Leningrad) in de laatste jaren niet over nieuwe litteratuur in ruime mate heeft kunnen beschikken is m.i. uit het boek duidelijk op te maken. Degeen, die veelzijdig op de hoogte wil komen van de chemische bodemanalyse, blijft op andere boeken aangewezen, waarvan König's groote werk nog steeds wel het beste kan genoemd worden. Intusschen is Gedroiz's boek in het practisch laboratorium als zeer goed bruikbaar aan te bevelen; bovendien is de prijs matig. J. Hudig.

* * *

536.7(022)

Georg Birtwistle, *The Principles of Thermodynamics*; Cambridge University Press, 1925, 163 pag., price 7/6 net.

Een grondige, zeer heldere uiteenzetting der thermodynamica, vooral voor chemici aan te bevelen. Het is jammer, dat aan de volledigheid afbreuk afgedaan wordt door het gemis van een hoofdstuk over het warmte-theorema van Nernst. A. Claassen.

* * *

631.13:543.6(076)

Dr. K. Maiwald und Dr. E. Ungerer, *Agrikulturchemische Uebungen, ein Leitfaden zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Universitätsinstituten und Hochschulen, 1^{er} Teil: Methodik der Analyse*; Dresden und Leipzig, Steinkopff, 1926, 92 blz., M. 4.50.

Dit boekje geeft een overzicht van de meest voorkomende analyses uit de landbouwchemie en is bedoeld als handleiding voor een practicum, dat de a.s. gestudeerde landbouwers een goed inzicht zal geven in de toepassingen der landbouwchemie. Het werkje is met zorg samengesteld en zal zeker aan het gestelde doel beantwoorden, wanneer de praktische oefeningen onder goede leiding worden uitgevoerd. H. A. J. Pieters.

* * *

542(076)

Otto Ruff, *Anleitung zum chemischen Praktikum*, 1926; Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 52 bladz. met wit papier doorschoten, M. 3.60.

Een handleiding voor een beginnerspraktikum. De aanwijzingen zijn beknopt, doch voldoende en worden afgewisseld door aanwijzingen voor theoriestudie en door vragen. Het eerste gedeelte geeft de reacties van elementen en verbindingen, gerangschikt volgens het periodiek systeem. Het tweede gedeelte kwalitatieve analyse en iets over titreermethoden, het derde gedeelte nog enkele proeven, waaronder eenige bereidingen.

H. A. J. Pieters.

PERSONALIA, ENZ. ¹⁾

Bij Kon. besluit zijn benoemd: a. tot ridder in de Orde van den Nederlandschen Leeuw: Dr. W. H. Keesom, hoogleeraar aan de Rijksuniversiteit te Leiden; en b. tot officier in de Orde van Oranje-Nassau: Dr. C. A. Crommelin, adjunct-directeur van het natuurkundig laboratorium der Rijksuniversiteit te Leiden.

* * *

Aan de H.B.S. te Dordrecht is benoemd tot leeraar in de scheikunde de Heer M. B. Ph. Ackermann, scheik. ing.

* * *

Bij Kon. besluit van 30 Juli is, met ingang van 1 Augustus, benoemd tot scheikundige aan de Rijksseruminrichting de Heer W. H. Levelt, doctorandus in de scheikunde te Amsterdam.

