

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: Prof. Dr. N. Schoorl, S. Schwarz, Dr. A. J. C. de Waal, Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — "Ramsay Memorial Fellowship". — Dr. A. W. K. de Jong, Inwerking van het zonlicht op de kaneelzuren en de zouten van het trans-kaneelzuur. De trimorphie van het cis-kaneelzuur. — Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing., J. Groot, scheik. ing., en M. J. van Tussenbroek, scheik. ing., Onderzoek naar de lichtbestendigheid van schrift, verkregen met behulp van schrijfmachinelint, doorslagpapier en inktpotlood. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als lid:

F. J. Ribbius, scheik. ing., 's-Gravenhage, Frankenstraat 100, scheik. ing. b. h. Rijksinstituut voor 'Zuivering van Afvalwater'.

Aangenomen als buitengewoon lid:

C. A. L. Horstmann, chem. stud., Dordrecht, Reeweg 175.

Adresveranderingen:

Dr. P. H. Beijer, Amersfoort, Vlasakkerweg 1.

J. W. Meuser Bourgognion, scheik. ing., Nijmegen, Javastraat 22, telef. 181, ing. Gasfabriek en Waterleiding.

J. L. M. van der Horn van den Bos, scheik. ing., 's-Gravenhage, Weissenbruchstraat 97.

Mej. C. ter Braak, chem. doct., Eibergen (Geld.), tel 16.

Mej. A. J. P. van Gastel, chem. doct., 's-Gravenhage, Koningskade 11, scheik. b. h. Ned. Octrooibureau te 's-Gravenhage.

Dr. K. Holm, ap., Wassenaar, Duinweg 5, (park „de Kievit“).

H. C. A. Holleman, scheik. ing., Eindhoven, van Ruusbroecklaan 4, scheik. ing., Philips' Gloeilampenfabrieken.

Dr. P. W. de Lange, 's-Gravenhage, v. Bleijswijkstraat 71e.

A. A. M. Luymes, scheik. ing., halte Kras, s. f. Soemberdadie, S. S. O. L., Kediri (Java).

C. H. K. Mulder, chem. cand., Meppel, Stationsweg 39.

Dr. I. Pollak, Delft, Nieuwelaan 30, ass. Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg, a. d. T. H. te Delft.

Adresverbetering:

„N.V. de Vereenigde Blikfabrieken“, Amsterdam, Damrak 28—30.

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Met ingang van 1 Juli 1929 kan op een wetenschappelijk laboratorium geplaatst worden een chemicus (doctor in de chemie, chem. ingenieur of apotheker) op een aanvangssalaris van f 2400.— Zie verder de advertentie in No. 17.

Bedrijfsleider gevraagd voor spoedige indiensttreding, in chemisch bedrijf in Noord-Holland. Zij, die chemisch-werktuigkundig ontwikkeld zijn en over practische ervaring ook op laboratoriumgebied beschikken, genieten de voorkeur. Bij gebleken geschiktheid bestaat uitzicht op directeursfunctie. Alleen schriftelijke sollicitaties met opgave van referenties, verlangd salaris, vroegere dienstbetrekkingen, leeftijd, opleiding, enz. te richten onder Nr. 1515 N. T. aan het Advertentie-kantoor J. H. de Bussy, Amsterdam (C).

Gevraagd een jonge scheikundige ingenieur voor pharmaceutische fabriek. Schriftelijke sollicitaties aan N.V. Organon, Oss.

Aan het Christelijk Lyceum te Zwolle wordt gevraagd tegen 1 September a.s. een leeraar of leerares in de scheikunde voor een betrekking van 11 tot 20 uur of meer bij verdere bevoegdheden. Inlichtingen en sollicitaties bij den rector Dr. H. Vissink.

Maastricht, R.-K. Gymnasium en H. B. S. A en B. Met ingang van 1 September a.s. is te vervullen de betrekking van leeraar in scheikunde (25 uur). Brieven (geen stukken) aan den directeur, Dr. A. J. H. Thywissen, Maastricht.

Nijmegen, Hoogere Burgerschool. Met ingang van 1 September 1929, wordt bij het M. O. gevraagd een leeraar in scheikunde bij voorkeur met bevoegdheid voor natuurkunde en cosmografie. Minimum aantal lesuren voor den cursus 1929—1930: 17. Salaris volgens Rijksregeling 1e klasse. Inlichtingen verstrekt de Directeur der H. B. S. 5-j. c. Inzending van stukken (adres op zegel) met volledigen dienststaat vóór 13 Mei 1929 bij den Burgemeester.

Apeldoorn, Christelijke Hoogere Burgerschool. Gewijzigde oproeping. Gevraagd tegen 1 September a.s. een leeraar in natuur- en scheikunde. Aantal lesuren in ieder geval 11. September 1930 is de betrekking volledig. Inlichtingen en sollicitaties vóór 15 Mei a.s. bij den directeur, Dr. P. A. de Planque, te Apeldoorn.

Het Bestuur van de Gasstichting roept sollicitanten op naar de betrekking van ingenieur, hoofd van het technisch bureau der Stichting. In aanmerking komen alleen scheikundig ingenieurs of academisch gevormde scheikundigen. Ervaring in het gasvak strekt tot aanbeveling, terwijl bewijzen, dat gegadigde zin voor wetenschappelijk onderzoek heeft, moeten kunnen worden overgelegd. Aanvankelijk salaris f 6000.— Brieven vóór 20 Mei a.s. aan het Secretariaat der Gasstichting, Sweelinckplein 34, 's-Gravenhage. Aanmelding voorloopig uitsluitend schriftelijk.

De Secretaris-Penningmeester ontvangt gaarne bericht, indien opnemng in deze rubriek niet meer gewenscht wordt

Dr. A. D. DONK, secretaris-penningmeester.

Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

“Ramsay Memorial Fellowship”.

Hun, die in aanmerking wenschen te komen voor de toekenning van een toelage van f 3600.— per jaar (als regel gedurende twee jaren) voor uitzending naar Engeland om daar in eenig laboratorium oorspronkelijke chemische onderzoekingen uit te voeren, wordt verzocht zich vóór 20 Mei 1929 aan te melden bij Prof. Dr. P. van Romburgh te Baarn.

De Candidaat voor het Fellowship moet zijn Nederlandsch onderdaan, den graad van doctor of doctorandus (met als hoofdvak chemie bij het doctoraal examen) in de wis- en natuurkunde aan een Nederlandsche Universiteit of Hoogeschool, dan wel den titel van scheikundig ingenieur hebben behaald, of anders ten genoee van de Commissie voor Advies van het “Fellowship” aantoonen, dat hij de bekwaamheid bezit, noodig om in aanmerking te komen.

541.143 : 547.586.5 : 547.513—461—532
 INWERKING VAN HET ZONLICHT OP DE
 KANEELZUREN EN DE ZOUTEN VAN HET
 TRANS-KANEELZUUR. DE TRIMORPHIE
 VAN HET CIS-KANEELZUUR ¹⁾

door

A. W. K. DE JONG.

Met genoegen voldoe ik aan de vereerende uitnoodiging van uw voorzitter om u hedenavond iets mede te deelen over de veranderingen, die de kaneelzuren en de zouten van het trans-kaneelzuur in het zonlicht ondergaan; dat wil dus zeggen over de vorming van de truxill- en truxinzuren uit de kaneelzuren door het zonlicht.

Voor dat ik de resultaten van het onderzoek bespreek wil ik eerst de kaneelzuren en de truxill- en truxinzuren bij u introduceeren.

Er zijn 2 kaneelzuren, het trans- of gewone kaneelzuur en het cis-kaneelzuur, die de volgende structuurformules bezitten.

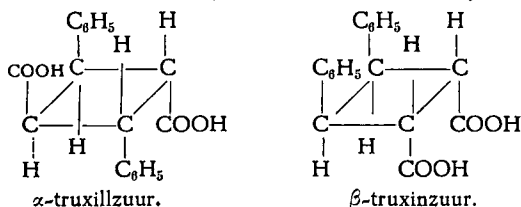


Het verschil tusschen deze zuren bestaat dus in de verschillende plaatsing van de groepen ten opzichte van het vlak van de dubbelbinding.

Bij het trans-kaneelzuur liggen de groepen C_6H_5 en COOH aan verschillende zijden van dat vlak, bij het cis-kaneelzuur aan één zijde. Tevens is het wel duidelijk, dat deze twee zuren gemakkelijk in elkander kunnen overgaan, daar slechts het verwisselen van een groote groep met een H-atom, dat zich aan hetzelfde C-atom bevindt, het eene zuur in het andere doet veranderen.

De truxill- en truxinzuren bezitten een tetramethyleenring, terwijl hun moleculairgewicht het dubbele is van dat van de kaneelzuren en zij dezelfde groepen bezitten als in twee moleculen van die zuren voorkomen.

De truxillzuren onderscheiden zich van de truxinzuren door de verschillende plaatsing van de groote groepen, zooals uit de structuurformules van de voornaamste representanten van deze zuren, het α -truxillzuur en het β -truxinzuur, kan blijken.



¹⁾ Bij de truxillzuren liggen de C_6H_5 - en COOH -groepen afwisselend aan de C-atomen van den tetramethyleenring; bij de truxinzuren zijn de C_6H_5 -groepen aan twee naast elkander gelegen C-atomen verbonden en de COOH -groepen aan elk van de twee andere C-atomen.

Uit deze 2 zuren zijn 7 andere bereid, zoodat er

¹⁾ Voordracht gehouden voor den Leidschen Chemischen Kring op 19 Maart 1929.

nu 5 truxill- en 4 truxinzuren bekend zijn. Theoretisch zijn er 5 truxill- en 6 truxinzuren te verwachten.

Inwerking van het zonlicht op de kaneelzuren en de zouten van het trans-kaneelzuur.

Wanneer ik nu tot het eerste onderwerp overga, schijnt het me het beste daarbij de historische lijn te volgen.

Toen ik nu 25 jaar geleden te Buitenzorg kwam, droeg Prof. Treub me op een methode te zoeken, waardoor de waarde van het Javacocablad (*Erythroxylum novogranatense*) zou kunnen worden bepaald. Dit onderzoek bracht me vanzelf in aanraking met de coca-alkaloïden, welke voor verreweg het grootste gedeelte afgeleiden van het l-ecgonine zijn. Het cocaïne is de benzoylmethylester, het cinnamylcocaïne de cinnamylmethylester en het truxillcocaïne de truxillmethylester van het l-ecgonine. Door ontleding met zoutzuur leveren die alkaloïden naast zoutzuurecgonine en methylalcohol de z.g. splitsingszuren.

Door Liebermann ²⁾ en Hesse ³⁾ was reeds een onderzoek van de splitsingszuren verricht en hadden zij benzoëzuur, trans- en cis-kaneelzuur, α -truxillzuur en β -truxinzuur afgezonderd. Hesse vond verder nog het homoisococazuur van 162° , dat zeer waarschijnlijk het δ -truxinzuur is geweest en het homococazuur van 150° , dat hetzelfde moleculair gewicht bezit als het kaneelzuur.

