

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 15, telefoon 648
(part. adres: Hooge Rijn dijk 11, telefoon 1449).

Redactie-Commissie: Dr. G. C. A. van Dorp, Prof. Dr N. Schoorl, S. Schwarz, Dr. A. J. C. de Waal.

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. — Excursie naar Dresden en omstreken. — Dr. C. P. A. Kappelmeier, Filmvorming bij drogende oliën, een probleem der organische kolloïdchemie. — J. J. Hansma, ap., Verwerken van iodiumresten. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Ledenlijst. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Candidaat-lid:

Mej. Ir. M. C. A. van Rossen, tot 1 April, Delft, Trompstraat 73;
na 1 April: Rotterdam, Burg. Meineszlaan 19a, ass. T.H.;
voorgesteld door Mej. Ir. N. H. J. M. Voogd te Haarlem
en Mej. Ir. A. M. Douw te 's-Gravenhage.

Candidaat-buitengewone leden:

G. G. A. Mastenbroek, chem. stud., Amsterdam, J. W. Brouwers-
straat 17;

voorgesteld door Drs. E. Verwey en Drs. A. van Royen
te Amsterdam.

C. L. M. Kerkhoven, stud. scheik. ing., Delft, Koornmarkt 25,
tel. 808;

voorgesteld door Prof. Dr. H. I. Waterman en Ir. Th. W.
te Nuyt te Delft.

Adresveranderingen:

Drs. A. G. Boer, Utrecht, Choorstraat 14bis.

Ir. G. F. de Ridder, Arkansas City, Kansas, (U. S. A.), c/o Shell
Petroleum Corporation.

M. I. B. de Blank, Heemstede, Heemsteedsche dreef 127.

A. Gutzwiller, Amsterdam (N.), Badhuisweg 3-5, Lab. v. d.
B. P. M.

Jhr. E. F. van Suchtelen, Amsterdam (Z.), Botticellistraat 14.

Door het Algemeen Bestuur is aan het Departement van
Financiën, Hoofdafdeeling Accijnzen enz. te Batavia een schrijven
gericht, waarin verzocht wordt de mogelijkheid te openen tot
het ontvangen van accijnsvrij alcohol, uitsluitend dienende
voor laboratoriumgebruik, door Indische leden en donateurs van
de Nederl. Chemische Vereeniging, zulks op analoge wijze als
voor Hollandsche leden en donateurs is bepaald.

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekking:

Aan het Museum v.h. onderwijs en de schoolbioscoop der
Gemeente 's-Gravenhage is plaats voor een docent-conservator
in den rang van conservator 2e klasse. Salarisgroep f 3150—
f 3950. Afwijking minimum mogelijk. Vereischten: kennis van
techniek, natuurkunde of aardrijkskunde. Ingenieur voorkeur.
Sollicitatiën op zegel met inlichtingen in te zenden aan Directie
Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Prinsegracht 65. Persoonlijk bezoek
alleen na oproeping.

Dr. in de chemie of scheik. ing. (dipl. Delft) gevraagd, vol-
komen op de hoogte met de fabricage van viscosesijde; leeftijd
ca. 35 jaar. Zie verder de advertentie in No. 8.

Burgemeester en wethouders van Breda roepen sollicitanten
op naar de betrekking van adjunct-scheikundige bij den Waren-
keuringsdienst voor het gebied Breda. Salarisgrenzen f 3200.—
tot f 3700.—. Vereischt wordt het diploma van scheikundig
ingenieur of apotheker of de graad van doctor in de chemie of
pharmacie. Zie verder de advertentie in dit nummer.

Men wordt verzocht kennis te geven, indien opnemng
niet meer noodig is.

* * *

De Penningmeester verzoekt hierbij den leden hun con-
tributie over 1931 te voldoen door storting of overschrij-
ving op de postgiro-rekening „7680 der Ned. Chem. Ver.
te Haarlem” of door overboeking op de rekening „Neder-
landsche Chemische Vereeniging & Dr. A. D. DONK”
bij de Amsterdamsche Bank, bijkantoor Haarlem.

Het bedrag der contributie is voor 1931:

Voor leden in Nederland. . . f 15.—, met Recueil f 21.—.

„ „ „ Ned. Indië . . „ 16.—, „ „ f 22.—.

„ „ „ het Buitenland „ 18.—, „ „ f 24.—.

Na 15 Maart a.s. zal over de dan nog openstaande be-
dragen, verhoogd met 30 cent inningskosten, per post-
quintantie worden gedisponeerd.

Na 15 April a.s. zal bij de Indische leden over de dan
nog openstaande bedragen, verhoogd met één gulden
inningskosten, per postkwintantie worden gedisponeerd.

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

Excursie naar Dresden en omstreken.

Dr. J. Smit, lector in de algemeene en toegepaste microbiologie
aan de Universiteit van Amsterdam, bereidt een excursie voor
naar Dresden en omstreken, ter gelegenheid van de Hygiënische
Tentoonstelling.

De excursie zal plaats vinden direct na de Pinksterdagen,
derhalve in de week van 25 tot 31 Mei, en zal 5 tot 6 dagen
duren.

Het voorloopig programma luidt als volgt:

Hygiënische Tentoonstelling en Hygiëne-Museum te Dresden:

2 dagen.

Musea of dergelijke: 1 morgen.

Bezoek aan één of ander technisch bedrijf of uitstapje: 1 middag.

Tocht naar Sächsische Schweiz, Schandau, Herrnskretchen:

2 dagen.

Door het Verkeersbureau te Dresden zijn de kosten van deze
excursie, inclusief reis, gerekend van Bentheim af, begroot op
ongeveer 80 Mrk. (spoorreis 3de klasse, eenvoudig logies, z.g.
Matrazenlager, eenvoudig eten). Desgewenscht kunnen deel-
nemers beter onderkomen krijgen waarvoor bij grotere deel-
neming de Excursie-Commissie in overleg met Dr. Smit de be-
noodigde correspondentie zou kunnen voeren.

Hun, die bereid zijn aan die Excursie deel te nemen, wordt
verzocht zich vóór Zaterdag 28 Maart op te geven aan den
tweeden ondergeteekende, met bericht, of zij al dan niet van
de 3e-klasse-reisgelegenheid en goedkoop logies wenschen ge-
bruik te maken.

Namens de Excursie-Commissie,

A. VAN ROSSEM, voorzitter.

M. L. VAN DER SCHAAFF, secretaris.
Emantsstraat No. 6, 's-Gravenhage.

541.18:667.613:667.51
FILMVORMING BIJ DROGENDE OLIËN,
EEN PROBLEEM DER ORGANISCHE
KOLLOIDCHEMIE *).

door

C. P. A. KAPPELMEIER.

Inleiding. De merkwaardige chemische en fysische veranderingen, die plaats vinden, wanneer door de inwerking van lucht en licht op dun uitgestreken lagen van „drogende oliën”, zooals b.v. lijnolie of houtolie, de onder den naam van oliefilmen bekende vliezen ontstaan, verdienen onze belangstelling om twee redenen. Ten eerste met het oog op de praktische zijde van het vraagstuk, n.l. de zeer groote economische beteekenis van het bestrijden der corrosie van metalen en het conserveren van hout, steen en andere materialen met behulp van daarop aangebrachte olieverbindingen of olielakfilmen. Ten tweede echter ook op zuiver wetenschappelijke gronden, aangezien de filmvorming bij drogende oliën verband houdt met twee groepen van actueele chemische problemen.

De eerste phase van deze filmvorming berust zonder twijfel op oxydatie en dient dus niet uitsluitend als zuurstofadditie aan dubbele koolstofbindingen, maar ook eens in het licht der nieuwere inzichten omtrent de oxydatie van organische verbindingen als dehydrieringsverschijnsel te worden bestudeerd. Verder zullen de bijzondere eigenschappen der kolloïde stoffen, die als bouwstenen van genoemde filmen moeten worden aangenomen, er noodzakelijk toe leiden om in de toekomst, meer dan tot nog toe is geschied, het filmvormingsvraagstuk te beschouwen in het kader der onderzoekingen van hoogmoleculaire organische stoffen, die in den laatsten tijd den grondslag voor een vrijwel nieuwen tak van wetenschap, de organische kolloïdchemie, hebben gelegd.

Drogende oliën. Alvorens nu in te gaan op hetgeen men tot nog toe van de oliefilmvorming weet, is het noodig de „drogende” oliën zelf in korte trekken te bespreken. Men verstaat hieronder de in de natuur voorkomende, bij kamertemperatuur in den regel vloeibare mengsels van triglyceriden van in hoofdzaak onverzadigde vetzuren, voor zoover zij de reeds genoemde eigenschap bezitten, om in dunne laag onder den invloed van lucht en licht in een min of meer vasten vorm, een soort van gel, over te gaan. Naar gelang van de snelheid, waarmede deze omzetting plaats vindt en met het oog op de eigenschappen der gevormde filmen, kan men de natuurlijke mengsels van onverzadigde glyceriden in de volgende groepen indeelen:

1. *Hout- en lijnoliegroep.*

Kenmerken: snel of althans vrij snel drogend. De gevormde irreversibele film wordt onder normale omstandigheden niet weer zacht, is onsmeltbaar en zoo goed als onoplosbaar („eukolloïde film”).

Hiertoe behooren b.v. houtolie, lijnolie, perillaolie.

2. *Papaveroliegroep.*

Kenmerken: langzaam drogend. De reversibele film wordt na eenigen tijd spontaan weer zacht („syne-

resis”), is smeltbaar en oplosbaar („hemikolloïde film”).

Hiertoe behooren b.v. papaverolie, soyaboonenolie, zonnepittenolie, hennepzaadolie.

3. *Olijfoliegroep.*

Kenmerk: alleen door katalyse tot meestal zeer onvolledige droging te brengen.

Hiertoe behooren b.v. olijfolie, raapolie, grondnotenolie.

4. *Ricinusoliegroep.*

Kenmerk: in het geheel niet drogend.

Hiertoe behooren b.v. ricinusolie, druivenpittenolie.

5. *Traaggroep (groep der dierlijke vette oliën).*

Kenmerken: zonder voorbehandeling niet drogend, ondanks de aanwezigheid van het sterk onverzadigde clupanodonzuur $C_{22}H_{34}O_2$, met vijf dubbele bindingen. De film wordt spontaan weer zacht, blijft klevend en oplosbaar.

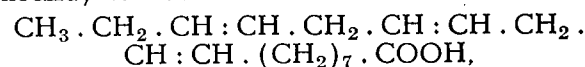
De kolloïde stoffen, waaruit de oliefilmen bestaan, worden met den naam van „oxynen” aangeduid. Ter onderscheiding spreekt men van „linoxyn” uit lijnolie, „tungoxyn” uit houtolie, „papaveroxyn” uit papaverolie, enz. Door verzeeping van de oliefilmen verkrijgt men de zoogenaamde „oxynzuren”.

Voor de toepassing onder het technologische gezichtspunt der bescherming van oppervlakken tegen nadeelige invloeden hebben alleen uit de eerste groep lijnolie en houtolie groote praktische beteekenis. Lijnolie wordt verkregen uit lijnzaad, het zaad van de vlasplant, en houtolie door uitpersen of extraheeren der zaadkernen van verschillende Aleurites-soorten, die oorspronkelijk in China en Japan voorkomen, maar nu ook op andere plaatsen, b.v. in Florida, met succes worden gekweekt. De papaverolie, uit het zaad van *Papaver somniferum*, wordt ondanks de daaraan verbonden nadeelen (zie bovenstaande kenmerken van groep 2), vooral door kunstschilders veel gebruikt. De toepassing van soyaboonenolie of zonnepittenolie is uit schildertechnisch oogpunt als een fout te beschouwen.

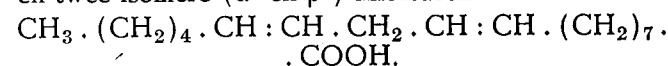
Onverzadigde vetzuren. In de eerste plaats doet zich dus nu de vraag voor, waaraan deze oliën hun „drogend vermogen” te danken hebben. M. a. w.: wat zijn deze organische verbindingen structuurchemisch en wat zijn ze kolloïdchemisch (dispersiteitsgraad)?

Zoowel lijnolie als houtolie bestaat in hoofdzaak uit triglyceriden van onverzadigde vetzuren naast wisselende, geringe hoeveelheden van verzadigde zuren. Aan onverzadigde vetzuren bevatten de lijnolieglyceriden:

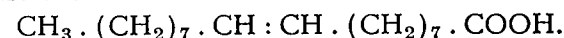
twee isomere linoleenzuren (α - en β -linoleenzuur genoemd) van de structuur:



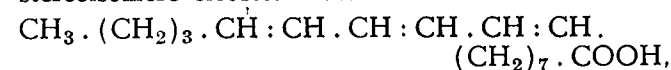
en twee isomere (α - en β -) linolzuren:



naast oliezuur:



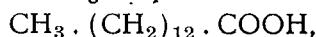
In houtolie komen als onverzadigde vetzuren twee stereoisomere eleostearinezuren:



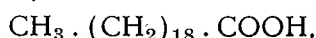
meestal naast weinig oliezuur voor.