* * *

In het Journal de Genève van 26 Juli heeft Dr. J. J. van Laar een Fransche bewerking gegeven van zijn beschouwingen over de vastwording van het helium, afgedrukt op blz. 350 der vorige aflevering.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- G. Bunge, *Die Holzverkohlung* (Sammlung Göschen); Berlin-Leipzig, W. de Gruyter & Co., 139 blz.
 K. Schiebl, *Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie* (Wärmelehre und Wärmewirtschaft in Einzeldarstellungen Bd. II); Dresden-Leipzig, Th. Steinkopff, 1926, 174 blz.
 J. O. Frank, *How to teach Science*; Philadelphia. P. Blackiston's Son & Co., 1926, 240 blz.
 Bulletin de la Fédération Internationale Pharmaceutique, 7^{me} Année, No. 2, 1926.
 Department of Scientific and Industrial Research: *The Deterioration of Structures in Sea-Water*. Third, fourth and fifth (interim) report of the Committee of the Institution of Civil Engineers; London, H. M. Stationery Office, 1923, 1924 and 1925, 78 blz., 73 blz. en 65 blz.
 L. Dunoyer, *Vacuum Practice*; London, G. Bell & Sons Ltd., 228 blz.
 I. Bang-F. v. Krüger, *Lehrbuch der Harnanalyse*; München, J. F. Bergmann, 1926, 146 blz.
 G. John, *Lehrgang der Chemie für Land- und Gartenbauschulen*; 2. Aufl.; Berlin, P. Parey, 1925, 118 blz.
 G. John, *Lehrgang der Chemie für wirtschaftliche Frauenschulen*, Berlin, P. Parey, 1925, 168 blz.
 P. Jaeger, *Fortschritte beim Polieren, Lackieren und Anstreichen* (Sinolin-Technik); Stuttgart, Verlag Forschungs- und Lehrinstitut für Anstreichtechnik, 133 blz.
 J. Fritsch, *Fabrication des matières plastiques*; Paris, Desforges, Gigardot & Cie, 1926, 376 blz.
 C. M. Vis, *Beknopt leerboek der scheikunde*; Zwolle, W. E. J. Tjeenk Willink, 1926, 136 blz.
 G. D. Elsdon, *The Chemistry and Examination of Edible Oils and Fats their Substitutes and Adulterants*; London, E. Benn Ltd., 1926, 521 blz.
 P. Heermann, *Technologie der Textilveredelung*, 2. Aufl.; Berlin, J. Springer, 1926, 655 blz.

¹⁾ Inzending van aanvullingen en verbeteringen voor deze rubriek wordt zeer op prijs gesteld.

R. Gnehm, Manuel du teinturier; Paris, Dunod, 1926, 398 blz.
J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße (Struktur der Materie III); Berlin, J. Springer, 1926, 326 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

De eerstvolgende verzending van recensie-exemplaren aan de aanvragers geschiedt begin September.

* * *

K. te D. Het „Oil and Petroleum Manual” by Walter E. Skinner (15, Dowgate Hill, Cannon Street, London E. C. 4) bevat: Complete Particulars of 596 Companies, including Producers, Refiners, Carriers (pipe and steamship), and Oil Finance Companies in all parts of the world. In addition the Index contains the names of 391 Companies, which are either private, dormant, or at present of no public or market interest and particulars of which are to be found in previous volumes. American and Foreign Companies are given special prominence. Lists of Officials connected with the Companies, which comprise 2,095 Directors, 321 Secretaries, 190 Consulting Engineers, Managers, Agents, & c., their names and addresses, and company connections. Glossary of terms and tables showing monthly production of principal producing companies for thirteen months ending April 30th, 1926, and the annual production since 1917 of the world's producing countries. List of 792 Oil Companies which have been liquidated. Advertisements of 64 leading firms engaged in the manufacture of oilfield machinery, equipment, etc. A Directory of Manufacturers and Exporters of Oilfield Equipment.

* * *

Correspondentie van welken aard ook wordt eerst begin September beantwoord.

* * *

Ledenlijst. Daar een nieuwe druk van de ledenlijst wordt gereed gemaakt, wordt men *dringend verzocht* alle veranderingen van adres, titel, positie, enz., liefst vóór 15 Augustus, te zenden aan Dr. A. D. Donk, 100 Verspronckweg, Haarlem.

* * *

Gevraagd worden opgaven van methoden (eventueel literatuur) voor het houdbaar maken van photographische negatieven, diapositieven, afdrukken, enz. Ook van de beste wijzen van bewaring van deze en van zincto's en andere chliché's.

* * *

„Een werklooze”. U zij aangeraden te lezen, wat over de kansen van chemici in de laatste jaren in het Chem. Weekblad is medegedeeld. Om een greep te doen: Zie jaarg. 1923, 619, 638, 639, 640, 651, 663, 671, 672, 684.

* * *

Men vraagt in welke bibliotheek (openbare of particuliere) aanwezig is: Raw Material Journal, deel 2, Maart 1923.

* * *

De hoofdredacteur verzoekt dringend, voor hem bestemde zendingen te laten liggen tot 31 Augustus. Gecorrigeerde drukproeven zende men terug aan den Heer C. de Boer Jr., Boekdrukkerij, Helder.

Oproeping voor het chemisch-analystexamen te houden Augustus—September 1926.