Uit het α -truxillzuur bereidde Liebermann door verhitten met azijnzuuranhydride het γ -truxillzuur en uit het β -truxinzuur door smelten met KOH het δ -truxinzuur, terwijl Hesse daaraan nog toevoegde het ε -truxillzuur, dat hij door verhitten van α -truxillzuur met KOH verkreeg. Er waren toen dus 3 truxillzuren en 2 truxinzuren bekend. Door verhitten van het δ -truxinzuur met azijnzuuranhydride heb ik er nog een zesde, het ε -truxinzuur aan toegevoegd ⁴⁾.

In de eerste plaats werd nagegaan, uit welke zuren de splitsingszuren bestonden. Een monster van de fabriek van de Koloniale Bank te Amsterdam gaf het volgend resultaat ⁵⁾.

α -truxillzuur	11.9 gr.
β -truxinzuur	4.75 ..
δ - ..	1.6 ..
ε -truxillzuur	0.26 ..
Zuur van $\pm 150^\circ$	1.55 ..
Benzoëzuur	71 ..
Trans-kaneelzuur	45.7 ..
Cis-kaneelzuur	11.5 ..
Gomachtige zuren	25.83 ..

Nu hadden Bertram en Kürsten ⁶⁾ reeds in 1896 gevonden, dat het trans-kaneelzuur in poedervorm aan het zonlicht blootgesteld overgaat in het α -truxillzuur, doordat dus 2 moleculen kaneelzuur 1 molecule truxillzuur vormen, en waar het β -truxinzuur in de splitsingszuren als tweede in hoeveelheid voorkwam, leek het me niet onmogelijk, dat dit zuur uit het cis-kaneelzuur, dat ook in de splitsingszuren werd gevonden, door de werking van het zonlicht kon ontstaan. Om dit nategaan werd het cis-kaneelzuur in aether opgelost, de oplossing in

²⁾ Ber. 21, 2342 (1888); 22, 124, 133, 680, 784, 2240, 2253, 2256, 2261 (1889); 23, 317, 2516 (1890); 26, 834 (1893).

³⁾ Ann. 271, 202 (1892); Ber. 22, 665 (1889).

⁴⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 26, 548 (1918).

⁵⁾ Rec. trav. chim. 31, 249 (1912); Ber. 55, 463 (1922).

⁶⁾ J. prakt. Chem. 51, 324 (1895); Ber. 28, IV, 387 (1895).

een schaal gebracht en de aether onder heen en weer bewegen van de schaal, verdampt, waardoor het zuur regelmatig over de oppervlakte verdeeld werd. Na het inenten, waardoor het zuur geheel kristalliseerde, werd het 17 dagen van 's morgens 7 uur—1 uur belicht in de zon. Het zoo verkregen product ⁷⁾ leverde 640 m.gr. β -truxinzuur, 100 m.gr. α -truxillzuur en 200 m.gr. trans-kaneelzuur, terwijl er geen cis-kaneelzuur meer kon worden aangetoond.

Een tweede proef, waarbij het zuur 6 dagen werd belicht, gaf 130 m.gr. β -truxinzuur, 640 m.gr. trans-kaneelzuur en ongeveer 1 gr. cis-kaneelzuur. Deze sterke verandering van het cis-zuur in het trans-zuur deed de vraag ontstaan, of het β -truxinzuur wel uit het cis-kaneelzuur alleen ontstaat en het niet veel waarschijnlijker is, dat het uit één molecule cis-zuur en één molecule trans-zuur wordt gevormd.

Om hierover meer te weten te komen werd het belichtingsproduct op verschillende tijden onderzocht, waarbij de massa van de schaal werd losgekrabd, een gemiddeld monster werd getrokken, de rest weer in aether werd opgelost en het mengsel zuren over de oppervlakte van de schaal werd verdeeld.

% cis-kaneelzuur	86	53	37	11	—
% trans-kaneelzuur	12.	39	47	52	32.5
% α -truxillzuur	}	2	3	7	17
% β -truxinzuur					

Hieruit blijkt, dat in 't begin maar weinig β -truxinzuur ontstaat, maar later, wanneer er reeds veel trans-zuur gevormd is, begint ook de vorming van het β -truxinzuur groter te worden.

Dit was dus geheel in overeenstemming met de onderstelling, dat het β -truxinzuur uit 1 mol. cis- en 1 mol. trans-zuur zou ontstaan.

Bij het nagaan van den invloed, die de bewerkingen op het ontstaan van het β -truxinzuur hadden ⁸⁾, bleek dat het oplossen van het belichtingsproduct in aether en het weer snel laten uitkristalliseeren, zeer gunstig werkte en dat het toevoegen van trans-zuur aan het cis-zuur ook de opbrengst sterk deed toenemen.

De volgende proef, waarbij het belichten 8 uur plaats had, gedurende welken tijd het product eenmaal werd opgelost en uitgekristalliseerd, toont dit laatste duidelijk aan.

$\frac{1}{2}$ gr. cis-kaneelzuur gaf 264 m.gr. β -truxinzuur en geen α -truxillzuur.

$\frac{1}{2}$ gr. cis-kaneelzuur + 1 gr. trans-zuur gaven 707 m.gr. β -truxinzuur en 113 m.gr. α -truxillzuur.

Behalve echter door de aanname, dat β -truxinzuur uit 1 mol. cis- en 1 mol. trans-kaneelzuur ontstaat, zou dit resultaat ook kunnen worden verklaard, wanneer het trans-kaneelzuur niet alleen α -truxillzuur, maar ook β -truxinzuur gaf. Ofschoon dit niet was gevonden, werd toch een proef in deze richting genomen, daar het niet onmogelijk was, dat het oplossen in aether en het snel laten uitkristalliseeren hierop invloed zou kunnen hebben. Bij de proef had het belichten gedurende 2 uur plaats, terwijl elk half uur het product werd opgelost en uitgekristalliseerd. De gebruikte schalen waren even groot.

α -truxillzuur. β -truxinzuur.

1 gr. cis-kaneelzuur	spoor	73 m.gr.
1 gr. trans-kaneelzuur	117 m.gr.	498 "
$\frac{1}{2}$ gr. cis- + $\frac{1}{2}$ gr. transzuur	13 "	193 "

Hier bleek dus, dat het trans-kaneelzuur, wanneer het wordt opgelost en snel uitgekristalliseerd, naast het α -truxillzuur ook β -truxinzuur geeft. Het cis-kaneelzuur geeft belangrijk minder β -truxinzuur dan het trans-zuur, zoodat in verband ook met de vorige proeven, waarbij een sterke overgang van het cis-zuur in het trans-zuur werd gevonden, het het meest voor de hand ligt, dat het cis-zuur zelf geen β -truxinzuur geeft, maar dat het eerst in het trans-zuur wordt veranderd en dit dan het β -truxinzuur levert. Tevens was door deze proef het bewijs geleverd, dat het β -truxinzuur niet uit 1 mol. cis- en 1 mol. trans-zuur ontstaat.

Het verder onderzoek ⁹⁾ toonde aan, dat door het oplossen van het trans-zuur in aether of een ander oplosmiddel en het daarna snel laten uitkristalliseeren een metastabiele modificatie ontstaat en dat deze het β -truxinzuur bij belichten geeft. De stabiele vorm, waarin het trans-kaneelzuur gewoonlijk voorkomt, levert het α -truxillzuur. Deze metastabiele vorm werd door Lehmann ¹⁰⁾ in 1885 voor het eerst gevonden en heeft Erlenmeyer Jun. ¹¹⁾ in 1910 een onderzoek ingesteld naar het ontstaan van deze modificatie, door hem het β -trans-kaneelzuur genoemd, uit den stabielen vorm, het α -trans-kaneelzuur, en omgekeerd.

Door het medegedeelde onderzoek was dus komen vast te staan, dat het voorkomen van het β -truxinzuur in de splitsingszuren van het coca-alkaloïd geweten kon worden aan de inwerking van het zonlicht op den metastabielen vorm van het trans-kaneelzuur. Er bleef me nog over nategaan, op welke wijze het δ -truxinzuur en ϵ -truxillzuur in het blad uit het kaneelzuur konden worden gevormd. Eerst werden verschillende pogingen verricht om nog een tweede metastabielen vorm van het trans-kaneelzuur te vinden, die dan een van deze twee zuren bij het belichten zou moeten geven, maar dit gelukte niet. Tegelijkertijd werd een begin gemaakt met het belichten van de zouten van het trans-kaneelzuur. Het resultaat van dit onderzoek is in de volgende tabel weergegeven ¹²⁾.

Li-zout	→	β -truxinzuur + ϵ -truxinzuur (100:3)
Na "	→	β - "
K "	→	β - "
CH ₃ -ester	→	α -truxillzuur
Amide	→	α - " (Stobbe)
Mg-zout	→	β -truxinzuur
Ca "	→	β - " + onbekend zuur (100:5.1)
Metastabil Sr "	→	β - " + ϵ -truxillzuur (100:10.4)
Stabil Sr "	→	geen omzetting.
Metastabil Ba "	→	β -truxinzuur + δ -truxinzuur (100:27)
Stabil Ba "	→	β - " + ϵ -truxillzuur (100:42.2)
Dubbeltzout van kaneelzuur en benzoëzuur	Ca	geen omzetting.
Zn-zout	→	β -truxinzuur + ϵ -truxillzuur (100:21)
Metastabil Pb "	→	β -truxinzuur(?) + δ -truxinzuur (100:45.4)
Stabil Pb "	→	β - " + δ - " (100:75)
Ni "	→	β - "
Het Cu-, Cd-, Mn-, Fe-(II) en Co-zout	gaven geen omzetting.	
Zuur Na "	→	β -truxinzuur + δ -truxinzuur (?)
" K "	→	β - " + ϵ -truxillzuur (100:10.5)
" Cs "	→	β - " + δ -truxinzuur (100:4.6)
" Sr "	→	β - "
" Ba "	→	β - "

⁹⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 24, 264 (1916).

¹⁰⁾ Ber. 43, 461 (1910); Graham Otto's Lehrbuch der Chemie I 3e Abt, 57.

¹¹⁾ Ber. 39, 1581 (1906); Ber. 42, 509 (1909); Biochem. Z. 34, 355 (1910).

¹²⁾ Ber. 56, 818 (1923).

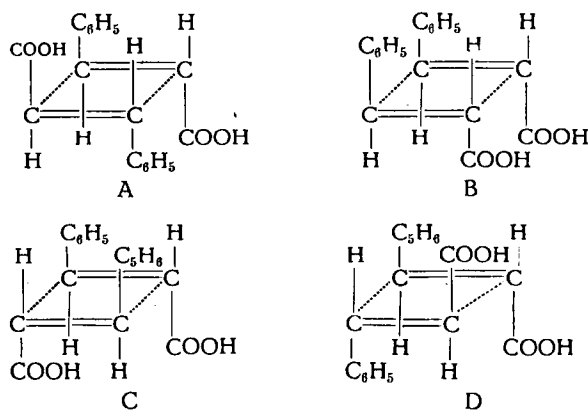
⁷⁾ Rec. trav. chim. 31, 258 (1912).