*) Voordracht, gehouden voor den Amsterdamschen Chemischen Kring, op 28 Januari 1931.

De verzadigde vetzuren bestaan in beide oliën in hoofdzaak uit stearinezuur en palmitinezuur. Eventueel nog aanwezige sporen van myristinezuur,

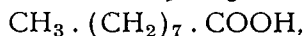


en arachinezuur,

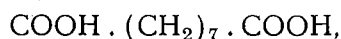


hebben praktisch geen beteekenis.

De structuur van bovenstaande onverzadigde vetzuren is vooral door middel van hun oxydatieven afbraak opgehelderd, waarbij o. a. de splitsing der ozoniden volgens Harries van groot nut is geweest. Oliezuur levert zodoende pelargonzuur,



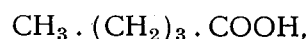
en azelainezuur,



resp. de overeenkomstige aldehyden, waaruit blijkt, dat de dubbele binding zich tusschen de beide middelsten van de geheele keten van 18 koolstofatomen bevindt. Op analoge wijze werd de bovenstaande constitutie van linoleenzuur en linolzuur bevestigd, nadat reeds vroeger uit de vorming van hexa-, resp. tetrabroomstearinezuur en hexa-, resp. tetraoxy-stearinezuur, alsmede uit de volledige reductie van beide zuren tot stearinezuur was gebleken, dat ook deze vetzuren een onvertakte keten van 18 koolstofatomen bezitten, waarin zich drie, resp. twee niet geconjugeerde bindingen bevinden. Met al deze gegevens is echter de structuur van de bovengenoemde linol- en linoleenzuren nog niet volledig opgehelderd. Theoretisch zijn immers, op grond der voor iedere dubbele koolstofbinding mogelijke cis-trans-isomerie, vier stereomere linolzuren en acht isomere linoleenzuren te verwachten. Omtrent de configuratie der lijnolievetzuren tast men voorloopig nog geheel in het duister. Voor het gedrag der vetzuurglyceriden bij de vorming der oliefilmen zullen echter de verschillende stereochemische configuraties hoogstwaarschijnlijk niet zonder beteekenis zijn. Wij komen dus hiermede reeds op het eerste onzekere punt in de grondslagen der nog volgende beschouwingen.

Grotere moeilijkheden dan het onderzoek der lijnolievetzuren leverde de bepaling van de structuur der eleostearinezuren op. Men heeft uit houtolie tot nog toe twee isomere vormen hiervan verkregen, die (evenals de isomere linoleen- en linolzuren uit lijnolie) als α - en β -vorm worden aangeduid. Ook voor eleostearinezuur heeft de reeds in 1912 door Majima uitgevoerde katalytische hydreeing tot stearinezuur de aanwezigheid van een onvertakte keten van 18 koolstofatomen bewezen. Aangezien echter door de halogeenadditie aan eleostearinezuur onder normale omstandigheden slechts gegevens voor twee dubbele bindingen worden verkregen, b.v. een tetrabromide en dienovereenkomstige joodadditiegetallen, heeft men dit zuur langen tijd voor isomeer met linolzuur gehouden, totdat enkele jaren geleden Böeseken en Ravenswaay¹⁾ op grond van de door hen berekende en waargenomen waarden voor de molecuul-refractie van α - en β -eleostearinezuur en van houtolie hebben aangetoond, dat deze producten drie (het glyceride natuurlijk drie maal drie) geconjugeerde dubbele bindingen bevatten. Daarna werd dit inzicht door andere feiten bevestigd, zooals door de waarneming, dat bij de hydreeing drie moleculen waterstof

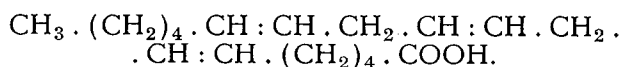
worden opgenomen en dat onder bepaalde reactie-omstandigheden ook een met drie dubbele bindingen overeenkomende halogeenadditie aan eleostearinezuur mogelijk is. De splitsing van het uit eleostearinezuur verkrijgbare ozonide levert valerianzuur,



naast azelainezuur (resp. hun aldehyden) en glyoxaal op, waarmede de ligging der geconjugeerde dubbele bindingen, als in bovenstaande structuurformule is aangegeven, wordt bewezen. De opheldering der constitutie der houtolievetzuren is niet alleen structuurchemisch van belang, maar heeft tevens aan het onderzoek omtrent de filmvorming van houtolie en daarmede der drogende oliën in het algemeen nieuw leven gegeven. De vraag naar de stereochemische configuratie zal helaas ook hier voorloopig nog wel een gesloten boek blijven.

Op den in 1929 te München gehouden „Farbentag“ heeft A. Steger er terecht op gewezen, dat de analyse der onverzadigde vetzuren in plantaardige oliën op het oogenblik nog veel te wenschen overlaat. Het is b.v. niet uitgesloten, dat de tegenwoordig nog als α - en β -linoleenzuur en α - en β -linolzuur aangeduide stoffen mengsels van isomere vetzuren voorstellen, waarvan de wisselende samenstelling een variatie der technologische eigenschappen der resp. lijnolieglyceriden kan veroorzaken. Vooral lijkt een nader onderzoek der β -zuren gewenscht.

Ter illustratie van de veelzijdigheid, waarmede de natuur ook op het gebied der drogende oliën werkt, moge nog worden vermeld, dat Heiduschka in de olie uit het zaad van *Oenothera biennis* een γ -linoleenzuur heeft gevonden, waarvan Eibner en Schild²⁾ konden aantonen, dat het de structuur bezit:



Structuur der glyceriden. Nadat hiermede dus de structuur der vetzuren als voornaamste bouwstenen der in de belangrijkste drogende oliën voorkomende glyceriden voor een groot deel als opgehelderd mag worden beschouwd, volgt vanzelf de vraag naar de constitutie dezer onverzadigde glyceriden. Voor versche, rauwe houtolie is het antwoord hierop betrekkelijk eenvoudig. Dit product bestaat in hoofdzaak uit het triglyceride van α -eleostearinezuur (α -eleostearine) naast een geringere hoeveelheid glyceride van β -eleostearinezuur (β -eleostearine).

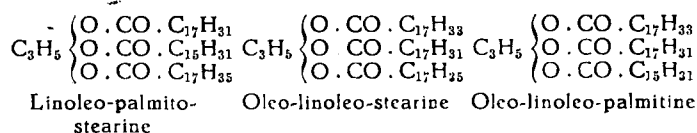
Of in houtolie ook gemengde glyceriden der beide stereoisomere eleostearinezuren voorkomen, is niet met zekerheid bekend.

Daarentegen is de vroegere opvatting, dat lijnolie een mengsel der ieder slechts één vetzuur bevattende triglyceriden van linoleenzuur, linolzuur, oliezuur, stearine- en palmitinezuur zou zijn, beslist onjuist gebleken. Evenals de meeste andere dierlijke of plantaardige vetten bestaat ook lijnolie voornamelijk, zoo niet geheel, uit gemengde glyceriden, d.w.z. uit esters, waarin de OH-groepen van glycerine in eenzelfde molecuul aan verschillende zuren zijn gebonden. Grün b.v. heeft uit lijnolie door kristallisatie bij lage-temperatuur de volgende drie gemengde glyceriden verkregen³⁾:

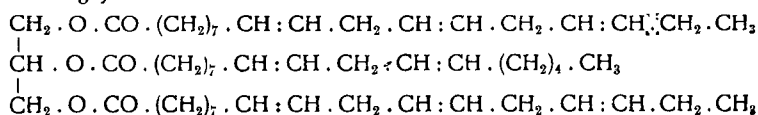
¹⁾ Rec. trav. chim. 44, 241 (1925).

²⁾ Chem. Umschau 34, 314, 339 (1927).

³⁾ Analyse der Fette und Wachse I, 47 (1925).



Verder hebben Eibner en Schmidinger ⁴⁾ gevonden, dat een door hen onderzochte Hollandsche lijnolie voor circa 25 % uit dilinoleen-monolinol-zuur-glyceride:



bestond, hetwelk zij als het overeenkomstige additieproduct met acht moleculen broom isoleerden. Bovendien verkregen zij uit lijnolie, die eerst door „uitvriezen” zooveel mogelijk was bevrijd van de zoogenaamde „vaste”, d.w.z. hooger smeltende glyceriden, door inwerking van salpeterig zuur in aceton-oplossing bij lage temperatuur een door omlegging van het oliezuur gevormd „elaidine”, hetwelk een dielaidopalmitoglyceride bleek te zijn. Hiermede was dus ook de aanwezigheid van dioleo-palmitoglyceride in lijnolie aangetoond. Uit deze enkele voorbeelden van in lijnolie gevonden gemengde glyceriden blijkt wel duidelijk, welke ingewikkelde samenstelling dit natuurproduct bezit. Ook van het mengsel der lijnolievetzuren zijn herhaaldelijk zoo volledig mogelijke analyses uitgevoerd. Eibner en Hurr ⁵⁾ vonden b.v. in drie oliën uit Russisch zaad de volgende vetzuren, uitgedrukt in gewichtsprocenten van de lijnolie.

	Olie uit Nolinsk :	Olie uit Ossinsk :	Olie uit Taschkent :
α -Linoleenzuur	27.2 %	24.3 %	17.9 %
β -Linoleenzuur	24.5 %	24.6 %	14.2 %
α -Linolzuur	14.3 %	16.3 %	17.6 %
β -Linolzuur	3.9 %	1.6 %	3.3 %
Oliezuur	16.9 %	19.9 %	31.8 %
Vezadigde vetzuren	7.7 %	7.6 %	7.7 %

Dit onderzoek bracht tevens een bevestiging van de waarneming van S. Ivanow ⁶⁾, dat lijnolie des te sterker onverzadigd is, hoe verder noordelijk het zaad werd verkregen. La Plata-zaad b.v. levert steeds producten met lagere joodgetallen, die ook schilder technisch minder goed zijn dan de lijnolie uit noordelijke landen.

Of de door Eibner en Schmidinger aangenomen symmetrische positie der vetzuren in de bovengenoemde glyceriden juist is, kan nog niet worden uitgemaakt. Nochtans mogen deze onderzoeken als een aanwinst voor onze kennis omtrent de lijnolie-structuur worden geboekt. Niet minder belangrijk dan de structuurchemische kwestie is echter, zooals reeds werd aangestipt, de vraag of lijnolie en ook houtolie als kristalloïden of als kolloïde systemen moeten worden beschouwd.

Dispersiteitsgraad der glyceriden. Het is historisch vanzelfsprekend, dat de eerste theorieën over het „drogen” van oliën geheel in het teken van de structuurchemische opvattingen der organische chemie stonden. Een andere wijze van verklaring was immers in de tweede helft der vorige eeuw niet moe-

lijk. Men ziet dit tegenwoordig als een groote eenzijdigheid aan. Niet minder eenzijdig echter was de uitsluitend kolloïd-chemische verklaring van het olie-drogen, die eenige jaren geleden door L. Auer ⁷⁾ in Budapest werd gegeven en die veel tegenspraak verwekte. Maar al heeft deze Auer'sche „Gascoagulatiehypothese” der filmvorming (wij komen er nog nader op terug) het hoofdbezwaar, dat zij geen rekening houdt met vaststaande feiten, toch komt haar de verdienste toe, dat zij mede een krachtigen stoot heeft gegeven, om de drogende oliën en hun verandering onder verschillende omstandigheden ook onder kolloïdchemische gezichtspunten te beschouwen. Auer heeft, steunende op Wo. Ostwald ⁹⁾, eenvoudig aangenomen, dat de drogende oliën reeds in verschen toestand zoogenaamde „isokolloïden” zijn, d.w.z. van begin af aan uit een dispersiemiddel en een disperse phase (beide van soortgelijken chemischen aard) bestaan. Het is natuurlijk een kwestie van principiële betekenis voor het drogingsvraagstuk, of lijnolie, houtolie, enz. reeds a priori kolloïde systemen zijn, of dit eerst later worden ten gevolge van bepaalde chemische reacties, die het drogen inleiden. In het eerstgenoemde geval toch zou het verfilmen van de olie wellicht zuiver kolloïdchemisch kunnen worden opgevat als een verhooging der concentratie van de phase met lagen dispersiteitsgraad tot aan het stadium van vastworden, b.v. door de vorming van „micellen” of kolloïde „macromoleculen”.