Aanmeldingen voor het chemisch-analystexamen kunnen tot uiterlijk 15 Augustus a.s. geschieden bij Dr. J. P. Wuite, Gerard Terborgstraat 9, Amsterdam. Aangiften voor het *éerste deel* moeten vergezeld gaan van: 1e. geboortebewijs, 2e. opgaaf van bezochte scholen en (avond)cursussen voor lageronderwijs-vakken

en/of talen, met verkregen getuigschriften of gewaarmerkte afschriften, zoo mogelijk met cijferlijsten, 3e. opgaaf van genoten opleiding voor analyst, van de personen, die den candidaat hebben lesgegeven, en van hen, onder wier leiding leiding zij practisch hebben gewerkt, met uitvoerige vermelding van duuf en inrichting, eventueel voor theorie en practijk afzonderlijk, 4e. een verklaring van de onder 3e bedoelde personen, dat de candidaat met toestemming aan het examen deelneemt, 5e. een postwissel van tien gulden.

Aangiften voor het *tweede deel* moeten vergezeld gaan van: 1e. copie van getuigschrift van met goed gevolg atgelegd eerste deel, 2e. verklaring, dat de candidaat ten minste een vol jaar analytisch gewerkt heeft op een laboratorium, waar regelmatig onderzoek plaats vindt, af te geven door den chemischen leider van dat laboratorium, waarin tevens is opgenomen, dat de candidaat met diens instemming aan het examen deelneemt, 3e. een opgaaf van de rubrieken van analyses, waarin de candidaat geëxamineerd wenschte te worden, benevens uit die rubrieken een lijst van analyses, waarin de candidaat geroutineerd te noemen is, gewaarmerkt door den chef van het laboratorium, 4e. een postwissel van *vijfentwintig* gulden.

Op aangiften, die aan het bovenstaande niet volledig voldoen, kan geen acht worden geslagen.

Aangeteekende stukken kunnen eerst worden afgehaald op 16 Aug. en slechts indien op het adres bijgeplaatst is: Bijkantoor Hobbemastraat. Daar wegens uitstelligheid de oproepingen voor vóórexamen en schriftelijk examen eerst laat verzonden kunnen worden, zij medegedeeld, dat dit vóórexamen plaats vindt op Vrijdag 20 Augustus, en het schriftelijk examen op Zaterdag 21 Augustus.

VRAAG EN AANBOD.

De opneming in deze rubriek geschiedt gratis.

Bij elk antwoord dient echter porto voor doorzending aan aanbieder of aanvrager te worden ingesloten. Correspondentie over elk tijdschrift, boek, enz. op een afzonderlijk stukje papier te plaats en te richten tot den hoofdredacteur.

Ter overneming aangeboden:

- Een laboratoriuminventaris.
- Een electrolytische gelijkrichter, voor 100 volt wisselstroom.
- Academia Groningana 1614—1914, Gedenkboek, met register van personennamen, geb.
- Ch. M. van Deventer, Physikalische Chemie für Anfänger, 2. Aufl., 1901, 3. Aufl., 1906.
- J. P. Treub, Over fabriekscontrole bij de vetsplitsing.
- A. Muller, Die Theorie der Kolloide, 1903.
- M. Roloff, Die Theorie der elektrolyt. Dissociation, 1902.
- Dissertaties: C. van Rossem, Invloed v. langz. dissociatie op phasenevenw., 1905; N. H. Hogervorst, Onderz. v. h. stelsel AgNO_3 en AgI , 1906; A. J. Boks, Mengkrist. NH_4NO_3 en TlNO_3 , 1902; A. Winter, Bijdrage tot de ionentheorie, 1906; D. H. Cocheret, Onderz. omtrent evenw. in quatern. stelsels, 1911.
- 92 nummers Chem. Weekblad (jaarg. 20—24).
- 24 „ Rec. trav. chim. (jaarg. 39—43).
- 35 antiquarische werkjes op chem. gebied grotendeels van G. J. Mulder.

Ter overneming gevraagd:

- Verslagen v. d. landbouwk. onderz. d. Rijkslandb. proefstations, No. 18 (1915).

Men wordt dringend verzocht bericht te zenden, zoodra de plaatsing in deze rubriek door een ontvangen aanbieding niet meer noodig is.

¹⁾ Men gelieve bij het beantwoorden van aanvragen of aanbiedingen tevens de prijzen te noemen. Dit voorkomt onnoodige correspondentie. De Redactie zendt, bijzondere gevallen uitgesloten, de ingekomen brieven slechts door.