⁸⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 23, 1255 (1915).

Toen dit onderzoek werd verricht, waren de structuur-formules van de truxill- en truxinzuren nog niet met zekerheid bekend. Liebermann had reeds belangrijke onderzoekingen in deze richting verricht. Hierop steunende en ook gebruik makende van andere overwegingen en van het ontstaan van bepaalde truxill- en truxinzuren bij het belichten van het trans-kaneelzuur en zijn zouten, was het me mogelijk een bepaalde keuze voor de structuur-formules van de toen bekende truxill- en truxinzuren te doen¹³⁾.

Hierbij ben ik uitgegaan van de onderstelling van Werner, dat de bouw van moleculerverbindingen mogelijk wordt door het verzadigen van de nevenvalenties van de atomen. Volgens Thiele bezit een dubbelbinding partiaalvalenties en is het dus niet onmogelijk, dat de kaneelzuurmoleculen op elkander een richtende werking kunnen uitoefenen door middel van de partiaalvalenties van de dubbelbindingen van de zijketens. Het gevolg hiervan zou zijn, dat de moleculen zich evenwijdig aan elkander zullen plaatsen met de dubbelbindingen tegenover elkander bij het uitkristalliseeren.

Gaat men hiervan uit, dan is het gemakkelijk in te zien, dat 2 moleculen trans-kaneelzuur op 4 verschillende wijzen zich tegenover elkander kunnen plaatsen, waardoor de volgende 4 molecule-combinaties ontstaan.



De twee bekende modificaties van het trans-kaneelzuur moeten nu de plaatsingen bezitten, die de grootste stabiliteit hebben.

Nu heerscht in de wereld van de kristallen het streven naar de hoogste mate van symmetrie als middel tot het bereiken van de grootst mogelijke stabiliteit¹⁴⁾.

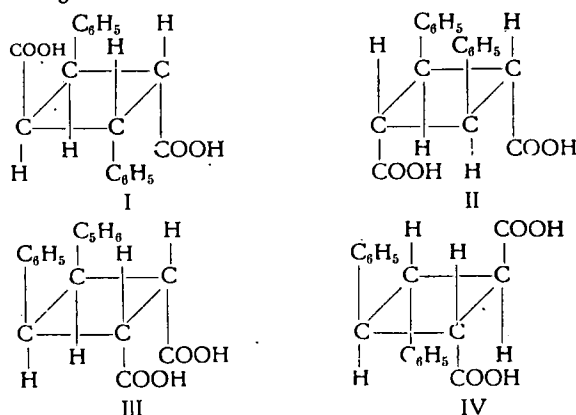
De vorm dus, die de grootste mate van symmetrie bezit, zal tevens de stabielste zijn. De plaatsing A bezit een symmetrie-centrum in 't midden tusschen de dubbelbindingen, B heeft een symmetrievlak tusschen de moleculen doorgaande, C is nog gelijk aan zijn spiegelbeeld en D bezit een spiegelbeeld, dat verschillend is van den vorm zelf. Hieruit blijkt, dat de symmetrie en dus tevens de stabiliteit in volgorde van A naar D afneemt. Aan het α -trans-kaneelzuur moet men dus de rangschikking A toekennen en aan het β -zuur de plaatsing B.

Uit deze 4 vormen van het trans-kaneelzuur

¹³⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 26, 548 (1918); Ber. 56, 827 (1923).

¹⁴⁾ F. M. Jaeger, Lectures on the principle of symmetry 1920, 202 en 203.

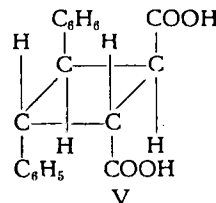
kunnen onder vorming van een tetramethyleenring de volgende truxill- en truxinzuren ontstaan.



Door de onderzoekingen van Liebermann¹⁵⁾ weten we, dat β -truxinzuur bij oxydatie met kaliumpermanganaat benzil geeft, waaruit blijkt, dat bij dat zuur de C_6H_5 -groepen zich aan 2 naast elkander liggende C-atomen moeten bevinden, zoodat in verband met het ontstaan van dit zuur uit trans kaneelzuur er een van de formules III of IV aan moet worden toegekend.

Het β -truxinzuur vormt een inwendig anhydride¹⁶⁾ en wordt door verhitten met azijnzuuranhydride niet in een ander truxinzuur verandert¹⁷⁾. Hieruit blijkt, dat de COOH-groepen aan dezelfde zijde van den vierring zijn gelegen en moet men daarom aan het zuur de formule III geven. Bovendien hebben wij gezien, dat in verband met zijn symmetrie en stabiliteit aan het β -transkaneelzuur den vorm B moet worden gegeven, die bij den overgang in een truxinzuur ook formule III levert.

Uit β -truxinzuur ontstaat door smelten met KOH δ -truxinzuur¹⁸⁾; dit zuur kan niet uit het eerste ontstaan zijn door verplaatsing van één COOH of één C_6H_5 van de eene zijde van den ring naar de andere, omdat dan in het eerste geval δ -truxinzuur met azijnzuuranhydride β -truxinzuur zou moeten teruggeven en in het andere geval δ -truxinzuur bij verhitten met azijnzuuranhydride niet zou worden veranderd, hetgeen geen van beide met de feiten in overeenstemming is. Men moet dus aannemen, dat 2 groepen tegelijk van plaats verwisselen en wel een C_6H_5 - en een COOH-groep, daar, zooals gemakkelijk is in te zien, anders de vorming van ϵ -truxinzuur uit δ -truxinzuur door verhitten met azijnzuuranhydride niet te verklaren is. Deze plaatsverwisselingen van een C_6H_5 - en een COOH-groep van de eene zijde van den ring naar de andere kunnen geschieden bij de groepen van 2 naast elkander gelegen en ook van 2 tegenover elkander geplaatste C-atomen van den vierring. In het eene geval krijgt men formule IV, terwijl in het andere geval de volgende formule ontstaat:



¹⁵⁾ Ber. 22, 2253 (1889).

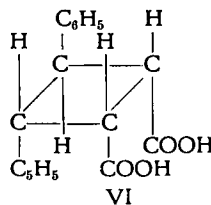
¹⁶⁾ Ber. 22, 834 (1889).

¹⁷⁾ Ber. 22, 2240 (1889).

¹⁸⁾ Ber. 22, 2240 (1889).

Deze formule is opgebouwd uit 2 moleculen cis-kaneelzuur en daar het δ -truxinzuur uit transkaneelzuur ontstaat n.l. bij het belichten van het metastabiel Ba-zout, het metastabiel en stabiel Pb-zout en het zuur Cs-zout, moet men het de formule IV toekennen.

Het ε -truxinzuur bezit dan de volgende formule:



Door verhitten met zoutzuur bij 180° en ook door smelten met KOH gaat het over in δ -truxinzuur. Deze twee zuren verhouden zich ten opzichte van elkander als de twee kaneelzuren, ε is het cis-zuur en δ het trans-zuur.

Daar het α -truxillzuur uit trans-kaneelzuur ontstaat, moet het een van de 2 formules I of II bezitten. Nu geeft dit zuur geen inwendig anhydride¹⁹⁾ en wordt het door verhitten met azijnzuuranhydride omgezet in γ -truxillzuur²⁰⁾, welk zuur door verhitten met zoutzuur weer in α -truxillzuur overgaat²¹⁾. Deze twee zuren bezitten dus een overeenkomstige isomerie als de cis-, trans-zuren, waarbij het α -truxillzuur den trans-vorm bezit. Bij het γ -truxillzuur liggen de COOH-groepen aan één zijde van den ring, terwijl dit bij het α -truxillzuur niet het geval is. Dit laatste zuur moet daarom formule I bezitten. Ook de vorm van het α -transkaneelzuur, gekozen in verband met de stabiliteit van dit zuur, geeft deze formule voor het α -truxillzuur.

Daar het γ -truxillzuur door verplaatsing van één COOH-groep van de eene zijde van den ring naar de andere uit het α -truxillzuur ontstaat, is ook zijn formule bekend.

Het ε -truxillzuur ontstaat uit het α -zuur door verhitten met KOH²²⁾. Door verhitten met azijnzuuranhydride wordt het niet in een ander truxillzuur veranderd. In dit zuur moeten dus de COOH-groepen evenals in γ -truxillzuur aan één zijde van den ring gelegen zijn. Het kan echter niet door verplaatsing van een COOH-groep alleen uit α -truxillzuur ontstaan, daar het dan door verhitten met zoutzuur in α -truxillzuur zou moeten worden omgezet, terwijl het door deze inwerking niet wordt veranderd. Er moeten dus 2 groepen en wel een C_6H_5 - en een COOH-groep van de eene zijde van den ring naar de andere verplaatst zijn bij de vorming van het ε -zuur uit het α -zuur. Dit kan op twee wijzen geschieden, waarbij in het eene geval formule II ontstaat en in het andere geval alle C_6H_5 - en COOH-groepen aan één zijde van den ring komen te liggen. Formule II is opgebouwd uit 2 moleculen trans-kaneelzuur, terwijl de andere formule uit 2 moleculen cis-kaneelzuur is gevormd. Het ε -truxillzuur wordt verkregen bij belichten van het meta-stabiel Sr-zout, het stabiel Ba-zout, het Zn-zout en het zuur K-zout van trans-kaneelzuur, zoodat

het daarom de formule II moet bezitten. Bovendien is het zeer onwaarschijnlijk, dat een stof, waarbij de groote groepen alle aan één zijde van den ring zich bevinden, bij het smelten met KOH zou ontstaan. Ten overvloede mag er nog op gewezen worden, dat in de belichtingsproducten van het trans-kaneelzuur en zijn zouten in vasten toestand geen cis-kaneelzuur kon worden aangetoond.

Stoermer²³⁾ heeft zich met zijn leerlingen ook bezig gehouden met het vaststellen van de structuur van deze zuren. Zij hebben daarbij een anderen weg gevolgd en voornamelijk de splitsing in de optische antipoden van de zuren, de half-esters, half-amiden en half-aniliden, naast de anhydridevorming door azijnzuuranhydride als maatgevend hiervoor gebruikt. Hun keuze, die eerst vrij groote afwijkingen vertoonde, is ten slotte geheel in overeenstemming met de door mij gegeven structuurformules gekomen.

Aan Bachër²⁴⁾ is het verleden jaar gelukt het ε -truxinzuur synthetisch te bereiden, waardoor hij de aanwezigheid van een tetramethyleenring voor de truxinzuren heeft bewezen.

Zooals gemakkelijk is in te zien, komen voor het ontstaan van ε -truxillzuur en δ -truxinzuur in het cocoblad alleen het zuur kalium- en zuur natrium-zout in aanmerking.