Voor houtolie, waaruit men de gekristalliseerde glyceriden: α - en β -eleostearine, vrij gemakkelijk kan isoleren, bestaat er haast geen twijfel, dat zij — althans in verschen toestand — als kristalloïd, d.w.z. als moleculairdispers systeem, is te beschouwen. Maar voor lijnolie, die immers een veel gecompliceerder mengsel van glyceriden voorstelt, is het antwoord moeilijker te geven. Men kan op het oogmerk eigenlijk alleen zeggen, dat er tot nog toe geen enkel feit werd waargenomen, hetwelk met zekerheid voor de opvatting van lijnolie als isokolloïd zou kunnen spreken. Daarentegen pleit de kristalloïde natuur der lijnolievetzuren en van glycerine, alsmede het feit, dat er tal van gekristalliseerde glyceriden bekend zijn, er sterk voor, dat ook lijnolie geen kolloïd systeem is (van de verontreinigingen, die in haast iedere, versch uit het zaad geperste olie aanwezig zijn, wordt hierbij natuurlijk afgezien). Onderzoekingen, die reeds meerdere jaren geleden door Slansky ⁹⁾ en Wo. Ostwald ¹⁰⁾ met verschillende medewerkers zijn uitgevoerd, hebben op grond van viscositeitsbepalingen tot de opvatting geleid, dat rauwe, „slimvrije” oliën geen kolloïde systemen zijn, wel echter de door oxydatie of langdurige verhitting kunstmatig verdikte oliën. Gezien het fundamentele belang van dit uitgangspunt voor hypothesen omtrent de filmvorming, hebben onlangs Freundlich en Albu ¹¹⁾ in een onderzoek, uitgevoerd in opdracht van den „Fachausschuss für Anstrichtechnik beim Verein deutscher Ingenieure und Verein deutscher Chemiker”, opnieuw getracht uit te maken, of lijnolie wel of niet als een kolloïd

⁷⁾ Kolloid-Z. 40, 334 (1926); Chem. Umschau 33, 216 (1926); Farben-Ztg. 31, 1240 (1926).

⁸⁾ Grundriss der Kolloidchemie, 2. Aufl., 128 (1911).

⁹⁾ Slansky u. Köhler, Kolloid-Z. 46, 128 (1928).

¹⁰⁾ Wo. Ostwald, O. Trakas u. R. Köhler, Kolloid-Z. 46, 136 (1928).

¹¹⁾ Mittell. Fachausschusses Anstrichtech. b. Ver. Deut. Ing. u. Ver. Deut. Chem., No. 6, 4 (1930); Z. angew. Chem. 44, 56 (1931).

⁴⁾ Chem. Umschau 30, 293 (1923).

⁵⁾ Eibner, Das Oeltrocknen, ein kolloider Vorgang aus chemischen Ursachen 1930, 65.

⁶⁾ Farben-Ztg. 34, 1303 (1929).

systeem moet worden beschouwd. Zij onderzochten de depolarisatie (polarisatietoestand van het aan een kolloïd of molecuuldispers systeem zijwaarts afgebogen licht) en de viscositeit (met den rotatieviscosimeter van Couette) van zuivere lijnolie en van bij kamertemperatuur, resp. bij 250° C. met lucht geblazen oliën, alles uit-eenzelfde lijnolie verkregen. Als siccatieven dienden gebruikelijke stoffen, welke de oliedroging katalytisch bevorderen: mangaanoleaat en -boraat en loodoleaat. Bij geen enkel van de onderzochte voorbeelden werd echter eenige aanwijzing verkregen, die er voor zou kunnen spreken, dat men hierbij met een kolloïd systeem te maken heeft. Zelfs de siccatief bevattende, geblazen oliën, die bijzonder taai waren geworden, vertoonden niet de voor lyophiele solen kenmerkende afwijkingen van de wet van Newton.

Standolie. Terwijl dus de rauwe oliën naar alle waarschijnlijkheid kristalloïden zijn, moeten de theoretisch en praktisch niet minder belangwekkende „standoliën” vrij zeker als kolloïde systemen worden beschouwd. Zij vertoonen zeer sterk het Tyndall-effect en andere kenmerken van kolloïde oplossingen¹²⁾. Men verstaat onder standoliën (de naam houdt verband met de grootere standhoudendheid der daaruit gevormde filmen, vergeleken bij filmen uit de oorspronkelijke oliën) de producten met hooge viscositeit, die ontstaan als lijnolie, houtolie en ook sommige andere der in bovenstaande groepenindeeling vermelde oliën gedurende zekeren tijd op hoogere temperatuur worden gehouden. Daar bij molecuulair-gewichtsbepalingen van standoliën steeds hoogere waarden werden gevonden dan bij de oorspronkelijke oliën, neemt men aan, dat bij de standolievorming polymerisatie een belangrijke rol speelt. De hoogste tot nog toe verkregen uitkomsten voor het gemiddelde molecuulairgewicht bij standolie bedragen circa 2860¹³⁾, terwijl dit bij lijnolie theoretisch ongeveer 887 is. De „verdikking” tot standolie vindt bij houtolie veel gemakkelijker plaats dan bij lijnolie. Reeds een kortdurende verhitting op 250—280° is voor de bereiding van houtstandolie voldoende. Men moet daarbij zelfs, vooral bij het verwerken van grootere hoeveelheden in eens, door snelle afkoeling na het bereiken van de gewenste viscositeit zorg dragen, dat de exotherm verlopende polymerisatie niet te ver gaat, waardoor anders de olie gelatineert. Lijnolie daarentegen moet urenlang op een temperatuur van 270—300° worden verhit om er standolie van te maken. Dit opmerkelijke verschil tusschen de beide oliën vindt een verklaring in de aanwezigheid van drie maal drie geconjugeerde dubbele bindingen in de beide eleostearinen. De geïsoleerde dubbele bindingen van de lijnolieglyceriden zijn immers veel minder actief.

Daar in verband met het vraagstuk der filmvorming en der filmeigenschappen ook de reacties van betekenis zijn, die zich bij het ontstaan van standolie afspelen, moet hierop nog iets nader worden ingegaan. Voor houtolie kan als zeker worden aangenomen, dat de reeds in de natuurlijke olie voorkomende glyceriden als zoodanig voor polymerisatie direct vatbaar zijn, aangezien de verdikking, resp. gelatineering van houtolie niet alleen in de warmte zeer snel verloopt, maar onder den katalytischen in-

vloed van b.v. tinchloride of jodium ook bij kamertemperatuur in den regel gemakkelijk plaats vindt. Dit laatste is echter bij lijnolie niet het geval en ook de pyrogene polymerisatie onderscheidt zich hier opvallend van die van houtolie, aangezien men lijnolie veel langer moet verhitten alvorens een noemenswaardige verhooging der viscositeit kan worden geconstateerd. Wel echter veranderen hierbij reeds dadelijk twee andere eigenschappen, die voor de in dit stadium uiterlijk nog niet waarneembare chemische reacties een belangrijke aanwijzing vormen: het joodgetal daalt aanvankelijk zeer snel en de refractie neemt van het begin af aan geregeld toe. Het feit, dat deze veranderingen eerder plaats vinden dan de toename der viscositeit, heeft Scheiber¹⁴⁾ tot de veronderstelling geleid, dat de vorming van lijnstandolie begint met een verplaatsing der dubbele bindingen in de onverzadigde lijnolievetzuren, waarbij dan soortgelijke actieve glyceriden met geconjugeerde dubbele bindingen ontstaan, als in houtolie a priori reeds aanwezig zijn. Deze nieuwe glyceriden zijn volgens Scheiber de uitgangsubstanten voor de polymerisatie.

Ten gunste der nieuwe theorie spreekt, behalve het bovengenoemde, dat zij een reeks van verschijnsels onder één gezichtspunt brengt. Zij geeft een verklaring voor de gelijkheid, die in chemisch en technologisch opzicht tusschen houtolie en lijnstandolie bestaat. Chemisch drukt zich deze gelijkheid b.v. ook uit in het feit, dat men bij de bepaling van het joodgetal van lijnstandolie volgens Wys niet zonder meer een constante eindwaarde vindt, maar dat de joodgetallen hooger worden naar mate de halogeenoplossing langer inwerkt en in sterkere concentratie wordt toegepast. Böeseken en Gelber¹⁵⁾ hebben aangetoond, dat een dergelijke „gang” der joodgetallen kenmerkend is voor stoffen met geconjugeerde dubbele bindingen.

Theorie van Mulder. Voor zoover bekend is, werd het allereerste wetenschappelijke onderzoek over het drogen van lijnolie reeds in 1865 door den Franschman Cloëz uitgevoerd, die met behulp van elementairanalyses constateerde, dat hierbij zuurstof wordt opgenomen en koolstof en waterstof worden afgesplitst. Eenige jaren later ontwikkelde Mulder de eerste theorie omtrent de filmvorming, gebaseerd op zijn studie der thermische ontleding van lijnolie, waarbij naast een destillaat van verschillende vetzuren als residu een taaie massa werd verkregen, die hij als „lijnoliezuuranhydride” beschouwde. Mulder trok hieruit de conclusie, dat de oliefilm uit anhydriden van oxyzuren der C₁₈-reeks bestaan en dat bij hun vorming de glycerine door verzeeping en oxydatieve afbraak geheel uit de lijnolie verdwijnt. Tegenwoordig valt over de theorie van Mulder niet meer te discuteeren; alleen als historisch curiosum is zij nog een vermelding waard. Alle bekende feiten zijn er mede in strijd. In de eerste plaats moet, in tegenstelling met de opvatting van Mulder, aan glycerine juist een functie van fundamenteele betekenis bij het „drogen” van lijnolie en ook van andere oliën worden toegekend, aangezien over het algemeen noch de onverzadigde vetzuren zelf, noch hun esters met éénwaardige alcoholen het „normale” vermogen tot filmvorming bezitten. Glycolesters heb-

¹²⁾ Eibner, loc. cit. p. 29 (1930).

¹³⁾ Eibner, loc. cit. p. 72 (1930).

¹⁴⁾ Farbe und Lack 1929, 585.

¹⁵⁾ Rec. trav. chim. 46, 158 (1927).

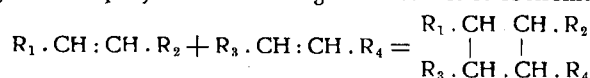
ringen ook in de allernieuwste beschouwingen van Eibner weer terug.

Eén punt verdient nog speciale aandacht, daar hierin een verband met een andere, typische autoxydatie kan worden gezien. De „vanzelf” plaats vindende droging van plantaardige oliën en daaruit bereide verven, vernissen, enz., verloopt voor de praktijk veel te langzaam. Gelukkig echter kan men de filmvorming aanmerkelijk versnellen door toevoëging van geringe hoeveelheden van metaalverbindingen, in de eerste plaats van lood, mangaan en cobalt. Nieuwe onderzoekingen van R. Kuhn²⁰⁾ hebben aangetoond, dat ook de bekende autoxydatie van benzaldehyde op katalyse berust en uitsluitend plaats vindt, indien sporen van metalen aanwezig zijn: geheel zuivere benzaldehyde is volgens Kuhn niet autoxydabel.

Ook „negatieve katalyse” kent men bij het verfilmen van oliën. Bij houtolie wordt daarvan technisch wel eens gebruik gemaakt, door toevoëging van bepaalde phenolen of andere aromatische verbindingen, die het drogen vertragen.

Polymerisatie-theorie. Reeds Engler en Weissberg hebben er nadrukkelijk op gewezen, dat verbindingen, die het vermogen tot autoxydatie bezitten, tevens gemakkelijk polymeriseren, zooals b.v. styrol, cyclopentadiën, indeen, cumaron, enz. Beide groepen van reacties berusten immers op het onverzadigde karakter der betreffende stoffen. Het is dus begrijpelijk, dat men ook ter verklaring van de oxynvorming zijn toevlucht tot het verschijnsel der polymerisatie heeft genomen. Wij komen daarmede tot de derde groep van beschouwingen omtrent de filmvorming der drogende oliën, n.l. de polymerisatiehypothese, die met de bovengenoemde autoxydatietheorie nauw verband houdt.

Het ligt structuurchemisch voor de hand, dat men bij het zoeken naar een verklaring voor de merkwaardige veranderingen, die de sterk onverzadigde glyceriden der drogende oliën onder verschillende omstandigheden kunnen ondergaan, niet alleen aan heterocyclische ringsluiting, zooals de vorming van dioxaanringen, heeft gedacht, maar ook aan carbocyclische polymerisatie volgens het reactieschema:



Voor al houtolie met zijn talrijke geconjugeerde dubbele bindingen, lijkt carbocyclische polymerisatie bij de filmvorming a priori geenszins onwaarschijnlijk. Toch heeft een dergelijke zienswijze, althans voor zoover het de filmvorming der oorspronkelijke oliën betreft, in den laatsten tijd op goede gronden tegenstanders gevonden.

Zelfs afgezien van het feit, dat men tot op heden uit oliefilmen geen enkel carbocyclisch afbraakproduct heeft kunnen isoleren, schuilt er in de polymerisatietheorie der filmvorming (het zou te ver voeren, hier op de verschillende, in den loop der tijd geopperde variaties nader in te gaan) vooral één groote fout, n.l. die, dat men daarbij het „drogen” van lijnolie, houtolie, enz. aan de lucht in principe gelijk heeft gesteld aan de verandering, die de oliën bij het bereiden van standolie ondergaan. Men heeft hier, zooals trouwens zoo vaak bij het opstellen van

theorieën op dit gebied, met een niet zorgvuldig aan de feiten getoetst analogiebesluit gewerkt. Hoe totaal verschillend de omstandigheden in beide gevallen zijn, niet alleen wat den invloed van temperatuur, anorganische katalysatoren en licht betreft, maar vooral ook ten opzichte van de mogelijke functie van de luchtzuurstof, toont een eenvoudige rekensom. Bij de vorming van oliefilmen, als de olie „normaal” wordt uitgestreken, is b.v. 1 kg lijnolie over een oppervlak van ruim 100 m² aan de lucht blootgesteld. Bij het stoken van standolie volgens de vroegere methode in een open ketel (de nieuwe manier van standoliebereiding onder koolzuur komt voor deze vergelijking nog minder in aanmerking!) staan daarentegen b.v. 1000 kg olie met een oppervlak van circa 2 m², d.w.z. 1 kg lijnolie gemiddeld slechts met 16 cm² aan de inwerking van de lucht bloot. Men ziet hieruit, dat de reactieomstandigheden bij de filmvorming en de standoliebereiding niet te vergelijken zijn. Het gemiddelde stofverlies, door oxydatieve afbraak resp. thermische ontleding veroorzaakt, loopt dan ook in beide gevallen sterk uiteen. Een betrouwbare aanwijzing, dat bij de oxynvorming carbocyclische polymerisatie een rol van betekenis speelt, werd tot nog toe niet gevonden. Het tegendeel is waarschijnlijker, aangezien de verhooging van het moleculairgewicht, die voor de standolievorming kenmerkend is, niet kon worden waargenomen bij moleculairgewichtsbepalingen aan oliefilmen. Deze vertoonen vrijwel hetzelfde moleculairgewicht als de oorspronkelijke oliën; men vond nooit hooger dan ongeveer 880²¹⁾.

Dat men bij het verfilmen, althans van lijnolie, te rekenen heeft met een reeks van ingewikkelde nevenreacties, blijkt o.a. uit de door D'Ans en Merzbacher²²⁾ uitgevoerde analyse van een driekwart jaar oude lijnoliefilm, die de volgende samenstelling had:

Glycerine (gebonden)	9.0 %
Mierenzuur	1.0 „
Propionzuur (afbraakproduct van linoleenzuur)	1.0 „
Capronzuur („ „ linolzuur)	0.3 „
Pelargonzuur („ „ oliezuur)	1.6 „
Azelainezuur	9.0 „
Verzadigde vetzuren	9.0 „
In petroleumaether oplosbare onverzadigde zuren	9.6 „
In petroleumaether onoplosbare oxynzuren	26.0 „
In water oplosbare oxynzuren	8.0 „
Andere in water oplosbare stoffen	3.0 „
Vochtgehalte	9.0 „
Aschgehalte	0.4 „
Vluchtige oxydatieproducten, zooals CO ₂ , CO	13.1 „
	100.0 %

Opmerkelijk is hierbij vooral de aanwezigheid van 9 % azelainezuur. Tevens is merkwaardig, dat men uit filmen nooit malonzuur heeft kunnen isoleren, hoewel dit by oxydatieve afbraak van lijnolie wel werd verkregen. Blijkbaar verdwijnen bij de filmvorming de CH₂-groepen, die in de lijnolie-glyceriden tusschen de dubbele bindingen staan. Volgens Scheiber worden zij geoxydeerd tot CO-groepen, die dan wellicht als de oorzaak van het geelworden der oliefilmen zouden kunnen worden beschouwd.

Een belangrijke aanvulling van bovenstaande film-analyse is de publicatie van Marling²³⁾ over de gewichtstoename en -daling van verschillende olie-

²⁰⁾ R. Kuhn u. K. Meyer, Naturwissenschaften 16, 1028 (1928); Chem. Zentr. 1929, I, 1442.

²¹⁾ Eibner, loc. cit. 108.

²²⁾ Chem. Umschau 36, 339 (1929).

²³⁾ Ind. Eng. Chem. 21, 347 (1929).

filmen in den loop van $6\frac{1}{2}$ jaar. Het maximum der gewichtsvermeerdering werd b.v. bij lijnolie na 10 dagen met 15 % en bij houtolie na 6 dagen met 14 % bereikt. Na $6\frac{1}{2}$ jaar vertoonde de lijnoliefilm nog een gewichtstoename van 8 %, de houtoliefilm echter slechts van 2 %. Het stofverlies der filmen tengevolge van oxydatieve afbraak bedroeg dus in ruim zes jaren bij lijnolie 7 % en bij houtolie zelfs 12 % (in procenten van het oorspronkelijke oliegewicht).

Kolloïdchemische opvattingen. De eerste onderzoeker, die de mening opperde, dat men de filmvorming bij drogende oliën dient te beschouwen als een combinatie van structuurchemische en kolloïdchemische veranderingen, m.a.w., dat zij een ingewikkelde reeks van gebeurtenissen voorstelt, die met chemische reacties begint, maar kolloïdchemisch eindigt, was P. Slansky²⁴). Zijn opvatting is ook veel meer dan de bovengenoemde theorieën, die het drogingsverschijnsel alleen met structuurchemische omzettingen der onverzadigde glyceriden willen verklaren, in overeenstemming met de praktijk. In de schildertechniek worden bij het drogen van olie, resp. olieverf, van oudsher verschillende op elkaar volgende fasen onderscheiden, n.l. het eerste beginstadium der droging: het zoogenaamde „klevend worden”, daarna het „niet meer klevend droog worden” en ten slotte het „doordrogen”, d.w.z. het hard worden van de film. De uiteindelijke lijnoliefilm wordt dus niet, zooals b.v. de cellulose-esterfilm, tengevolge van de verdamping van een oplosmiddel spontaan gevormd, maar is het product van een korter of langer durende ontwikkeling in verband met een aanzienlijke chemische verandering der oorspronkelijke substantie. Dit principieele verschil tusschen beide soorten van filmen blijkt o.a. heel duidelijk uit het feit, dat cellulosefilmen reversibel zijn, d.w.z. gemakkelijk weer oplossen in de vloeistof, waaruit zij zijn ontstaan. Lijnoliefilmen daartegentegen zijn irreversibel: zij lossen in olie, terpentijn of de zoogenaamde „lakbenzine” niet meer op.

De objectieve bestudeering van het drogingsproces onder kolloïdchemische gezichtspunten werd eenigen tijd vertroebeld door de reeds vermelde „gascoagulatiethorie” van Auer²⁵). Volgens deze hypothese zouden de vette oliën drogen tengevolge van de adsorptie van gassen, onverschillig of van zuurstof of een ander gas; hierdoor zouden zij dan coaguleren. Auer wil de filmvorming uitsluitend beschouwen als een gelatineeringsverschijnsel, hetwelk zijn uitgangspunt vindt in de laagdisperse „kiemen”, die hij van begin af aan in de oliën aanwezig veronderstelt. Hier van is echter bij nader onderzoek niets gebleken. Bovendien houdt de theorie van Auer in het geheel geen rekening met feiten, die wel vaststaan, zooals b.v. de vorming van peroyden en het aanzienlijke stofverlies bij de filmvorming, als gevolg van de oxydatieve afbraakreacties, die met de oxynvorming gepaard gaan. Zijn ideeën hebben dan ook geen ingang gevonden²⁶).

Een eenigszins andere kolloïdchemische opvatting der oliefilmvorming is die van A. V. Blom²⁷) in Zürich, die er het eerst op heeft gewezen, dat hierbij grensvlakverschijnsels een belangrijke rol moeten

spelen. Volgens Blom zullen de door een of andere oorzaak gevormde „moleculaircomplexen” zich in de grenslaag van olie en lucht ophoopen en hier, door aaneensluiting resp. coagulatie, een huid vormen en zodoende het drogingsproces inleiden. Een verklaring voor het ontstaan der ook door hem aangenomen „kiemen” geeft Blom evenmin. Deze theorie heeft dus hetzelfde bezwaar, dat zij de zaak te éénzijdig kolloïdchemisch wil afdoen.

In zijn onlangs verschenen boek „Das Oeltrocknen ein kolloider Vorgang aus chemischen Gründen” tracht Eibner o.a. ook een overzicht te geven van de kolloïdchemische verschijnselen, die men op het gebied der oliefilmvorming kan waarnemen. In de eerste plaats is daarbij van belang het reeds vermelde principieele verschil tusschen de diverse oliegroepen. Het „drogen” van papaverolie beschouwt hij als gelatineeren. De glyceriden der hout- en lijnoliegroep daarentegen vormen vellen: zij drogen trapsgewijze, beginnende met de laag aan het grensvlak van olie en lucht. Eibner vat dit structuurchemisch op als een „gefractioneerd vastworden”, waarbij de reactie bij de sterk onverzadigde glyceriden begint, zoodat — althans in den aanvang — onder het gevormde vel een ophooping der minder actieve glyceriden plaats vindt. Deze kunnen dan de aanleiding zijn van het soms ook bij lijnolie voorkomende weekworden van de film.

Het gelatineeren der oliën van de papaveroliegroep, de spontane syneresis van hun filmen en het vellen van hout- en lijnolie zonder het spontane optreden van syneresis, zijn zonder twijfel kolloïde verschijnsels als functie der verschillende chemische samenstelling, d. w. z. geen van de structuur onafhankelijke kolloïde eigenschappen der oliën, resp. van hun filmen. Het selectieve drogen van lijnolie onder velvorming is het gevolg van het gehalte aan lino-leenzuurglyceriden, het nog snellere velvormen en drogen van houtolie het gevolg van een hoog gehalte aan glyceriden der zeer actieve onverzadigde vetzuren α - en β -eleostearinezuur. Hier zijn dus bepaalde structuurchemische oorzaken aan te wijzen voor het verschillende kolloïdchemische gedrag. Een opmerkelijk verschil vertoonen ook de jonge oliefilmen bij verhitting. Het gel, dat bij „droging” van papaverolie ontstaat, blijft gedurende zeer langen tijd gemakkelijk smeltbaar, terwijl houtoliefilmen dadelijk en lijnoliefilmen reeds na enkele weken onsmeltbaar zijn (zij verkolen dan bij ongeveer 260°). Daarentegen zijn zeer jonge lijnoliefilmen, die juist even het stadium van „niet meer klevend” hebben bereikt, nog smeltbaar. Deze waarneming toont de voortschrijdende ontwikkeling in een film aan, die men bij de beoordeeling van het filmvormingsvraagstuk niet uit het oog mag verliezen. Houtoliefilmen en oudere filmen van lijnolie bevinden zich dus reeds in een stadium, hetwelk men volgens Eibner kan vergelijken met de vooral door Staudinger in den laatsten tijd bestudeerde „eukolloïde” organische stoffen. Papaverolie- en jonge lijnoliefilmen daarentegen vergelijkt Eibner met de uit aethyleenderivaten verkregen hemikolloïde polymerisatieproducten. Tegen deze opvatting spreekt echter, dat men bij oliefilmen geen aanwijzing bezit voor het aannemen van de hoge moleculairgewichten, die anders voor eukolloïden kenmerkend zijn.

Een typisch kolloïd verschijnsel is b.v. ook het

²⁴) Z. angew. Chem. 34 533 (1921); 35, 389 (1922).

²⁵) zie noot 7.

²⁶) Chem. Umschau 34 6, 148 (1927).

²⁷) Z. angew. Chem. 40, 146 (1927); Chem. Umschau 36, 229 (1929).

reeds van verschillende kanten²⁸⁾ nader bestudeerde zwellen van oliefilmen tengevolge van vloeistofopname. De oude opvatting, dat een lijnoliefilm hydrofob zou zijn, heeft men reeds lang als onjuist ingezien.

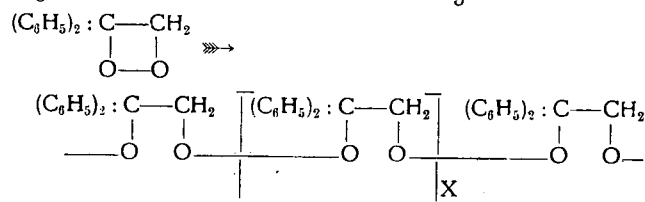
Met het oog op de al of niet smeltbaarheid en oplosbaarheid der filmen heeft Eibner reeds vroeger de benamingen „oleogel”, „dermatogel” en „skytogel” voorgesteld, om daarmee de uiteenlopende eigenschappen der filmen aan te duiden. Skytogel noemt hij een dermatogel, dat mettertijd een leerachtige hoedanigheid heeft aangenomen. Een verklaring der verschijnsels geeft deze wellicht doelmatige nomenclatuur natuurlijk niet.

Zeer terecht wijst Eibner er op, dat onze kennis van het „rijpen” der oliefilmen en de conclusies, die wellicht voor de praktijk hieruit getrokken kunnen worden, zich nog slechts in een beginstadium bevindt, omdat kolloïdchemici dit gebied tot nog toe zoo goed als niet hebben bestudeerd en de organische structuurchemicus er meestal vreemd tegenover staat. Men weet b.v. op het oogenblik nog niet, wanneer een oliefilm niet alleen praktisch als „droog” is te beschouwen, maar ook kolloïdchemisch, d. w. z. in welk stadium er geen vrij dispersiemiddel meer aanwezig is. Jonge oliefilmen zijn immers slechts schijnbaar droog. Verder werd nog geen voldoende aandacht geschonken aan het schildertechnisch reeds lang bekende feit, dat de gelvorming bij het verfilmen der olie wordt voorafgegaan door het klevend worden. Aangezien noch de verse oliën, noch standolie eenig klevend vermogen bezitten, moet het klevend worden van de uitgestreken olielaag als de eerste aanduiding van een kolloïdchemische verandering worden beschouwd. Wat er dan verder gebeurt tot de irreversibele film gevormd is, stelt op het oogenblik nog een duister probleem voor. Maar zeker is, dat men al deze dingen evenmin uitsluitend kolloïdchemisch als zuiver structuurchemisch kan verklaren.