Bezien wij nu de samenstelling van de belichtingsproducten van de zouten iets nauwkeuriger, dan valt het op, dat de zouten van de eenwaardige metalen alle β -truxinzuur geven, dus de structuur van den metastabielen vorm bezitten, terwijl de methylester en het amide α -truxillzuur leveren, de stabielste plaatsing hebben. Theoretisch zou men ook bij de zouten van de eenwaardige metalen evenals bij het zuur 4 verschillende vormen verwachten, waarvan de modificatie A de stabielste zou zijn. Een proef om de zouten door verhitten in den stabielsten vorm te veranderen had geen effect, daar zij ook daarna nog β -truxinzuur gaven en geen α -truxillzuur.

Blijkbaar heeft het intreden van het eenwaardig metaalatom in het molecule een verandering in de stabiliteit van de mogelijke plaatsingen ten gevolge en blijft er alleen over aan te nemen, dat de metaal-atomen zich tegenover elkander plaatsen, waardoor vanzelf ook de zuurresten dit zouden doen.

Bij de röntgenographische onderzoeken van zouten heeft men ook dikwijls gevonden, dat de metaal-atomen in bepaalde vlakken liggen en de zuurresten in daar tusschen gelegen vlakken zich bevinden.

Wanneer de metaal-atomen en de zuurresten bij de eenwaardige metaalzouten van het trans-kaneelzuur in rijen achter elkander liggen, dan kunnen deze zouten alleen β -truxinzuur geven.

De vorming van een geringe hoeveelheid ε -truxinzuur bij het belichten van het Li-zout, moet, daar geen cis-kaneelzuur in het belichtingsproduct kon worden aangetoond, zeer waarschijnlijk zoo verklaard worden, dat bij het open gaan van de dubbelbinding de koolstofatomen een oogenblik de mogelijkheid van vrije draaiing verkrijgen. Daar de COOLi-groepen naast elkander blijven, door de metaal-atomen vastgehouden, kunnen alleen de C-atomen,

¹⁹⁾ Ber. 22, 834 (1889).

²⁰⁾ Ber. 22, 124 (1889).

²¹⁾ Ber. 22, 2245 (1889).

²²⁾ Ann. 271, 202 (1892).

²³⁾ Ber. 55, 1860 (1922).

²⁴⁾ Ber. 61, 543 (1928).

die een C_6H_5 -groep dragen, draaien. Draait één van deze C-atomen, dan krijgt men de reeds op andere wijze van het ϵ -truxinzuur afgeleide structuurformule. Ook beide C-atomen zouden kunnen draaien, maar er werden hiervoor geen aanwijzingen gevonden.

Bij de zouten van de tweewaardige metalen kunnen de truxill- en truxinzuren ontstaan in het molecule, tusschen de moleculen en volgens deze beide vormingswijzen. Het ontstaan van 2 zuren bij verschillende zouten wijst er op, dat zoowel in als buiten de moleculen truxill- of truxinzuren kunnen ontstaan, terwijl het meest voorkomen van β -truxinzuur een aanwijzing is, dat bij een van deze twee vormingswijzen de plaatsing van de zuurresten gelijk is aan die van den vorm B. Of dit bij de vorming in het molecule of wel buiten het molecule zal plaats hebben, is niet direkt uit te maken. Daar echter de eenwaardige metaalzouten ook alle β -truxinzuur hebben gegeven, lijkt het me het meest waarschijnlijke, dat ook bij de zouten van de tweewaardige metalen uitwendig dit zuur wordt gevormd, de metaalatomen zich in een rij achter elkander plaatsen. Men moet dan onderstellen, dat de plaatsing van de zuurresten in het molecule verschillend kan zijn en er weer 4 standen A—D mogelijk zijn, waarbij nu echter de $-COO$ -groepen door het metaalatom zijn verbonden.

De vorm A kan geen α -truxillzuur geven, omdat de $-COO$ Me OOC -groep dan door den tetramethyleenring zou gaan en men nog nooit heeft vastgesteld, dat een atoomketen op deze wijze door een atoomring gaat. Hebben dus de zuurresten in het molecule van het zout de plaatsing A, dan zal inwendig geen truxillzuur gevormd kunnen worden.

Men krijgt zoodoende de volgende mogelijkheden :

Vorming van truxill- en truxinzuren bij belichten.

Stand van de kaneelzuurresten in het mol.	In het mol.	Tusschen 2 mol.	In het geheel.
A	geen	} β -truxinzuur of geen omzetting	β -truxinzuur of geen
B	β -truxinzuur		β -truxinzuur
C	ϵ -truxillzuur		β -trux. + ϵ -truxillzuur
D	δ -truxinzuur		of alleen ϵ -truxillzuur β -trux. + δ -truxinzuur of alleen δ -truxinzuur

Hiermede zijn de verkregen resultaten goed in overeenstemming; ϵ -truxillzuur werd niet zonder β -truxinzuur gevonden, terwijl het metastabiël Pb-zout denkkelijk alleen δ -truxinzuur geeft, daar de kleine hoeveelheid β -truxinzuur, die gevonden werd, zeer wel door een gedeeltelijken overgang in het stabiele zout kan verklaard worden.

Het ontstaan van ϵ -truxinzuur moet, evenals bij het Li-zout, geweten worden aan de draaiing van een C-atoom. Men zou ook nog andere verwachten, die uit de standen C en D op analoge wijze zouden ontstaan. Het is niet onmogelijk, dat door het verwerken van grootere hoeveelheden materiaal deze nog gevonden worden.

Het niet ontstaan van truxill- of truxinzuren bij het belichten van het calcium-dubbelzout van kaneelzuur en benzoëzuur zou er op kunnen wijzen, dat de kaneel- en benzoëzuurresten afwisselend gelegen zijn. Een bewijs is het natuurlijk niet.

Bij de zure zouten wijst het ontstaan van δ -truxin-

zuur bij het belichten van het zuur Cs-zout en van ϵ -truxillzuur uit het zuur K-zout, er op, dat de combinatie van 1 mol zuur + 1 mol zout van een éénwaardig metaal zich als een zout van een tweewaardig metaal gedraagt, waarbij zoowel in- als uitwendig truxill- of truxinzuren ontstaan.

Een röntgenographisch onderzoek van de verbindingen zou allicht meer inzicht in deze omzettingen kunnen geven en de juistheid van de gegeven verklaring kunnen toetsen. Mocht een van onze röntgenographen hier iets voor voelen, dan stel ik gaarne mijn praeparaten daarvoor beschikbaar.

De trimorphie van het cis-kaneelzuur.

Van het cis-kaneelzuur zijn, zooals wel bekend is, 3 modificaties bekend, die naar hun smeltpunt genoemd worden, het 42° -zuur, het 58° -zuur en het 68° -zuur, waarvan de laatste de stabielste is en de eerste het meest metastabiël. Evenals voor het trans-kaneelzuur, kan men ook in verband met de symmetrie van de 4 mogelijke plaatsingen van de moleculen van het cis-kaneelzuur een keuze doen voor deze 3 modificaties²⁵⁾, maar daar zij eerst in het trans-zuur veranderd worden, voordat een truxill- of truxinzuur door het zonlicht ontstaat, is het niet mogelijk de juistheid van de keuze door de proef te controleeren. Alle 3 modificaties geven het β -truxinzuur bij belichting.

Deze vormen hebben de ontdekkers, Liebermann en Erlenmeyer Sen. veel moeilijkheden gegeven. Liebermann²⁶⁾ verkreeg uit de coca-splitsingszuren eerst het 58° -zuur en later het 68° -zuur²⁷⁾, waarna het hem niet meer mogelijk was het 58° -zuur terug te vinden, op welke wijze hij het cis-kaneelzuur ook bereidde.

Erlenmeyer Sen.²⁸⁾ verkreeg langs synthetischen weg het 42° -zuur, dat op verschillende wijzen uit of naast het 68° -zuur ontstond.

Biilmann²⁹⁾ bereidde zijn cis-kaneelzuur uit phenylpropionzuur en verkreeg het 58° -zuur. Toen hij van Liebermann het 68° -zuur kreeg, was het hem mogelijk aan te toonen, dat deze modificaties gemakkelijk in elkander kunnen veranderd worden, mits men er maar voor zorgt, dat infectie van buiten door kernen van het 68° - of 58° -zuur wordt voorkomen. Door smelten toch van kleine hoeveelheden van het 58° - of 68° -zuur krijgt men het 42° -zuur en door inenten van de smelt met den gewenschten vorm kan men dezes uren naar willekeur in elkander omzetten. Dat Liebermann het 58° -zuur niet meer had kunnen terug krijgen, was veroorzaakt, doordat zijn werkkamer met de kernen van het 68° -zuur was geïnfecteerd, waardoor aan de lucht geplatste oplossingen steeds in het 68° -zuur overgingen.

Die gemakkelijke overgang van de verschillende modificaties bracht Biilmann er toe te besluiten, dat het cis-kaneelzuur trimorph is.

Erlenmeyer Jun.³⁰⁾, Hantzsch³¹⁾ en Stobbe³²⁾ bleven echter volhouden, dat deze vormen als chemische isomeren moeten worden beschouwd, omdat

²⁵⁾ Ber. 56, 828 (1923).

²⁶⁾ Ber. 23 141, 2513 (1890).

²⁷⁾ Ber. 23, 2510 (1890); 25, 950 (1892).

²⁸⁾ Ber. 23, 3130 (1890).

²⁹⁾ Ber. 42, 182 (1909).

³⁰⁾ Biochem. Z. 34, 306 (1910).

³¹⁾ Ber. 44, 2009 (1911).

³²⁾ Ber. 44, 2739 (1911).

de omzetting van groote hoeveelheden van het 58°- en 68°-zuur in het 42°-zuur bij smelten niet of moeilijk plaats heeft.

Voorals Stobbe³³⁾ heeft deze voorstellingswijze verdedigd en samen met Schönburg heeft hij een reeks van proeven genomen, die volgens hen duidelijk hebben aangetoond, dat deze vormen chemisch isomeer zijn. Zij baseerden dezen uitspraak hierop, dat het 68°-zuur en ook het 58°-zuur zonder verandering in het 42°-zuur kunnen worden omgekristalliseerd, wanneer men er maar voor zorgt, dat de temperatuur niet zoo hoog wordt, dat deze modificaties in de oplossing zouden smelten.

De voorstanders van trimorphie verklaren dit door het blijven bestaan van kernen van de modificaties in de oplossingen en zoo gelukte het me dan ook uit petroleumaether-oplossingen van het 58°- en het 68°-zuur³⁴⁾, die bij 25° verzadigd waren (ongeveer 0.26 gr. en 0.17 gr. in 5 cM³.) en gedurende 8 dagen in het donker bleven staan bij 25°—30°, zonder dat er zichtbare kristallen in de oplossing waren, door verdampen van het oplosmiddel bij die temperatuur, een rest te krijgen, die in ijs in het 42°-zuur overging.

Destilleerde men echter dadelijk na de bereiding het oplosmiddel af, dan gelukte het zelfs niet een oplossing, die maar 0.05 gr. van een van de twee zuurvormen in 5 cM³. bevatte in het 42°-zuur om te zetten.

Bleven echter petroleumaetheroplossingen met de kristallen van een van de twee hooger smeltende vormen in contact, dan was ook het blijven staan gedurende 8 dagen niet in staat een omzetting in het 42°-zuur te verkrijgen.

Uit deze proeven blijkt duidelijk, dat in tegenstelling met hetgeen Stobbe en Schönburg hebben medegedeeld, het zeer goed gelukt het 58°- en het 68°-zuur in het 42°-zuur om te zetten, zonder dat de smelttemperatuur van deze vormen wordt overschreden, mits men maar de kernen voldoende tijd geeft om uiteen te vallen en de luchtkernen uitsluit. Een van de voornaamste argumenten van Stobbe en Schönburg voor chemische isomerie van deze vormen vervalt hierdoor, terwijl het gevondene geheel in overeenstemming is met de trimorphie van het cis-kaneelzuur.

Toevallig heb ik bij de bereiding van het cis-kaneelzuur volgens Stoermer door belichten van een oplossing van natriumcinnamaat, gevonden, dat het cis-kaneelzuur met het trans-zuur een dubbelzuur vormt³⁵⁾. Wanneer nu de verschillende vormen van het cis-kaneelzuur chemisch isomeer zouden zijn, dan is te verwachten, dat het dubbelzuur, ontstaan in een oplossing, die in evenwicht is met één van de vormen, verschillend zal zijn van het dubbelzuur, dat zich uit een oplossing afzondert, die in evenwicht is met een anderen vorm. Er moeten dan 3 dubbelzuren bestaan.

Die 3 dubbelzuren heb ik bereid en om te zien, of het dubbelzuur uit de oplossing van het 58°- en het 68°-zuur verschillend is met dat uit de oplossing van het 42°-zuur, werden die dubbelzuren, na ze eerst met een weinig alcohol gewasschen te hebben, om de mogelijke kernen van het 58°- of 68°-zuur

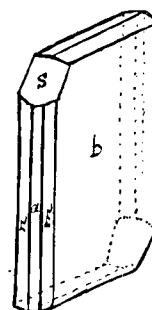
te verwijderen, in een oplossing van het dubbelzuur gebracht, die in evenwicht was met het 42°-zuur. Het 58°- en ook het 68°-zuur, in een oplossing van het 42°-zuur gebracht, doet deze dadelijk sterk kristalliseeren. Was dus in het dubbelzuur het 58°- of het 68°-zuur behouden gebleven, dan moest het toevoegen van deze dubbelzuren aan de oplossing, welke in evenwicht is met het 42°-zuur, een uitkristalliseeren ten gevolge hebben. Er gebeurde echter niets, waaruit de conclusie getrokken werd, dat de 3 dubbelzuren gelijk zijn, de vormen van het cis-kaneelzuur dus niet chemisch isomeer zijn, maar trimorph.

De gelijkheid van deze dubbelzuren zou nog overtuigender te bewijzen zijn, wanneer zij kristallografisch werden gemeten. Nu deed zich een gelukkig toeval voor, dat Erlenmeyer Jun.³⁶⁾ indertijd bij het verwerken van een cis-kaneelzuur-oplossing, die ook trans-zuur bevatte, een triklien kaneelzuur had gevonden, die veel op het dubbelzuur geleek.

Het ontstaan wees reeds in deze richting; het smeltpunt 80° was nog mogelijk, daar het dubbelzuur een smelttraject van 56°—90° heeft, tot de smelt helder is en ook de waarneming, dat het bij omkristalliseeren uit laag kokende petroleumaether in het cis-zuur overgaat, kan hiermede in overeenstemming zijn, wanneer men aanneemt, dat het trans-kaneelzuur, dat in laag kokende petroleumaether moeilijk oplost, als verontreiniging was verwijderd. Dit triklien kaneelzuur is indertijd door Fock gemeten, zoodat het niet moeilijk was door het meten van eenige hoeken van het dubbelzuur nategaan, of er overeenstemming bestaat of niet.

$$a = (100) \quad b = (010) \quad n = (\bar{1}\bar{1}0) \quad m = (110) \quad s = (101)$$

Triklien kaneelzuur	Dubbelzuur
a : b = 85°57'	86° 4'
b : n = 67°40'	67°36'
b : m = 61°11'	61° 5'
n : m = 51° 9'	51°16'
b : s = 86°52'	86°51'
a : s = 50°36'	50°27'



Hieruit blijkt duidelijk, dat het triklien kaneelzuur van Erlenmeyer Jun. het dubbelzuur van cis- en trans-kaneelzuur is.

Nu heeft Erlenmeyer Jun. het dubbelzuur gekregen uit een oplossing, die in evenwicht was met het 58°-zuur en was het mijne bereid uit een oplossing, die kristallen van het 68°-zuur bevatte, zoodat hieruit al volgt, dat de dubbelzuren uit deze twee oplossingen volkomen aan elkander gelijk zijn. Er blijft nu nog over hetzelfde vaststellen voor het dubbelzuur, dat in evenwicht is met het 42°-zuur, hetgeen binnenkort zal plaats hebben. Verder is er nog de mogelijkheid, dat het dubbelzuur zich afzondert naast één van de twee vormen van het trans-kaneelzuur en zou dan door het meten van de hoeken ook de gelijkheid van deze dubbelzuren kunnen worden bepaald, waardoor de dimorphie van het trans-kaneelzuur zou kunnen worden vastgesteld, hetgeen reeds door Riiber en Goldschmidt³⁷⁾ als zeer waarschijnlijk is aangenomen.

Wassenaar, Maart 1929.

³³⁾ Ann. 402, 187 (1913).

³⁴⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 27, 1219 (1919)

³⁵⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 26, 1158 (1918).

³⁶⁾ Ber. 40, 662 (1907).

³⁷⁾ Ber. 43, 461 (1910).

652.1 : 620.193.6

ONDERZOEK NAAR DE LICHTBESTENDIGHEID VAN SCHRIFT, VERKREGEN MET BEHULP VAN SCHRIJFMACHINELINT, DOORSLAGPAPIER EN INKTPOTLOOD ¹⁾

door

H. I. WATERMAN, J. GROOT en M. J. VAN TUSSENBROEK.

Bovengenoemd onderzoek werd ter hand genomen, daar het van belang was te weten in hoeverre getypte stukken, verkregen door middel van schrijfmachinelint of doorslagpapier, alsmede aangebrachte notities met behulp van inktpotlood, op den duur zouden verbleeken of ten slotte zelfs verdwijnen.

Het schrijfmachinelint, dat onderzocht werd, bestond uit een katoenen weefsel, bedekt met eene pasta, die behalve koolstof („zwart”) en kleurstof, kleine hoeveelheden van eene vetachtige substantie bevatte. De kleurstof trok gemakkelijk af met 5% azijnzuur en vertoonde alle reacties van methylviolet ²⁾.

Berekend per meter lint werd door colorimetrisch vergelijkend onderzoek onder gebruikmaking van eene standaardoplossing eene hoeveelheid van ongeveer 4.5 m.Gr. methylviolet gevonden. De hoeveelheid koolstof werd bepaald door het lint uit te koken met verdund azijnzuur en ná te wasschen met alcohol-aether en ten slotte met aether. De kool werd op een gewogen filter verzameld; per meter lint werd gevonden ± 20 m.Gr. De verhouding koolstof:kleurstof werd dus bij benadering 40:9. Schrift door typen met dit schrijfmachinelint verkregen, bleek na gedurende ± 3 weken aan het daglicht te zijn blootgesteld, niet te verdwijnen, de letters waren echter dof geworden. De oorzaak moet gezocht worden in het alleen achterblijven van de koolstof, terwijl de kleurstof, die juist aan de letters het levendig karakter geeft, geheel verdwijnt. Om te bewijzen, dat methylviolet bij blootstellen aan het daglicht verdwijnt, werden stukjes filtreerpapier in eene waterige oplossing van methylviolet gedrenkt en na drogen voor de helft aan het licht blootgesteld; reeds na enkele dagen was eene buitengewoon sterke verbleeking waar te nemen. Uitvervingen van het methylviolet, verkregen uit inktpotlood, op katoen, bleken eveneens sterk te verbleeken. Een voorafgaande beits met 4% tannine, daarna met 2% braakwijnsteen of beitsen met „katanol 0” gaven geen verbetering. Bij het onderzoek van violet doorslagpapier, dat eveneens methylviolet bevat, werd geconstateerd, dat door toevoeging van dextrine en arabische gom de stabiliteit aanmerkelijk vergroot werd.

Eene andere oplossing kon gezocht worden in de vervanging van het methylviolet door meer lichtechte kleurstoffen. Hiervoor werden gebruikt de volgende kleurstoffen van de firma Cassella, Frankfurt a/M.

¹⁾ Het hier volgende geeft een résumé van een meer uitgebreid onderzoek, waaraan o.a. door de dames C. A. M. Mulders en K. Peeren en de Heeren J. van den Berge en H. J. A. de Goey is medegewerkt, waarvoor wij onzen dank betuigen.

²⁾ Het meest waarschijnlijke was methylviolet 2B, geleverd door uitvervingen op wol van methylviolet 1B, 3B en 6B, die in de verzameling aanwezig waren.

Kleurstof.	Lichtechtheid volgens schaal van Cassella ³⁾
Diaminechtblau F. F. B.	IV—V
Immedialindon J. B. N.	IV
Immedialdirektblau B. extra conc.	IV
Immedialschwarz N. N. G. conc.	VI
Hydronblau B. in Pulver	V—VI
Hydronblauschwarz	V

De kleurstoffen werden op filtreer- en schrijfpapier gebracht en voor de helft der oppervlakte aan het daglicht blootgesteld. Na drie weken had geen belangrijke kleurvermindering plaats. Getracht werd nu schrijfmachinelint te prepareren door drie van de genoemde kleurstoffen, n.l. Hydronblau B. in Pulver, Immedialdirektblau B. extra conc. en Diaminechtblau F. F. B. elk te mengen met carbon black in verhoudingen koolstof:kleurstof tusschen 10:1 en 40:1.

Dit mengsel werd met glycerine (S.G. 1.25), resp. met gelijke deelen glycerine en 96% alcohol aangegeld en de aldus verkregen pasta op het lint uitgestreken. De moeilijkheid was hierbij de pasta dun uit te strijken en gelijkmatig te verdeelen, de toevoeging van alcohol gaf in dit opzicht wel betere resultaten. Het bleek althans, dat na verdamping van de alcohol zeer goed bruikbare linten verkregen waren. Bij de machinale bereiding van schrijfmachinelint kan de toevoeging van alcohol overbodig zijn.