Nieuwste gezichtspunten. Het ligt voor de hand, de oliefilmvorming te vergelijken met andere veranderingen van organische kristalloïden, die het vermogen bezitten om in kolloïden toestand over te gaan. Een vergelijking met styrol en de polystyrolen stuit op het bezwaar, dat bij deze stoffen de asymmetrische structuur een fundamenteele oorzaak voor het ontstaan der kolloïde polymerisatieproducten vormt. De olieglyceriden zijn echter, wat de ligging der dubbele bindingen betreft, in hoofdzaak symmetrisch of althans niet uitgesproken asymmetrisch gebouwd. Ook aan een vergelijking met de snel polymeriserende vinylesters, waarbij hemikolloïde en eukolloïde polyvinylesters ontstaan, heeft men gedacht. Al deze voorbeelden betreffen echter de polymerisatie van asymmetrische aethyleenderivaten zonder dat daarbij zuurstof een rol speelt.

De vorming van hoogmoleculaire ketens vindt hierbij uitsluitend door de onderlinge verbinding van koolstofatomen plaats. Men kende langen tijd onder de eenvoudige organische verbindingen geen enkel aethyleenderivaat, hetwelk geheel of althans in hoofdzaak door autoxydatie polymeriseert, tot Staudinger²⁹⁾ enkele jaren geleden het reeds in 1874 door Hepp ontdekte asymmetrische diphenyl-

aethyleen nader onderzocht. Deze stof vormt een peroxyde, hetwelk gemakkelijk polymeriseert. Staudinger formuleert deze reactie als volgt:



Het eerst hebben de Engelsche onderzoekers Morell en Marks gewezen op de mogelijke principieele beteekenis dezer reactie voor de verklaring der filmvorming bij een drogende olie. In beide gevallen wordt primair een peroxyde gevormd. De peroxydreactie vermindert ook in beide gevallen naar mate de irreversibele (eukolloïde) toestand wordt bereikt. Bij het asymmetrische diphenylaethyleen komt deze verandering tot stand door het ontstaan van ketens als boven aangegeven. Bij vette oliën, waarin de dubbele bindingen en dus ook de primair gevormde peroxydgroepen zich niet aan het molecuuleinde, maar meer in het midden bevinden, is echter de vorming van zulke ketens niet mogelijk. Men is dientengevolge weer tot de veronderstelling gekomen, dat de onverzadigde vetzuurresten hier onderling verbonden worden door intramoleculaire aaneensluiting, wellicht gedeeltelijk ook intermoleculair tusschen twee glyceridmoleculen, onder vorming der reeds vermelde dioxaanringen.

Op grond van de minder gecompliceerde samenstelling van houtolie in vergelijking met lijnolie, heeft men in den laatsten tijd getracht door het bestudeeren van eerstgenoemd product een beter inzicht in de filmvorming te verkrijgen. Eibner en Rossmann³⁰⁾ zijn daarbij uitgegaan van zuiver β -eleostearine. Zij hebben de hieruit verkregen filmen door extractie bevrijd van het onveranderde glyceride en daarna met behulp der methode van Ter Meulen het zuurstofgehalte bepaald. Theoretisch hebben zij de volgende drie gevallen als mogelijk in overweging genomen:

Berekend voor eleostearine	+	6	atomen zuurstof	19.9 % O
" " "	+	12	" "	27.2 % O
" " "	+	18	" "	33.2 % O

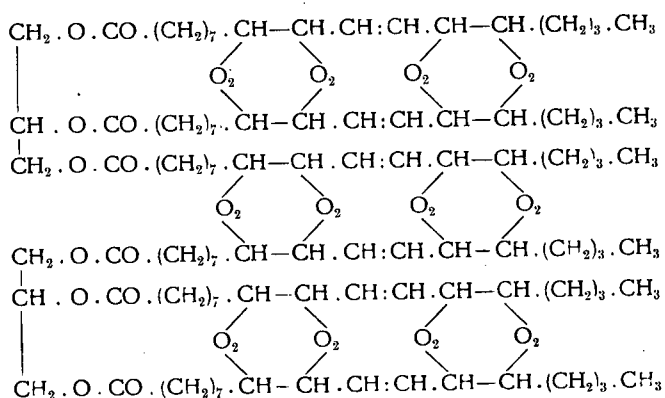
als zuurstofgehalte van de filmsubstantie. In een één dag oude film werd in vier onderling vrij goed overeenkomende bepalingen een zuurstofgehalte van gemiddeld 27.2 % gevonden, dus juist de berekende waarde voor de additie van 12 atomen. Een vier jaar oude film uit β -eleostearine had na extractie 30.3 % zuurstof, dus haast het voor 18 atomen berekende gehalte. De moleculairgewichtsbepaling toonde een verdubbeling van het moleculairgewicht aan. Beide filmen gaven de peroxyreactie. Eibner stelt voor het gevormde autoxypolymerisatieproduct de op de volgende pagina weergegeven formule voor.

Hierin is uitgedrukt, dat de één dag oude film-substantie dimeer is en volgens de analyse bestaat uit eleostearine plus 12 atomen zuurstof. Als tweede phase van het drogen van houtolie neemt Eibner de additie van nog zes moleculen zuurstof aan de zes dubbele bindingen van het primaire product aan. Hij komt zodoende tot een structuurformule, die in overeenstemming is met de genoemde zuurstofbepaling in een oude eleostearinefilm en met het feit, dat

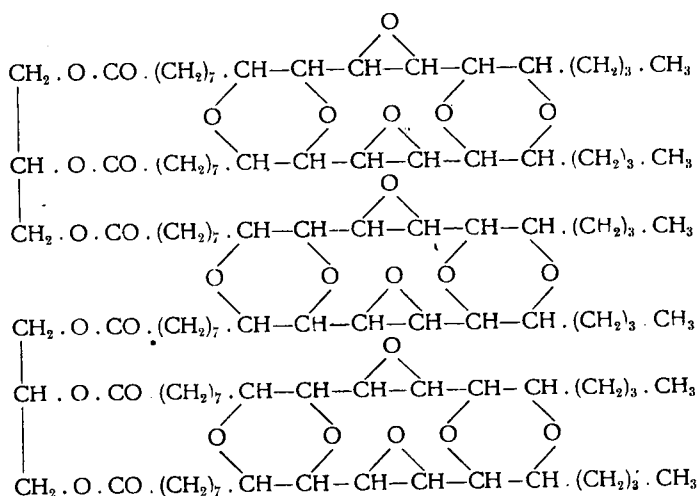
²⁸⁾ Eibner, loc. cit. 115.

²⁹⁾ Ber. 58, 1075 (1925).

³⁰⁾ Eibner „Das Oeltrocknen“, 121 (1930).



oudere filmen van houtolie (trouwens ook van lijnolie) slechts nog joodgetallen van 2-3 hebben. Als derde phase van de filmvorming bij houtolie veronderstelt Eibner, dat alle peroxydgroepen de helft van hun zuurstof afsplitsen, waardoor een tungoxyn van de volgende structuur zou kunnen ontstaan.



Het behoeft geen nader betoog, dat deze formule voorlopig nog slechts door weinig gegevens wordt gesteund. Ook Eibner zelf beschouwt dit „dioxaan-aethyleenoxxydbeeld” voor de houtoliefilm niet als een volmaakte oplossing, maar als een hypothese faute de mieux, vooral ook met het oog op de achttien atomen zuurstof, die bij den overgang van de tweede naar de derde phase moeten vrij komen en daarbij de film vermoedelijk niet onaangetaast zullen laten.

Omtrent het drogen van lijnolie wil Eibner uit de bovenstaande uitkomsten bij houtolie voorlopig geen conclusies trekken, aangezien de omstandigheden hier zeker veel ingewikkelder zijn. Hij wil het verschijnsel eerst nader bestudeeren aan het zuivere dilinoleen-monolinolzuur-glyceride uit lijnolie. Wellicht zullen op dezen weg beter gefundeerde gegevens omtrent de filmvorming bij lijnolie te verkrijgen zijn, dan het experimenteele onderzoek tot nog toe heeft opgeleverd.

Uit het voorafgaande blijkt, dat men de filmvorming bij lijn- en houtolie op goede gronden als een gevolg van autoxypolymerisatie kan beschouwen, waarbij carbocyclische polymerisatie geen rol speelt. Iets anders is echter de filmvorming uit standolie, die voor de praktijk nog belangrijker is, dan die der rauwe oliën. Bij houtolie is het onvoorbehandelde product zelfs practisch onbruikbaar, daar tengevolge van de al te snelle veltvorming aan de grenslaag het latere doordrogen spanningen veroorzaakt, die tot

het ontstaan van plooiën leiden: het zoogenaamde „houtolieverschijnsel”. Bij de verwerking van houtolie in vernissen, enz. is men daarom genoodzaakt de al te groote activiteit van de rauwe olie te verminderen door er standolie van te maken. Bij lijnolie doet men dit eveneens, maar om een andere reden, n.l. met het oog op de betere eigenschappen van de standoliefilm.

Het wezenlijke verschil tusschen beide soorten van filmen berust op het reeds vermelde feit, dat standoliën een laagdisperse phase bevatten, de oorspronkelijke oliën daarentegen niet. Eibner heeft aangetoond, dat dikke lijnstandolie niet, zooals rauwe lijnolie, volledig tot stearine kan worden gereduceerd, maar voor ongeveer de helft uit een product bestaat, dat voor katalytische reductie niet meer vatbaar is. Bij het bereiden van standolie ontstaat volgens Eibner ³¹⁾ een „eukolloïde”, niet reduceerbare phase naast een „hemikolloïde” phase, die wel tot stearine kan worden gereduceerd. Voor de filmvorming uit standolie kent Eibner nu aan eerstgenoemde phase een soortgelijke rol toe, als in vernissen (olielakken) door de hars- of gomcomponenten wordt vervuld. Dientengevolge heeft bij de standoliefilmvorming minder autoxydatie en naar verhouding een veel geringere oxydatieve afbraak plaats (relatief lagere zuurgetallen der standoliefilmen!), dan bij het verfilmen van natuurlijke oliën. De vorming van autoxydatiekolloïden wordt immers bij het drogen van standolie niet in die mate vereischt, tengevolge van de reeds aanwezige, van te voren door pyrogene polymerisatie verkregen laagdisperse phase. Welke structuur men aan laatstgenoemde moet toekennen, is nog een onopgelost vraagstuk. Ook bij houtstandolie heeft men overigens het bewijs voor de aangenomen carbocyclische structuur van het polymerisatieproduct tot nog toe niet kunnen leveren.

Uit structuur- en kolloïdchemisch oogpunt is de filmvorming bij de molecuulairdisperse natuurlijke oliën zeker niet minder belangwekkend dan die van de gepolymeriseerde, kolloïddisperse standoliën. Voor de schildertechniek daarentegen, in de eerste plaats dus voor het in de inleiding aangestipte economische vraagstuk der meest doelmatige bescherming van metalen en andere oppervlakken tegen allerlei nadeelike invloeden, zal hoogstwaarschijnlijk de standoliefilm in de toekomst nog van veel grootere betekenis worden, dan nu reeds het geval is. Eibner is er in geslaagd, door extractie van lijnstandolie de laagdisperse „eukolloïde” phase te scheiden van de bestanddeelen met hoogen dispersiteitsgraad. Oplossingen van eerstgenoemd product gaven bij het „drogen” filmen, die alle tot nog toe bekende olie-film en lakfilm in bruikbaarheid schijnen te overtreffen. Daar echter een dieper ingaan op de technologische zijde van het filmvormingsvraagstuk niet in de bedoeling van dit overzicht ligt, moet desbetreffend naar het reeds genoemde boek van Eibner worden verwezen.