De letters verkregen met deze linten hadden het voordeel, dat er geen verbleeking van optrad, ze waren echter niet zoo helder als die, waarbij in plaats van de drie genoemde kleurstoffen, de basische kleurstof methylviolet gebezigd werd. Tevens is nog geprobeerd de kleurstof geheel weg te laten; ook in dit geval worden de letters niet mooi.

Van het doorslagpapier werden twee monsters onderzocht, n.l. eene violette en eene zwarte soort. De violette soort bestond uit vet en methylviolet als kleurstof, terwijl de zwarte soort, behalve vet en kleurstof, tevens koolstof („zwart”) bevatte. Naar aanleiding van het bovenstaande lag het voor de hand, dat de violette soort doorslagen zou geven, die aan het licht blootgesteld, sterk zouden verbleeken. Niet alleen werd deze verbleeking teweeggebracht door daglicht, ook kunstlicht (1000-kaars-lamp) doet de intensiteit sterk verminderen. We moeten hier rekening houden met een bijkomenden factor, n.l. de verhitting, want door verwarming in het donker op 60 à 70° bleek de kleur ook te veranderen.

Als bijzonderheid dient vermeld te worden, dat het licht van eene kwiklamp bij een belichtingsduur van ± 40 uur slechts eene zeer geringe verbleeking ten gevolge had, de letters waren iets dof geworden. De hoeveelheid kleurstof in de pasta werd weer langs colorimetrischen weg bepaald, ze bleek $\pm 10\%$ te bedragen. Om na te gaan of het toegevoegde vet een glyceride of van mineralen oorsprong was, werd een vel doorslagpapier in een Soxhlet-apparaat met aether geëxtraheerd. Na ontkleuren met carboraffine en afdampen van de aether, werd de verkregen vetachtige substantie behandeld met alcoholische loog. Er bleek verzeeping op te treden, zoodat kwalitatief was aangetoond, dat we met een plantaardig of dierlijk vet te doen hadden. Opmerking verdient het wellicht, dat door toevoeging van

³⁾ I is de geringste, VI de grootste lichtechtheid.

vaseline in plaats van een glyceride zeer goede soorten doorslagpapier te maken zijn.

Het zwarte doorslagpapier bevatte geen methylviolet, maar eene kleurstof, die in eigenschappen sterk overeenkwam met de vetkleurstof „Fettblau B.” van de Gesellschaft für Chemische Industrie Basel. Doorslagen verkregen met dit papier bleken bij blootstelling aan het daglicht of aan het licht van eene 1000-kaars-lamp wel eenigszins te verbleeken, maar door de aanwezigheid van de koolstof („zwart”) zal ook hier het geschrevene toch altijd zichtbaar blijven, de letters worden dof, omdat ook hier de kleurstof verdwijnt. Fettblau B bleek n.l., evenals methylviolet, zeer gevoelig voor licht te zijn; na 3 dagen aan daglicht te zijn blootgesteld, was de verbleeking zeer belangrijk.

Zoals boven reeds terloops werd opgemerkt, bevatten gangbare inktpotloodsoorten eveneens methylviolet. Het spreekt van zelf, dat hiermede verkregen schrift sterk verbleekt en op den duur zelfs geheel verdwijnt.

Conclusie.

- 1°. Schrijfmachinelint en doorslagpapier, die koolstof („zwart”) bevatten, zullen een schrift leveren, dat voor archiefdoeleinden wel te gebruiken is, al zal door het verdwijnen van de kleurstof eene vervaging van het geschrevene plaats vinden.
- 2°. Violet doorslagpapier en inktpotlood, die methylviolet als eenig kleurend bestanddeel bevatten, zijn voor stukken van blijvende waarde ongeschikt, daar de kleurstof bij belichting geheel verdwijnt.

Conclusion.

- 1°. Typewriter ribbons and carbon papers containing carbon („black”), afford manuscripts which are suitable for archive purposes, although, the script will fade somewhat on account of the disappearance of the dye.
- 2°. Violet carbon paper and copying ink pencils, containing methyl violet as the sole colouring matter, are unsuitable for copies, which are to be kept for long periods, since the dyestuff fades completely when exposed to light.

Delft, Laboratorium voor Chemische Technologie der Technische Hoogeschool, Maart 1929.

BOEKAANKONDIGINGEN.

621.791.5(021)

Granjon et Roseberg, *Traité de soudure autogène et d'oxy-coupage*. Publications de l'Office central de l'acétylène et de la soudure autogène, Paris; 1928, 320 pag., 248 fig., frs. 15.—

Een zeer goed boek van de bekende Fransche acetyleen-experts, dat een groote hoeveelheid nuttige en interessante gegevens bevat. In 24 hoofdstukken worden behandeld, na een algemeene inleiding: zuurstof, calciumcarbide, acetyleen, acetyleen-dissous, laschbranders, laschvlam, laschmethoden, contrôle en eventuele fouten daarvan, laschmachines, bespreking van metalen en alliajes met betrekking tot hun laschbaarheid, lasschen van ijzer, staalsoorten, gietijzer, aluminium en alliajes, koper, messing, brons, lood, magnesium, nikkel, zink, enz., electrisch lasschen, autogeen snijden van metalen.

Daar de ongevallen met acetyleen-apparaten (men herinnere zich de dagbladberichten in den afgelopen winter) veelal hun oorzaak vinden in onkunde en onoordeelkundige behandeling, mag een boek als dit zeer zeker welkom worden geheeten. Zeer aanbevelenswaardig lijkt het mij voor leeraren aan M. T. S. en Ambachtsscholen. Ook voor technici in de chemische industrie bevat het veel nuttigs. Men denke bijv. aan de zoo veelvuldig toegepaste homogene verlooding en de reparaties daarvan, terwijl het lasschen van lood, aluminium e.d. zeer zeker nog niet tot de algemeen bekende bewerkingen behoort.

Een vertaling van dit boek in het Nederlandsch zou een verdienstelijk werk zijn.

W. C. de Liefde.

* * *

621.56(021)

W. R. Woolrich, *Handbook of Refrigerating Engineering*. New-York, Van Nostrand Cy., 1929, 319 pag., \$ 4.—

In dit boek, oorspronkelijk bestemd voor studeerenden in de koeltechniek, worden behandeld: alg. begrippen, koelcellen voor voedsel, koelmiddelen, ammoniakmachines c.a., electriche methoden, absorbtiesystemen, zwaveldioxyde en andere media en ijsmachines. Daar tusschenin wat theoretische beschouwingen en tot slot een reeks tabellen. De inhoud is goed verzorgd, de stijl vlot, het vragenstelsel na elk hoofdstuk doet ons wat kinderlijk aan. De tabellen zijn dikwijl zóó klein gedrukt, dat ze alleen met een loupe te lezen zijn, terwijl de eenheden als lb/in², B. T. U. en graden Fahrenheit voor ons een bezwaar vormen. Het overigens keurig verzorgde werkje zal daarom hier vermoedelijk weinig toepassing kunnen vinden.

W. C. de Liefde,

* * *

547.962.02(022)

Die Rolle der zyklischen Aminosäureanhydride in der neueren Strukturchemie der Proteine, von Dr. Emil Klarmann, Chef-Chemiker der Lehn & Fink Incorporated in Bloomfield, New-Yersey (U. S.). Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien, 1929, 93 blz.

Bovenaangekondigd boekje is verschenen als Heft 7 der Neue Folge van Abderhalden's „Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung”. Zonder twijfel zal het velen welkom zijn. Tot voor weinige jaren heeft men gemeend aan de proteïnen een aliphatische structuur toe te moeten kennen. Meer en meer gaat men er nu toe over bij de werkhypothesen op dit terrein met de mogelijkheid der cyclische structuur rekening te houden. Interessante studies en resultaten waren het gevolg. Het is een gelukkige gedachte geweest op dit moment eens de tot heden verkregen resultaten samen te vatten en uit den „cyclischen gezichtshoek” te bekijken. Deze opdracht is bij Klarmann in bekwame handen gelegd. Het gevolg is een interessant beknopt overzicht, waarin de nieuwste literatuur verwerkt is.

D. H. Wester.

* * *

66.064 + 66.06738(022)

Osmose-Dialyse-Ultrafiltration (Les colloïdes dans l'industrie) par G. Génin, ingénieur E. P. C. Préface de P. Bary, ingénieur E. P. C., ex-chef de travaux à l'École de Physique et Chimie. Paris, Dunod, 1928, XII + 260 pag., 119 fig., frs. 48.—, geb. frs. 57.—

Het moet een verblijdend teeken genoemd worden, dat eindelijk een boek verschijnt, dat naast elkaar deze voor verschillende industrieën van zoo groot belang zijnde en van steeds grooter belang wordende processen der osmose, dialyse en ultrafiltratie, met de daarmee overeenstemmende electriche processen der electro-osmose, electro-dialyse en electro-ultrafiltratie behandelt. Na een inleiding van meer algemeenen aard en een beschrijving der voor wetenschappelijk onderzoek gebruikelijke apparatuur,

worden in het tweede deel de voornaamste technische toepassingen dezer processen behandeld; ook de technische apparatuur wordt hierbij vrij uitvoerig besproken. In het laatste hoofdstuk wordt het vraagstuk van het zuiveren van gassen langs electrischen weg, zoowel uit een theoretisch als uit een technisch oogpunt, behandeld.

Een kostbare hoeveelheid feitenmateriaal, door een groot aantal figuren verduidelijkt, is in dit boek verzameld; het kan warm worden aanbevolen. G. Berkhoff Jr.

* *

665.1(022)

The Fats and Oils. A General View by Carl L. Alsberg and Alonzo E. Taylor (No. 1 Fats and Oil Studies, Febr. 1928). Food Research Institute, Stanford Univ. Cal., VIII and 103 pag.

Dit werkje moet als inleiding dienen voor een reeks van studies over vetten en oliën. Nadruk zal daarin vooral worden gelegd op alles wat den handel in die stoffen aangaat.

Ieder volgend deeltje zal een bepaald vet behandelen. (Dat over kokosolie is reeds verschenen en besproken).

In deze inleiding is een, natuurlijk niet geslaagde, poging gedaan om den leek op chemisch gebied met een tiental bladzijden in te wijden in de kennis der chemische samenstelling van vetten (waarbij zelfs constitutieformules van hoogere onverzadigde vetzuren worden gegeven), van het joodgetal enz. enz.

Verder bevat het boek tal van wel interessante gegevens over allerlei onderwerpen, betrekking hebbende op de technologie, de productie, het gebruik en den handel in vetten en oliën, waarbij bijna uitsluitend het oog op Amerika is gericht, zoodat voor iemand, die in deze zaken belang stelt het werkje wel is aan te bevelen.

* *

P. van Romburgh.

633.956(022)

Overzicht van proeven, in Nederlandsch Oost-Indië genomen met de cultuur van den Japanschen Kamferboom, door Ir. W. Spoon, chef der afdeling Publicaties van het Koloniaal Instituut. Mededeeling No. XXV. Afdeling Handelsmuseum No. 7. Uitgave van de Vereeniging Koloniaal Instituut, Amsterdam, 1929, pp. 87; 2 Gld.

Daar de vraag naar kamfer een zeer belangrijke is en de productie dezer grondstof grootendeels in handen van het Japansche gouvernement berust, behoeft het niet te verwonderen, dat er talrijke pogingen zijn gedaan de productie ook elders mogelijk te maken. Tot dusver zijn het, behalve Japan en China, waar de kamferboom inheemsch is, voornamelijk Achter-Indië, Ceylon, Florida en Jamaica, waar men van een productie spreken kan. Het ligt dan ook voor de hand, dat men de mogelijkheid dient te overwegen, dien boom eveneens in onzen Oost aan te kweken. Uit Spoon's geschrift blijkt, dat men tot dusver daarmede niet fortuinlijk is geweest, maar thans weder getracht wordt daartoe te geraken en het Proefstation voor het Boschwezen te Buitenzorg daaraan zijn aandacht schenkt.

Het werk, dat de beteekenis eener kamfer-cultuur voor Indië in het licht stelt, is vlot en prettig geschreven en geeft tal van hoogst interessante wetenswaardigheden. Vooral het hoofdstuk over cultuurproeven in Ned. Oost-Indië is belangrijk. Tal van fraaie reproducties naar photo's verlevendigen den tekst.

De schrijver zegt, dat C i n n a m o m u m c a m p h o r a tegenwoordig buiten zijn vaderland wordt aangeplant, eenerzijds met de bedoeling om het blad op kamfer te verwerken, waarbij de plant in heestervorm wordt gehouden, anderzijds met de bedoeling er boomen van te kweken, ten gebruike als schaduwboomen en voor herbebossing. In Ned. Oost-Indië heeft men over het eerste punt reeds een vrij groote ervaring opgedaan, over de

beide andere punten echter nog niet. Schr. meent, in tegenstelling met Heyne (De nuttige planten van Nederlandsch-Indië), dat er alle aanleiding bestaat, om de cultuurproeven te herhalen.

Een even belangwekkend hoofdstuk is de uiteenzetting van de wereldconjunctuur van het artikel kamfer, waarin men vele cijfers vermeld vindt, welke op de productie van Japan betrekking hebben. Ook de chemie der kamfer is niet vergeten; ook wordt de kunstmatige of synthetische kamfer genoemd. De concurrentie van dat laatste product is weliswaar belangrijk, maar is slechts een prijs-regelende factor.

Bij mij kwam de vraag op, of het inderdaad mogelijk is in het blad van den kamferboom, tegen het licht gehouden, de oliecellen waar te nemen. Ook ware het interessant geweest, indien Schr. aan Tschirch gevraagd had, waar hij zijn meening op grondt, dat de Jager in 1683 den kamferboom reeds op Java heeft ingevoerd.

W. C. de Graaff.

* *

676(05)9

Der Papier-Fabrikant, Test- und Auslands-Heft, 1928, Otto Elsner Verlagsgesellschaft, Berlin S 42, 124 blz., M. 2.50.

Het piéce de résistance uit dit nummer is het artikel van Hochberger over het bleeken van sulfiet-cellulose bij grooter stofconcentratie. Met dit te zeggen wordt niet bedoeld, dat de kleinere bijdragen, zooals die van Noll, Waentig, Hägglund, Weltzien, om alleen de andere chemische te noemen, onbelangrijk zijn. Enkele hebben zelfs belang ook voor andere dan papier-chemici alleen. Zij behandelen resp. het aantoonen (qualitatief) van zwavel en zwaveligzuur, de inwerking van sterke natronloog op cellulose bij en zonder toetreding van zuurstof, de bepaling van den ontsluitings-grad van sulfietcellulose en de in alkali oplosbare bestanddeelen van sulfietcellulosen en kunstzijden. Verder wordt in enkele blz. een en ander medegedeeld over de bereiding van sulfietcellulose uit eucalyphushout in Brazilië. Een ander artikel behandelt de eigenschappen, waaraan electrisch isoleer-carton en de stof daarvoor moeten voldoen. De op geschiedenis der papiervervaardiging belusten vinden iets naar hun gading in een tweetal bijdragen, n.l. een vervolgpstel over oude papiermolens in Hessen en hun watermerken, het tweede over de geschiedenis der sulfaatcellulose-bereiding. De andere artikelen zijn van te gespecialiseerden inhoud dan dat het zin zou hebben hen hier te noemen. Ieder bij de fabricage van papier en cellulose betrokkenen kent natuurlijk dit Heft reeds.

* *

H. A. J. Hietink.

687(042)

A Series of Seven Radio Talks on Wearing Apparel: its manufacture, utility, selection, and care. Radio Publication No. 37, University of Pittsburgh, Pennsylvania, 1928, 60 blz., \$ 0.50.

Uit technisch-wetenschappelijk oogpunt niet van belang, maar vermeldenswaard als teken des tijds.

* *

H. A. J. Hietink.

677.4(058)

The Silk and Rayon Artificial Silk Directory & Buyers' Guide of Great Britain (including artificial silk producers of the world); 1929, 387 pag., prijs 21/— net. John Heywood Ltd., Publishers, Deansgate-Manchester, London, Blackburn.

De nieuwe jaargang van dit adresboek sluit zich volkomen aan bij de vorige jaargangen en is voor het verkrijgen van adressen in de textielbranche een bijna onmisbare steun.

* *

L. A. van Bergen.

50(071.2)

M. Brundage and J. Lieberman, *Basic Assignments in Chemistry*. New-York, Globe Book Co., 1928, 59 blz.

Op onze middelbare scholen zal voor dit Engelsche boekje wel geen plaats zijn. Het doel is de leerlingen er toe te brengen, telkens van één onderwerp, b.v. chloor, verschillende punten: vergelijkingen, reacties, toepassingen, enz., na te gaan aan de hand van een willekeurig leerboek. De opgaven zijn overzichtelijk, maar voor de practische toepassing misschien wat kort.

Meta E. A. de Jong.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. In een gecombineerde vergadering van den Kring en de Studentenvereniging „Natuur-philosophische Faculteit” sprak op 26 April Prof. Dr. P. W. Bridgman van Harvard University over: „Phenomena of polymorphism under high pressure”.

De door Bridgman bij zijn onderzoek gevolgde methode is de volgende: in een stalen buis, die in een thermostaat geplaatst is, wordt de stof samengeperst tot maximaal 20.000 atmosferen. De ruimte onder den zuiger is geheel met de te onderzoeken stof en een willekeurige indifferente vloeistof als paraffine-olie, die als drukoverbrenger fungeert, gevuld. Bij elkaar behorende drukken en volumina worden afgelezen. De fasenleer doet verwachten, dat de verkregen p-v-diagrammen bij het overschrijden van een evenwichtsdruk tusschen 2 fasen een knik zullen vertoonen. Naarmate de stoffen, waarmee geëxperimenteerd wordt, zuiverder zijn en de overgang in de nieuwe kristalphase met grootere snelheid plaats vindt, wordt inderdaad zulk een knik duidelijker waargenomen. Door het experiment vervolgens bij een aantal temperaturen te verrichten, wordt een geheel p-T-diagram verkregen, waaruit alle omzettingen, die het systeem bij variatie van druk en temperatuur ondergaat, en de bij iedere temperatuur en druk stabiele fase zijn af te lezen. Door bovendien te meten, hoe groot het volume-verschil is, dat bij den overgang in de nieuwe fase optreedt, en verder de helling der p-T-krommen te bepalen, is, met behulp der betrekking van Clapeyron, het verschil in energie-inhoud van de twee fasen te berekenen.

Met behulp van lantaarnplaatjes toonde Prof. Bridgman welke resultaten hij bij een groot aantal stoffen bereikt heeft. Merkwaardig was hierbij vooral het uiterst gecompliceerde gedrag, dat ijs bij hoogen druk vertoont. Er blijken nl. niet minder dan 6 verschillende modificaties van voor te komen. Een daarvan is, althans bij een druk van 10.000 atmosferen en hooger, zelfs ver boven kamertemperatuur bestendig. Volgens Prof. Bridgman doet het verhaal van de ontdekking van dit „hot ice” sinds 1912 nog steeds de ronde in de Amerikaansche pers, waarbij dan somtijds gevraagd wordt, of dit „hot ice” in den winter niet voor verwarmingsdoeleinden gebezigd zou kunnen worden!

Tracht men door vergelijking van het geheele verkregen feitenmateriaal tot algemeene regels aangaande de omzettingen bij hoogen druk te komen, dan valt op, hoe weinig algemeen zulke regels opgaan. Chemische analogie tusschen stoffen, zooals tusschen de alkalihaloïden bestaat, behoeft in het geheel geen gelijkheid van p-T-diagram met zich mee te brengen. Van 69 onderzochte stoffen vertoonen 16 het onverwachte verschijnsel, dat de bij hoogere temperatuur stabiele fase het kleinste volume heeft.

Verder blijkt, tegen de verwachting, in een aantal gevallen de fase met het grootste specifieke volume juist het minst samendrukbaar te zijn, en soms ook de kleinste warmteuitzettingscoëfficiënt te hebben. Ook zou men verwachten, dat in het algemeen de kristalphase met het kleinste volume de hoogste symmetrie zou vertoonen, omdat men dan zoo dicht mogelijk tot de regulaire of de hexagonale dichte stapeling nadert. Volgens Prof. Bridgman kan men het feit, dat dit niet uitkomt, misschien zoo verklaren, dat de moleculen beschouwd moeten worden als lichamen met een van den bolvorm sterk afwijkenden vorm, b.v. met lange uitsteeksels, in welk geval hun dichtste stapeling niet de regelmatigste zou zijn.

Bij het onderzoek der rubidiumzouten maakte Prof. Bridgman waarschijnlijk, dat ook allotrope modificaties kunnen voorkomen, waarvan de kristalstructuren slechts uiterst weinig van elkaar verschillen. De rubidiumhaloïden hebben bij gewone temperatuur en druk dezelfde structuur als keukenzout. Bij drukverhoging vertoonen zij een overgangspunt. Bridgman meende, dat dit wel

eens een overgang naar de „body centred cubic” structuur zou kunnen zijn, daar de analoge caesiumhalogeniden die structuur bezitten. Met behulp van deze veronderstelling berekende hij het volumeververschil, dat bij de omzetting op moet treden: het bleek te verschillen met de waarneming. Goldschmidt merkte toen op, dat bij een dergelijke omzetting de ionenstralen zelf ook een geringe wijziging ondergaan en, na deze correctie aangebracht te hebben, verkreeg Bridgman een goede overeenstemming tusschen theorie en experiment.