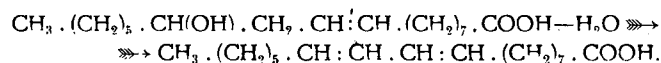
Perspectieven. Neemt men in aanmerking, dat de toepassing van de nog altijd belangrijkste drogende olie, de lijnolie, reeds eeuwen oud is en dat b.v. een zoo veelzijdig en verziend onderzoeker als Pettenkofer reeds ruim zestig jaren geleden heeft gewezen op de noodzakelijkheid van een „wetenschap der

³¹⁾ loc. cit., p. 113 (1930).

schildertechniek", dan moet het wel verwondering wekken, dat tegenwoordig onze positieve kennis omtrent de bij de filmvorming van drogende oliën zich afspelende reacties nog zoo uiterst gering is. In den warwinkel van literatuur over dit vraagstuk liggen de enkele vaststaande feiten verborgen tusschen meer of minder phantastische hypothesen, die ten deele kant noch wal raken. Een verklaring voor dit opvallende te kort schieten van het wetenschappelijk onderzoek moet wel in de eerste plaats daarin worden gezocht, dat in de organische chemie tot voor betrekkelijk korten tijd alles uit den boeze was, wat niet kristalliseerde en dat aan den anderen kant de nog jonge kolloïdchemie in het begin harer ontwikkeling om voor de hand liggende redenen de voorkeur gaf aan het bestudeeren van eenvoudiger samengestelde, d.w.z. hoofdzakelijk anorganische systemen met water in plaats van olie als dispersiemiddel. Een dieper indringen in de zeker niet eenvoudige problemen der oliefilmvorming zal echter alleen door samenwerking van kolloïdchemie en organische structuurchemie te bereiken zijn.

Bij deze situatie in de wetenschappelijke sfeer kwam nog, dat in vroegere jaren de vernis- en olie-verfindustrie over het algemeen zoo goed floreerde, dat men van dezen kant geen aanleiding zag, om het wetenschappelijk onderzoek te bevorderen, zooals in de meeste andere takken van chemische industrie reeds veel eerder het geval was. In de laatste jaren is hierin een aanmerkelijke verandering ten goede gekomen. De genoemde industrie in alle vooraanstaande productielanden heeft ingezien, dat vooruitgang niet anders meer denkbaar is dan op den grondslag van systematisch chemisch en physisch onderzoek in combinatie met het technologische speurwerk.

En ook in de wetenschappelijke wereld staat men nu anders tegenover de problemen der lak- en verf-fabricatie en -toepassing dan nog een tiental jaren geleden. Nadat men heeft ingezien, dat een zoo gecompliceerd menqsel als lijnolie een ongeschikt object is, om er de ingewikkelde reacties der filmvorming aan te bestudeeren, is men met het onderzoek van eenvoudiger stoffen begonnen. Het voorbeeld van β -eleostearine en de vergelijking der oxyvorming met de autoxypolymerisatie van het asymmetrische diphenylaethyleen werden reeds genoemd. Een ander sprekend voorbeeld in deze richting is de door Scheiber³²⁾ uitgevoerde synthese van een vetzuur der C_{10} -reeks met slechts twee geconjugeerde dubbele bindingen, het oktadekadiëen-(9,11)zuur, verkregen uit ricinolzuur door het daaraan onttrekken van water:



Hiervan werd weer het triglyceride, dus een synthetische drogende olie gemaakt.

Maar men zal vermoedelijk tot nog eenvoudiger samengestelde verbindingen moeten overgaan, om b.v. de mogelijkheid der dioxaanringvorming niet alleen door afbraak, maar tevens op synthetischen weg te kunnen naqaan. Ook voor de kolloïdchemische bestudeering van het filmvormingsvraagstuk zal wellicht de synthese van stoffen, die een minder ondoor-

zichtigen bouw bezitten dan de tot nog toe bekende oliefilmen, nieuwe mogelijkheden openen.

Zoo zijn er tal van wegen aan te wijzen, die tot de zoo noodige verdieping van ons inzicht in de filmvorming bij drogende oliën kunnen leiden. De internationale belangstelling voor het onderwerp geeft recht op de hoop, dat de volgende tien jaren ons hierin verder zullen brengen, dan de laatste halve eeuw heeft gedaan.

Kurze Zusammenfassung.

Die vorstehende Abhandlung bringt den Inhalt eines referierenden Vortrages über die mannigfaltigen Wege und Irrwege, auf denen man bisher versucht hat, die Verfilmung der trocknenden Oele zu erklären. Nach einleitender Erörterung der verschiedenen Oelgruppen, der Struktur der ungesättigten Fettsäuren und des Aufbaues der entsprechenden Glyceride, wird die wichtige Frage des Dispersitätsgrades der trocknenden Oele und ihrer pyrogenen Umwandlungsprodukt der sogenannten „Standöle“, behandelt. Im Anschluss hieran folgen die älteren struktur-chemischen Theorien des Oeltrocknens, sowie im Gegensatz hierzu die in ihrer Art nicht weniger einseitigen kolloïdchemischen Erklärungsversuche. Als bemerkenswerter Wendepunkt der Forschung werden dann die neueren Ansichten über die Oelfilmbildung als Kombination struktur-chemischer und kolloïdchemischer Veränderungen der Oelglyceride wiedergegeben. Der letzte Abschnitt schildert die Richtlinien voraussichtlicher künftiger Arbeit auf diesem Gebiet, soweit sich jene im Augenblick bereits erkennen lassen.

Amsterdam, Januari 1931.

545.223.0048

VERWERKEN VAN IODIUMRESTEN

door

J. J. HANSMA.

Bij gehaltebepalingen van cupro-iodide, o.a. volgens de door den heer F. Th. van Voorst in het Chem. Weekblad 1931, op pag. 129 e.v., beschreven verwerkingsmethode van iodiumresten, viel het ons op, dat de afgedestilleerde en met thiosulfaat bepaalde hoeveelheid iodium ver bleef beneden de te verwachten hoeveelheid, n.l. slechts 35 tot 45% daarvan. Wijzigingen in zuurconcentratie en oxydantia (ferrichloride, bruinsteen, waterstofperoxyde) gaven afwijkende uitkomsten, die ten hoogste echter tot 70% van de mogelijke opbrengst stegen. De oorzaak van dit iodiumverlies werd voorloopig niet verder nagegaan; zeer waarschijnlijk zal blijken, dat in de warmte eene aanzienlijke ioodzuurvorming optreedt, waardoor een groot deel van het iodium wordt vastgehouden in de destillatiekolf en verloren gaat.

Wenscht men volgens de bovenvermelde methode iodium terug te winnen, dan verdient in elk geval ter vermijding van kurkverbindingen de klassieke retort met getubuleerden ontvanger de voorkeur boven de beschreven apparatuur. De tubus worde

³²⁾ Farbe und Lack 1928, 518; D.R.P. 513540, Klasse 22h, Gruppe 3 (21 Febr. '28); Farbe und Lack 1931, 40.

dan voorzien van een niet te nauwe U-buis, vastgekit met watten en dikke waterglas-oplossing, waarvan het vrije been even onder de vloeistofoppervlakte komt van een bekerglaasje met wat ioodkali-oplossing, zoodat geen iodiumdampen naar buiten kunnen ontwijken; de ontvanger wordt gekoeld in een grooten trechter onder een waterstraal.

Wegens het zeer groote iodiumverlies moet de vermelde werkwijze echter sterk ontraden worden. Daar bovendien als regel meer ioodkali dan iodium verbruikt wordt in onderzoekingslaboratoria, vestigen we de aandacht op de verwerking van cupro-iodide met behulp van ijzerpoeder en kaliumcarbonaat, waardoor langs natten weg direct ioodkali ontstaat. Deze methode biedt onder meer de volgende voordeelen:

1. Kwantitatieve iodiumopbrengst. Bij controle van kleine monsters cupro-iodide met 2% watergehalte werd 65% iodium gevonden (titratie met zilvernitraat) van het theoretisch gehalte van 66.7%;
2. bijzondere apparatuur wordt niet vereischt;
3. de bewerkingen kunnen door hulppersoneel worden uitgevoerd;
4. inplaats van 100 tot 150 gram (zie pag. 130) kunnen zonder bezwaar hoeveelheden van ten minste 7.5 kg tegelijk worden verwerkt.

Met het oog op het vermelde onder 3 en 4 worden hieronder praktische details vermeld, die anders achterwege zouden kunnen blijven. Bij de boven vermelde hoeveelheid iodide is echter eene hoeveelheid stof onder handen die, uitgedrukt als ioodkali, eene waarde van omstreeks f 140.— vertegenwoordigt, zoodat onnoodig experimenteren belangrijke verliezen kan teweeg brengen!

Als verzamelvat en tevens voor de bereiding van het nieuwe product wordt in het hieronder genoemde laboratorium gebruik gemaakt van een z.g. Westlandsche klok. Dit zijn kelken van helder wit glas, die door kleine tuinders nog vrij veel gebruikt worden bij het kweken van groente. Omgekeerd op een kurkring geplaatst, levert een dergelijke kelk een praktisch wereldsch verzamelvat van een inhoud van omstreeks 25 l.

Het cupro-iodide wordt door decanteeren zoo goed mogelijk uitgewasschen en dan gedroogd, om het te bevrijden van eventueel aanwezige tetrachloorkoolstof (van ioodadditie volgens Wijs) en ter berekening van de benodigde hoeveelheid reagentia en te verwachten opbrengst.

Het poeder wordt dan met ijzerpoeder in een overmaat van ongeveer 10% gemengd en met water tot een dikke brij aangeroerd. De reactiewarmte is niet zóó groot, dat bovengenoemde glazen kelk daarbij in gevaar gebracht wordt.

Na afloop der reactie wordt de ioodijzeroplossing door afschenken, uitwasschen en afzuigen gescheiden van het metaal; zoover als noodig is uitgedampt en de heete vloeistof bij kleine hoeveelheden gemengd met iets minder dan de berekende hoeveelheid chemisch zuiver kaliumcarbonaat (sterk schuimen!), daarna nog met zooveel oplossing van kaliumcarbonaat, tot dat een zwak alcalische reactie intreedt. Het mengsel late men daarna liefst enkele dagen staan om het volumineuze en gele-achtige ferrozout gedeeltelijk te doen oxydeeren tot ferri, dat iets minder onaangenaam te verwerken is. De ontstane ioodkali-oplossing wordt door afhevelen

en decanteeren zoo goed mogelijk gescheiden van het neerslag; afzuigen op een Büchner-trechter gaat slechts langzaam.

Opnieuw wordt uitgedampt tot dicht bij het verzadigingspunt en door de heete oplossing zwavelwaterstof geleid ter verwijdering van zware metalen, die steeds aanwezig blijken te zijn, en ter ontleding van eventueel gevormd iodaat. Opgelost sulfide wordt geoxydeerd tot sulfaat met een kleine hoeveelheid iood-iodkali-oplossing en het sulfaat ten slotte neergeslagen met eene bariumiodide-oplossing, ex tempore bereid door in een mengsel van water, iodium en bariumhydroxyde, zwavelwaterstof te leiden totdat het iodium nagenoeg gereduceerd is, waarna de zwavel wordt afgefiltreerd.

Het eerst verkregen ruwe ioodkali wordt omgekristalliseerd; de toenemende concentratie van kaliumcarbonaat wordt naar behoefte verkleind met behulp van ioodwaterstof, eveneens ex tempore te bereiden uit iodium met behulp van zwavelwaterstof. Bruinkleuring van de moederloog kan worden weggenomen met behulp van filtratie over noriet of door toevoeging van een zeer geringe hoeveelheid kaliummetabisulfiet.

Het omgekristalleerde product voldoet aan alle zuiverheidsreacties der Ph. Ned. Ed. V; leveren de latere moederlooogen door hunne geringe hoeveelheid geen goed kristalliseerend zout meer, dan kan men de rest eenvoudig weer neerslaan met koper en bisulfiet, zoodat geen iodium verloren gaat.

Voor een toevallig verwerkte hoeveelheid droog cupro-iodide van 7.4 kg werd gebruikt ruim 1 kg ferrum pulveratum en ruim 2½ kg kaliumcarbonaat, ter waarde van ongeveer f 3.50, waarbij opgeteld dient te worden de waarde van het gas, verbruikt bij het uitdampen en omkristalliseeren. De opbrengst bedroeg 5.250 kg zuiver zout, ter waarde van ongeveer f 110.—, het onzuivere restant wordt de volgende keer bewerkt.

Enschede, Laboratorium van den Keuringsdienst van waren, Februari 1931.

BOEKAANKONDIGINGEN.

541.653(022)

Optical Rotatory Power. A general discussion, held by the Faraday Society, April 1930, London; 196 pp.; 16 × 25 cm, 10 s. 6d.

Dit is de tweede in de reeks Faraday-discussies, die aan de optische activiteit werd gewijd. In een inleidende voordracht zet T. M. Lowry uiteen, hoe sedert de vorige discussie over dit onderwerp (1914) het inzicht gewijzigd en verdiept is. Na de lezing van den rijkdom aan veelomvattende en vaak zeer gecomprimeerde referaten komt men tot volledige instemming met zijn conclusie, waarin hij een grooten vooruitgang vaststelt, "since it is clear, that a further step has been taken along the path which may ultimately lead to a solution of the problem of predicting optical rotatory powers".

In Part I "The physical basis of O. R. P." komen op verrassende wijze de mogelijkheden van atoomfysische beschouwingen op dit gebied tot uiting. W. Kuhn gelukt het bijv. om met behulp van een zeer eenvoudig model van het optisch actieve molecuul (gekoppelde vibratoren) de eigenaardigheden van de dispersie der draaiing van eenige stoffen op bevredigende wijze op te helderen. Oudere regels ter voorspelling van het draaiingsvermogen

van een stof van gegeven constitutie, als die van Van't Hoff (optische superpositie) en van Guye (invloed van de massa der atoomgroepen) komen in een geheel nieuw licht te staan door het resultaat van de Mallemann, waarbij voor het tot stand komen der draaiing de *refractie* der aan het asymmetrische C-atoom gebonden groepen de hoofdfactor wordt. Merkwaardig is een bijdrage van M. Betti, die uit experimenteel werk besluit tot het bestaan van een eenduidig verband tusschen draaiingsvermogen en moleculair elektrisch moment. Van de verdere referaten in dit deel moge met de titels worden volstaan: Temple, The wave-mechanics of optical rotation; Ewald, Some remarks on the general physical aspects of optical activity; Wolf, The principle of free rotation in optically active molecules; Rule, The influence of polar substituents on the O. R. P. of organic compounds; Singh en Badhuri, The dependance of O. R. P. on chemical constitution.

Part II "Apparatus and Methods": Descamps, Methods for measuring O. R. P. in the ultra-violet region of the spectrum; Lowry en Owen, Note on the calculation of dispersion-equations.

Part III "Rotatory Power of Solutions" bevat een referaat van Cotton over diens pogingen om door middel van circulair gepolariseerd licht tot een werkelijke optisch actieve synthese te komen. Door Kuhn is intusschen deze synthese onder gunstigere voorwaarden, dan die waarover Cotton beschikte, ten uitvoer gebracht.

Aan de draaiing van wijnsteenzuur en derivaten zijn drie referaten gewijd (Austin, Bruhat, Darmon). Verder: Liquier-Milward, Polarimetry as a means of investigating solutions of strong electrolytes; Lucas, Origin of the variations in the O. R. P. of a compound; Owen, Effect of concentration on O. R. P. of camphor in ethyl alcohol.

In Part IV "The chemical aspects of O. R. P." behandelt Mills de in de laatste jaren ontdekte gevallen van moleculaire dissymmetrie, o. a. die, welke in sterische hindering hun oorzaak vinden. De ontwikkeling op het gebied der Walden-omkeering wordt door Kenyon en Phillips besproken. Tenslotte artikelen van Kenyon over optische activiteit in homologe reeksen en van Read over optische superpositie.

L. W. J. Holleman.

* * *

667.60014(022)

Henry A. Gardner, Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors, 5th Edition, October 1930. Distributed by the Institute of Paint and Varnish Research, 2201 New-York Ave, Northwest, Washington, D. C. 952 pp., 16 × 24 cm.

Dit werk is hier te lande reeds lang bekend in de verf-, lak- en vernisindustrie. Men is in Amerika op dit gebied ver gevorderd en dit boek is er het bewijs van. Het fysisch onderzoek neemt een uiterst belangrijke plaats in, zooals bij de bepaling van kleurtint en dekkend vermogen, viscositeit en oppervlaktespanning. Aan dit onderzoek is een groot gedeelte (meer dan de helft) van het boek gewijd. Het is ref. hierbij opgevallen, welk een groote zorg besteed wordt aan zorgvuldig onderzoek van geverfde oppervlakken ten opzichte van sterke belichting, de verschijnselen van afbladderen en allerlei soortgelijke eigenschappen.

Het chemisch onderzoek, zoowel van de drogende oliën, b.v. lijnolie, terpentijn en andere vluchtige verdunningsmiddelen, diverse verfstoffen en lakproducten is volledig.

Ook in dezen druk zijn normalisatievoorschriften opgenomen. In de „addenda” is onder meer de Kaufmannsche rhodaangetallenmethode en de toepassing hiervan bij olieonderzoek vermeld.

Voor de betreffende industrieën is het boek onmisbaar.

H. I. Waterman.

* * *

547.269:66.074.37(022)

J. C. Holtz, The Origin and Decomposition of Organic Sulfur Compounds under Gas Making Conditions with Particular Reference to the Role of the Carbonsulfur Complex. Dissertation, The Johns Hopkins University, Baltimore 1930, 83 pp., 15 × 23 cm.

De titel van dit proefschrift geeft goed den inhoud weer. De omstandigheden van de vorming van CS₂ worden uitvoerig nagegaan. Naast eigen onderzoek wordt ook de literatuur besproken, waaronder Wibaut's onderzoekingen over de verbindingen tusschen zwavel en koolstof en de inwerking van waterstof op deze verbindingen.

De reacties $2 \text{COS} = \text{CO}_2 + \text{CS}_2$; $\text{CS}_2 + 2 \text{H}_2 = 2 \text{H}_2\text{S} + \text{C}$; $\text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ worden behandeld.

Er worden eenige thermodynamische gegevens betreffende de vorming van CS₂ uit de elementen verstrekt. Het boekje heeft voornamelijk waarde voor hen, die zich op het gebied der zwavelomzetting bij steenkolen en petroleumverwerking willen oriënteren.

H. I. Waterman.

* * *

661.713.216.01(022)

Chemistry of the Sulphite Process by R. N. Miller and W. H. Swanson, Lockwood Trade Journal Company, New-York, 1928, 166 pp., 15 × 23 cm, \$ 3.00.

De door Miller, Swanson en eenige medewerkers verrichte onderzoekingen over het nog steeds niet opgehelderde chemisme van de sulfietcellulosefabricatie zijn uitgevoerd in het U. S. Forest Products Laboratory. De resultaten zijn reeds in tijdschriftartikelen gepubliceerd en zonder wijzigingen als afzonderlijke hoofdstukken in één bundel verenigd.

De overzichtelijkheid van het geheel heeft hierdoor eenigszins geleden, daar een aanvankelijk geopperd idee later gewijzigd of teruggenomen moest worden. Een resumeerend hoofdstuk als besluit had dit bezwaar grotendeels wel kunnen nemen.

Toch zal het boek door ieder, die zich voor het sulfiet-kookproces interesseert, met genoegen gelezen worden. De onderzoekingen zijn systematisch uitgevoerd en hebben het omvangrijke feitenmateriaal op dit gebied nog aanmerkelijk verrijkt.

Voortbouwende op het werk van Miller c.s. heeft Cable een onderzoek in den vorm van een dissertatie: „Sulphite Pulp from Spruce” aan het werkje toegevoegd.

A. A. Bos.

* * *

66048:536:423(022)

Verdampfen, Kondensieren und Kühlen von E. Hausbrand, 7. Aufl., unter besonderer Berücksichtigung der Verdampfanlagen, vollständig neu bearbeitet von Dipl.-Ing. M. Hirsch, 359 pp., 16 × 24 cm, 218 Textabbild. Berlin, Julius Springer, 1931, geb. RM. 29.—.

De schrijver heeft zich speciaal geïnteresseerd voor verdampingsinstallaties en heeft de verdamping, zooals die optreedt bij drooginstallaties en bij stoombedrijven buiten beschouwing gelaten. In het theoretische gedeelte (258 blz.) van het boek is in de invoering van de hoeveelheid oplosmiddel op de gewichtseenheid opgeloste stof, als kenmerk eener oplossing, van betekenis om de verandering der warmte-eigenschappen grafisch weer te geven. De schrijver past dergelijke grafische voorstellingen herhaaldelijk met succes toe, om allerlei vraagstukken op het gebied der verdamping op te lossen.

Het practische gedeelte (± 100 blz.) loopt eenigszins achter de practijk aan en dat kan ook moeilijk anders.

Toch is mijn indruk van het boek, dat allen, die iets met de verdamping te maken hebben, er veel uit kunnen halen.

H. Couvert.

* * *

77.01(08)

Abridged Scientific Publications from the Kodak Research Laboratories; Volume XIII, 1929. Published by the Eastman Kodak Company, Rochester, New-York, U. S. A., 1930, 271 en VII pp., 17 × 24 cm.

De uitgave over 1929 bevat weer een groot aantal in dat jaar verschenen publicaties over velerlei, zoowel theoretische als praktische onderwerpen; niet alleen op fotografisch, maar ook op ander gebied. Vergeleken met het deel van het voorafgaande jaar is er niet veel verschil in uitvoering. Een uitgebreide inhoudsopgaf besluit het werk.

H. J. van Opstall.

* * *

544:669.1 + 669.018.24(022)

Rapid Methods for the Chemical Analysis of Special Steels, Steel-making Alloys, Their Ores, Graphites, and Bearing Metals by C. M. Johnson, Ph. B., Ph. M., 4th. ed. with 18 new appendices. London, Chapman and Hall Ltd., 25/-, 729 pp.

Daar voor het opnemen der nieuwere methoden de derde druk geheel omgewerkt had moeten worden, heeft de schrijver 18 aanhangsels aan het boek toegevoegd. Het biedt een schat van gegevens aan den analyticus, zoowel voor algemeene als voor speciale gevallen. De schr., iemand met een groote praktische ervaring, zet op heldere wijze analyse-methoden uiteen voor alle begeleiders van ijzer in speciaalstalen, in alle mogelijke combinaties, o. a.: Va, Cr, Ti, Wo, Mo, Sn, As, Bi, Al, Zr, Cu, Ni, P, Mn, Si, Ur, Co, S, N, C, grafiët.

Bij de S-bepaling in Mo-Cr-stalen geeft schrijver aan, dat bij de gewone oplosmethoden meer dan de helft van de zwavel in het onoplosbare residu achter kan blijven, wat volkomen klopt met de ervaring van recensent. Ook slakanalyses worden behandeld, alsmede onderzoek van hulpstoffen als olie, zand, kalksteen, grafiët, magnesia enz., terwijl ook een kort hoofdstuk gewijd is aan de micrographie.

Volgens den schr. geeft de C-bepaling door oplossing in kalium-koperchloride geen betrouwbare waarden, indien het percentage legeringen meer dan 2 bedraagt, daar de carbiedvlokken dan ontleed worden, en door vorming van C-H-verbindingen de bepalingen te laag uitvallen. Bij hoogerlegerde stalen beveelt hij de directe verbrandingsmethode aan, ondersteund door een oxydatiemiddel. Rec. geeft er de voorkeur aan in alle gevallen de directe verbranding toe te passen, ook al omdat deze veel minder tijdrovend is. Bovendien zijn weliswaar bij laag-gelegerde stalen de carbiedvlokken bestendiger, maar is de kans op een geringe ontleding toch geenszins uitgesloten.

J. Spuyman.

* * *

665.5003(022)

James H. Westcott, Oil, its Conservation and Waste, 4th. edition; Beacon Publishing Company, New-York U. S. A. 1930; 273 pp., 16 × 23 cm.

Dit boek behandelt de technisch-economische zijde van het petroleumbedrijf en wel speciaal met het oog op de Amerikaansche toestanden, wat niet wegneemt, dat van het besprokene veel ook op andere landen van toepassing mag heeten. Het doel van schrijver is, deze tak van industrie — the least understood and most unpopular of all the industries — meer algemeene bekendheid te geven, aangezien de Amerikaan, meer dan aan eenige andere industrie, daaraan zijn welvaart te danken heeft. Dit in aanmerking genomen, mag met het oog op de toekomst in verband met de beperkte ruw-

olievoorraad, der aarde, niet roekeloos met de materialen worden omgesprongen, doch zal men moeten trachten, overal waar zulks eenigszins mogelijk is, verlies en onnoodige verspilling te voorkomen.

De auteur bespreekt, beginnend met het in exploitatie nemender oliehoudende gronden, de verschillende technische handelingen, die tot de eindproducten voeren, wijzend op de daarbij zich voordoende moeilijkheden en hoe aan deze onder de tegenwoordige omstandigheden het hoofd kan worden geboden, onder waarborging van een zoo hoog mogelijk rendement aan kostbaar materiaal. Ook aan onmiddellijk hiermede in verband staande vraagstukken als zaakkundige wetgeving, bedrijfsleiding, voorlichting, veiligheidsvoorziening wordt aandacht besteed. Gebruik makend van een uitgebreid cijfermateriaal, wordt bewezen, hoe aldus onder een wijs beheer een besparing van miljoenen dollars, in plaats van een even groote materiaalverspilling, kan plaats vinden.

Het gebruik van grafieken en hier en daar een kortere, kernachtiger zegswijze zou o. i. het geheel aan duidelijkheid doen winnen; bij de behandeling der crackingsprocessen zou door het aanbrengen van schematische teekeningen en het weglaten van nu licht verwarring stichtende tekstgedeelten een verbetering verkregen worden.

Overigens een boek, dat, waar voor de lezing goed bijzondere technische of chemische kennis vereischt wordt, aan een ieder, die belang stelt in de technisch-economische ontwikkeling van het petroleumbedrijf, met warmte kan worden aanbevolen.

J. van Loon.

* * *

677 + 667.0(058)

Jahrbuch 1930 für Spinnerei, Weberei und Textilchemie, 18. Jahrgang, herausgeg. von Direktor Dr. K. Schams. Band III, Textilchemie und textile Mikroskopie. Verlag F. O. Müller, Altenburg (Thür.), XVI + 296 pp., 150 afb., 11 × 17 cm, RM. 6.—.