Ten slotte werd door Bridgman de snelheid bestudeerd, waarmee na een plotselinge wijziging van den druk de allotrope modificaties zich in elkaar omzetten. Het bleek hierbij veelal mogelijk, aan beide zijden van den evenwichtsdruk een min of meer groot gebied van drukken te realiseeren, waarbinnen de omzetting, die behoort op te treden, uitblijft. Dit gebied ligt dikwijls sterk asymmetrisch, d.w.z. overschrijdingen en metastabiliteit treden niet aan beide kanten van een p-T-kromme even sterk op. Dit gedrag verschilt meestal van het gedrag, dat bij evenwichten tusschen een vaste en een vloeistofphase gevonden wordt: in dit laatste geval is het namelijk totaal onmogelijk gebleken, om metastabiele vaste fasen te realiseeren, die eigenlijk in de vloeistofphase behoorden over te gaan. Waarschijnlijk moet dit verschil daardoor verklaard worden, dat bij aanwezigheid van een vloeistofphase de vrije warmtebeweging der moleculen steeds onmiddellijk voor de instelling van het evenwicht zorgt, terwijl men, indien slechts vaste fasen aanwezig zijn, waarin de moleculen geen andere bewegingen uitvoeren dan trillingen om een evenwichtsstand, te doen heeft met een rekrystallisatie, die slechts van bepaalde, geïsoleerd voorkomende, kernen kan uitgaan.

* *

Haagsche Chemische Kring. In de vergadering van 16 April l.l. sprak Prof. Dr. L. E. Goester over „Saponinen”. Reeds in overoude tijden werd de ervaring opgedaan, dat aftreksels van verschillende plantendeelen sterk schuimvermogen en tevens reinigend vermogen hadden, zoodat zij als waschmiddel gebruikt werden. Wegens de overeenkomst in beide opzichten met zeep kregen de bestanddeelen dier planten, waaraan deze opvallende eigenschappen te danken waren, heel veel later den naam van Saponinen. Achtereenvolgens werd van deze plantenstoffen het voorkomen in de natuur besproken, hun physiologische beteekenis voor de plant, de chemische natuur, zoowel als die der beide samenstellende deelen, nl. de suiker en, als aglucon, de saponine. Daarna werd uitvoerig stilgestaan bij de specifieke eigenschap van sterk haemolytisch te werken, de factoren, die daarbij in aanmerking zijn te nemen, alsmede de wijze, waarop de haemolytische index bepaald wordt, terwijl ten slotte de toepassingen, die van de saponinen gemaakt worden, als geneesmiddel, waschmiddel, enz. besproken werden, alsmede de ongeoorloofde toepassingen ervan als vischvergift en als schuimmiddel bij limonades en dergelijke dranken.

Op 23 Mei a.s. zal door den Kring een excursie worden gehouden naar de Glasfabriek „Leerdam” te Leerdam.

PERSONALIA, ENZ.

Bij gouvernementsbesluit in Nederl.-Indië is de benoeming goedgekeurd van Prof. Dr. G. van Iterson, voorzitter van het Algemeen Landbouwsyndicaat te Weltevreden, tot voorzitter van den Natuurwetenschappelijke Raad.

* *

Prof. Dr. G. Barger, hoogleraar in de medische chemie aan de Universiteit te Edinburgh, heeft Maandagavond 6 Mei voor de studenten der natuurphilosophische faculteit te Groningen gesproken over „Tyroxine en de schildklier”. Spr., die in samenwerking met Dr. Harrington het door de schildklier afgezonderde jodiumhoudende hormoon „thyroxine” heeft gesynthetiseerd, behandelde voor een groot gehoor op boeiende wijze de constitutie bepaling van thyroxine, de chemische synthese en de physiologische beteekenis. Des morgens gaf Prof. Barger aan de eerstejaars-medici een college over de beteekenis van de chemie voor de medische studie.

* *

Voor de Natuur-Philosophische Faculteit der Amsterdamsche studenten heeft op 6 Mei Prof. Dr. H. A. Kramers (Utrecht) gesproken over: „Determinisme en de jongste ontwikkeling der quantumtheorie”.

* *

Te Leiden heeft op 7 Mei voor de Philosophische Faculteit der Leidsche Studenten Prof. Dr. G. Barger (Edinburgh) gesproken over „Tyroxine en de schildklier“; op 10 Mei hield voor de Leidsche Vereeniging van Wetenschappelijke Voordrachten Prof. Dr. A. Windaus (Göttingen) een voordracht, getiteld „Einige Betrachtungen über die biologische Bedeutung der Sterine“.

* * *

In „Biet en Riet“ (IV, No. 4, April 1929) schrijft Dr. F. Goudriaan over „De structuur van glucose, fructose en saccharose. (Waarom tegenwoordig in het middelpunt der belangstelling?)“

* * *

De Société de chimie biologique organiseert op 14, 15 en 16 Mei a.s. in het Institut Pasteur te Parijs de „Journées de Chimie Biologique 1929“. Uit ons land zal Ir. Dr. E. Elion, mede namens Dr. L. Elion, een mededeeling doen over: La détermination du pouvoir fermentatif des levures pressées au point de vue de la panification.

* * *

Dr. P. A. A. van der Beek, leeraar in de scheikunde bij het openbaar middelbaar onderwijs te Nijmegen, heeft tegen 1 September als zoodanig ontslag aangevraagd.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde (hoofdvak pharmacie) Mejuffrouw P. de Macker en de Heer A. van der Heyde.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde (hoofdvak pharmacie) Mejuffrouw C. Honig en de Heer E. W. Ansingh.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het kandidaatsexamen wis- en natuurkunde K de Heer J. G. Timmers en voor het kandidaatsexamen wis- en natuurkunde E de Heer P. H. Teunissen.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- W. Schottky, H. Ulich und C. Wagner, Thermodynamik, die Lehre von den Kreisprozessen, den physikalischen und chemischen Veränderungen und Gleichgewichten; Berlin, Springer, 1929, 619 blz.
- V. Mann, Rohre unter besonderer Berücksichtigung der Rohre für Wasserkraftanlagen; München, R. Oldenbourg, 1928, 208 blz.
- W. E. Brenchley, Inorganic plant poisons and stimulants; Cambridge, Univ. Press, 1927, 134 blz.
- L. Eynon and J. H. Lane, Starch, its chemistry; technology and uses; Cambridge, Heffer, 1928, 256 blz.
- C. M. Kilby, Introduction to college physics; New-York, van Nostrand, 1929, 349 blz.
- W. Spoon, Eerste beoordeeling van sucade-vruchten uit Suriname; Amsterdam, de Bussy, 1929, 16 blz.
- D. B. Spoelstra, Onderzoekingen over bamba-olie en kajoepoetih-olie; Amsterdam, de Bussy, 1929, 7 blz.
- E. Pokorny, Molybdän, eine Monographie, mit einem Anhang (Patente); Knapp, Halle a. S., 1927, 297 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

De Indische voorlichtingscommissie voor M. O. en T. O. te 's-Gravenhage is te spreken den 3en Zaterdag van de maand, des namiddags van half drie tot half vier, op het Ministerie van Koloniën. Secretaris der commissie is de Heer Z. Stokvis, van Imhoffplein 7, 's-Gravenhage.

* * *

Advertenties. Ten einde vertraging te voorkomen, zende men advertenties rechtstreeks aan D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam, C.

* * *

Nieuwe leden. Ieder onderzoeker in zijn omgeving, of de daar werkende chemici lid zijn of niet en trachte de niet-leden te werven als leden onzer Vereeniging. Aanvraagformulieren worden gaarne toegezonden door Dr. A. D. Donk, 100 Verspronckweg, Haarlem.

* * *

Hun, die zich schriftelijk wenden tot den hoofdredacteur (of de redactie in 't algemeen), wordt verzocht, porto in te sluiten voor het antwoord per brief of wel voor de opzending naar den drukker of voor de inwinning van informaties.

Ook zende men den hoofdredacteur het porto van de boeken, die men ter bespreking, en van de boeken en tijdschriften, die men ter leen ontvangt.

* * *

Handschriften voor het Recueil en het Chem. Weekblad. Men wordt verzocht, met het oog op de zetkosten, zoo weinig mogelijk uitgewerkte structuurformules met benzolzeshoeken enz. en dus zooveel mogelijk zoogenaamde „horizontale“ structuurformules te gebruiken. Verder beperke men het aantal tabellen.

* * *

Met korte mededeelingen voor de rubrieken „Chemische Kringen“, „Personalia, enz.“, „Correspondentie“, „Vraag en aanbod“ en dergelijke kan nog voor de eerstvolgende afleveringen rekening worden gehouden, indien zij uiterlijk Woensdagavonds in handen van den hoofdredacteur komen. Deze ontvangt die mededeelingen echter liefst reeds 's Maandags.

* * *

Men wordt dringend verzocht de handschriften geheel persklaar te zenden, zoodat in de drukproeven alleen zelffouten verbeterd behoeven te worden.

Sommige schrijvers verzuimen blijkbaar hun handschriften, ook indien deze getypt zijn, nog eens door te lezen en brengen dan in de drukproeven allerlei veranderingen aan, die zij reeds in het handschrift behoorden verbeterd te hebben. Dergelijke veranderingen zullen den schrijvers in 't vervolg als extra-correctie in rekening worden gebracht.

* * *

Recensies. Het is niet alleen van belang voor de schrijvers en uitgevers, maar ook vooral voor de lezers van dit Weekblad, dat de bespreking van recensie-exemplaren spoedig plaats vindt. Vandaar de nieuwe bepaling, dat zij, die een boek niet binnen drie maanden na ontvangst bespreken, tot aan de inzending van de recensie niet in aanmerking komen voor de toezending van nieuwe boeken.

* * *

Corrigeeren van drukproeven. De Redactie bezit een vijftal exemplaren van de brochure „Eenige regelen voor het samenstellen van handschrift, dat moet worden gedrukt, en het corrigeeren van drukproeven“ door wijlen E. J. de Groot, directeur der Stadsdrukkerij te Amsterdam. Belangstellenden wordt een exemplaar gaarne, zoo noodig voor eenige weken, ter leen gezonden.

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 plaatsen en te richten tot den hoofdredacteur.

De Redactie belast zich slechts met de doorzending van de naar aanleiding van deze rubriek binnenkomende brieven. Zij verstrekt geen inlichtingen en noemt de namen van aanbieders of afzenders niet.

Ter overneming aangeboden:

Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 12 deelen. Busch-microscop met wijden tubus, gr. kruistafel, gr. belicht. app., oc. 5, 7 $\frac{1}{2}$, 10, 25 \times , obj. Ao, D en F. Reichert-microscop, grootste vergrooting 780.

Ter overneming gevraagd:

J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, deel IV (1886). F. Zernike, Dissertatie Amsterdam, 1914. M. Sypkens, Dissertatie Groningen, 1911.

De hoofdredacteur (redacteur-administrateur) zal gaarne ontvangen: jaargangen en afleveringen van Recueil en Chem. Weekblad, op 't bezit waarvan men niet meer prijs stelt.

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