Het Jahrbuch für S., W. und T. is in drieën geknipt en als afzonderlijke Band III is de Textilchemie verschenen. Dit boek is blijkbaar bedoeld voor den chemisch niet onderlegden textiel-praktikus, zoodat een hoofdstuk over chemische Grundbegriffe vooraf gaat. Achtereenvolgens komen dan de verschillende „chemische“ gedeelten der textielverwerking aan de beurt: onderscheiding van vezelstoffen, merceriseeren, kotoniseeren, karboniseeren, enkelleeren, bleeken, verven (uitvoerig), drukken en appreteeren. Bij dit alles is zorgvuldig getracht chemische beschouwingen geheel te vermijden en de nadruk valt op den technischen kant der zaak. Het hoofdstuk over textiele mikroskopie geeft minder fraaie mikroteekeningen van vezels. Het boek is geheel geschreven voor een Duitschen lezerskring; ook de literatuurlijsten zijn uitsluitend Duitsch georiënteerd.

Aan meesters in ververijen enz. zal deze Textilchemie zeker een aardig overzicht van hun terrein geven.

H. L. Bredée.

* * *

663.1.0014(022)

Prof. Dr. Paul Lindner, Mikroskopische und biologische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, 6. neubearb. Aufl., Berlin, Paul Parey, 1930, 683 pp., 16 × 24 cm, 324 afb., geb. RM. 44.

Sedert den vorigen druk van dit werk zijn meer dan 20 jaar verlopen en er is in dien tijd veel gebeurd, zoowel in het leven der gistingswetenschap als in dat van den schrijver. Van dit laatste krijgt men een getrouwe afspiegeling in de lange voorrede, die hij aan dezen nieuwen druk heeft toegevoegd, en waarin vooral zijn inzichten in het alcoholvraagstuk en de beteekenis der natuurlijke gistingen breedvoerig besproken worden. Weet men verder, dat Lindner de beide deelen van de „Atlas der mikroskopischen Grundlagen der Gärungs-

kunde" aan de uitgave van dit boek heeft laten voorafgaan, en dat hij zich sedert dien teruggetrokken heeft als leider der biologische afdeling van het Institut für Gärungsgewerbe te Berlijn, dan valt het niet moeilijk te concluderen, dat men in den nu verschenen zesden druk het sluitstuk te zien heeft van zijn bijna 45-jarigen arbeid als natuurwetenschappelijke onderzoeker, een soort van wetenschappelijk credo, dat men met aandacht doorleest.

Uit diezelfde oorzaak is het misschien te verklaren, dat deze nieuwe druk belangrijk uitgebreid is, bij den vorigen vergeleken, maar dat hij niet overal vrij te pleiten is van een zekere overlading, zoodat men den indruk krijgt, dat de praktijkman, voor wien dit boek toch in de eerste plaats bedoeld is, hier en daar wel eens moeite zal hebben, uit de overgrootte hoeveelheid materiaal goed wijs te worden. Intusschen vindt de technische bioloog, de chemicus, en de vertegenwoordiger der overige groepen, tot wie zich dit boek richt, een grooten rijkdom van feitenmateriaal, technische bijzonderheden, teekeningen, waarvan zij zeer veel nut kunnen hebben. Zij zullen daarbij schr.'s heldhaftigen strijd om den alcohol de hem toekomende waardeering te verschaffen als in de geheele natuur gebruikte grondstof der assimilatie, het tribuut hunner gepaste bewondering zeker niet onthouden.

Er valt niet aan te twijfelen, dat „de nieuwe Lindner” zijn weg wel vinden zal.

Jan Smit.

* *

623.459:66(022)

H. Stoltzenberg, Anleitung zur Herstellung von Ultra-Giften (chemische Kampfstoffe); Hamburg, 1930, 71 pp., 34 fig., 24 × 16 cm, RM. 20.—.

Na de reeds vroeger verschenen 4 deeltjes over „Die Ultragifte” is thans door de chemische fabriek Stoltzenberg dit preparatenboekje uitgegeven. Helaas is het geen aanwinst te noemen. Verschillende voorschriften zijn waarschijnlijk zonder nadere controle uit de niet geheel betrouwbare oorlogslitteratuur overgenomen, waardoor ze soms onnauwkeurig, onvolledig en enkele verouderd zijn.

Zoo wordt bv. voor de bereiding van broomaceton nog de belichting met een elektrische lamp voorgeschreven, hetgeen totaal overbodig is. De bereiding van aethyldichloorarsine is onvolledig beschreven; ook de opbrengst bij de beschreven werkwijze is sterk geflatteerd. Voor de bereiding van kleine hoeveelheden in het laboratorium bestaan betere en minder tijdroovende voorschriften, waarbij het gebruik van aethyljodide of aethylbromide, in plaats van het veel lager kokende aethylchloride, aan te bevelen is¹⁾.

De bereiding van chlooracetophenon is gedeeltelijk verouderd. De bereiding van fosgeen uit koolmonoxyde en chloor is voor kleine hoeveelheden overbodig naast de veel eenvoudiger uit te voeren bereiding uit tetra-chloorkoolstof. Als voorschriftenboek, ook voor niet-scheikundigen, zooals dit boekje schijnt bedoeld te zijn, is het een mislukking.

Wel geeft het een goed overzicht van de verschillende, gedurende den wereldoorlog gebruikte strijd-gassen en van de manier, waarop de technische bereidingen in 't klein na te bootsen zijn.

A. P. J. Hoogeveen.

* *

623.459(022)

M. Stoltzenberg—Bergius; Was jeder vom Gaskampf und den chemischen Kampfstoffen wissen sollte; Hamburg, 1930, 30 pp., 23 × 15 cm, RM. 1.—.

Dit boekje bevat een kort overzicht van de verschillende strijdgassen, welke onderverdeeld worden in traan-verwekkende, verstikkende, blaartrekkende en niesverwekkende gassen. Het is bedoeld als verklaring bij het

¹⁾ Zie Valeur & Delaby, Bull. soc. chim. [4], 27, 366 (1920); Mac Kenzie & Wood, J. Chem. Soc. 117, 407 (1920).

gebruik van een door de chemische fabriek Stoltzenberg in den handel gebrachte instructiedoos, welke twaalf verschillende strijdgassen bevat. Voor hen, die in het geheel niet op de hoogte zijn van deze stoffen, bevat het wel enkele wetenswaardige bijzonderheden. De opgegeven fysische grootheden zijn echter over het algemeen niet betrouwbaar; bv. smeltpunt mosterdgas -13° , moet zijn $+14^{\circ}$; dampdruk van xyllylbromide bij 20° 2500 mm kwik (?), enz. enz.

In combinatie met de instructiedoos zal het boekje, voor leeken zeker een handige leidraad blijken, om een indruk te krijgen over de voornaamste strijdgassen.

A. P. J. Hoogeveen.

* *

612.015.31:543(022)

Kontrolle des Mineralstoffwechsels, von Ragnar Berg, S. Hürzel, Leipzig, 1930, 88 pp., 15 × 22 cm, gekart. RM. 5.—.

Vele artsen zijn niet voldoende op de hoogte met de scheikunde, om de bij de mineraalstofwisseling optredende problemen te herkennen; ook in de beste physiologische handboeken wordt het scheikundige gedeelte vaak onvolledig of foutief behandeld.

Daar verschillende uitgevers correcties van deze fouten niet wilden publiceren, heeft de schrijver, specialist op het gebied der voedingsleer, in deze goed verzorgde brochure de door hem verkregen resultaten, van scheikundig standpunt bezien, beschreven, o.a. de rol van fosfaten, vleesch en groente bij de stofwisseling, waarbij in het bijzonder gewezen wordt op de gecompliceerde titrimetrische fosfaatbepalingen in urine.

C. Landweer.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring te Buitenzorg. Op 9 Februari hield Dr. R. C. Riebl een voordracht over: „Een moderne opvatting van het vulkanisatieprobleem”. Hierna volgde een geanimeerde discussie. In de huishoudelijke vergadering werd tot lid geïnstalleerd Dr. L. Kuilman, waarna het ontwerp van de regeling: Ned. Chem. Ver. de Groep Nederlandsch-Indië, ingediend door de voorbereidende Commissie, werd besproken.

Het adres van het Secretariaat is: Pledang 12, Buitenzorg.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, mejufvrouw R. Kroon.

* *

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde (hoofdvak chemie) de heer J. A. Bottema; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heer B. Drenth; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer W. J. de Jager.

* *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde (hoofdvak chemie) de heeren N. A. Brunt en F. L. W. van Roosmalen; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heeren H. Jakobs en E. C. H. Palm; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer C. W. Verbaarsschoth.

* *

Verleden week heeft Ir. H. F. Bruijgom, bedrijfsingenieur-conservator van het Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Technische Hoogeschool, den dag herdacht, waarop hij vóór 25 jaren aan die hogeschool werd verbonden.

* *

Voor de Philosophische Faculteit der Leidsche Studenten heeft Prof. Dr. P. Debije (Leipzig) op 13 Maart gesproken over „Dissociatie in oplossingen van electrolyten, in verband met Raman-effect, Wien-effect en dispersie van geleidingsvermogen”.

* *

Voor de Natuur-Philosophische Faculteit der Amsterdamsche Studenten heeft op 11 Maart Prof. Dr. P. Debye gesproken over: „Directe metingen van atoomafstanden in vrije moleculen“.

Philosophische Faculteit der Leidsche Studenten. Op Maandag 16 Maart a.s., te 20 uur, zal Prof. Dr. K. L. Noack (Halle a. S.) in de collegezaal van het Botanisch Laboratorium, Nonnensteeg, Leiden, spreken over „Untersuchungen über Protochlorophyll und Chlorophyll“.

Prof. Dr. K. L. Noack spreekt op Dinsdag 17 Maart te Utrecht voor de Philosophische Faculteit der Utrechtsche Studenten en de Utrechtsche Biologen-Vereeniging over protochlorophyll en chlorophyll.

Prof. Dr. H. Siedentopf uit Jena heeft te Heerlen, Middel-harnis, Zutphen (voor het genootschap Physica) en Utrecht (Unitas studiosorum Rheno-trajectina) gesproken over ultra-mikroskopie en mikroskopisch en ultramikroskopisch opgenomen films vertoond.

Op 1 Februari 1931 bedroeg het aantal ingeschrevenen aan de Technische Hoogeschool te Delft 1730 (vorig jaar 1545), waarvan voor scheikundig ingenieur 379 (v. j. 334). Van dezen waren voor de eerste maal ingeschreven 437 (v. j. 382), waarvan voor scheikundig ingenieur 99 (v. j. 90).

Reports of the Progress of Applied Chemistry. Deel XV, betrekking hebbende op het jaar 1930, is juist verschenen, d.i. zes weken vroeger dan deel XIV verleden jaar verscheen.

Voor prijsopgaaf enz. wende men zich tot den Editor, Society of Chemical Industry, Central House, 46 en 47 Finsbury Square, London E. C. 2.

23ste Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres. Dit congres zal op 7, 8 en 9 April te Delft worden gehouden.

Men wordt lid van het congres door — onder vermelding van naam, kwaliteit en woonplaats — de contributie op de postrekening der Vereeniging „Het Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres“ te storten of te doen overschrijven (36711 Amsterdam). Geschiedt dit uiterlijk 17 Maart, dan worden congreskaart en programma toegezonden.

Wie zich na 17 Maart voor het lidmaatschap opgeeft, ontvangt congreskaart en programma aan het congresbureau te Delft. Daar worden ook tijdens het congres nieuwe leden aangenomen tegen storting der contributie.

Gewone leden betalen tot wederopzeggens en gedurende ten minste twee achtereenvolgende jaren drie gulden per jaar; zij ontvangen een exemplaar der Handelingen. Tegen storting van vier gulden kunnen ook belangstellenden alle vergaderingen van dit congres als tijdelijk lid bijwonen; desgewenscht kan men dan tegen betaling van nog vier gulden een exemplaar der Handelingen ontvangen.

De openingsrede van den voorzitter, Prof. Dr. G. van Iterson Jr., is getiteld: Links en rechts in de levende natuur. In de eerste algemeene vergadering zal bovendien Dr. Balth. van der Pol (Eindhoven) spreken over: De ontwikkeling van de radio-telefonie in de laatste jaren. In de onderafdeeling voor scheikunde (9 April), voorzitter Prof. Dr. J. Böeseken, worden de volgende mededeelingen gedaan:

Prof. Dr. P. E. Verkade (Rotterdam). Nieuwe onderzoekingen over oscillatieverschijnselen in homologe reeksen.

Dr. A. van Rossem (Delft). De vulcanisatie van rubber met benzolperoxyde.

Dr. H. J. Prins (Hilversum). De invloed van reduceerende verbindingen op het oplossen van metalen en het corrosieprobleem.

Dr. W. D. Helderma (IJmuiden). Het chemische van het sulfiet-cellose-proces.

Dr. J. van Alphen (Voorschoten). De additieproducten bij indirecte substitutie.

Dr. A. Th. Küchlin (den Haag). Een nieuwe theorie van cel-oxydatie.

Ir. N. Vermaas (Schiedam). Nieuwe onderzoekingen betreffende evenwichten in waterige oplossingen van organische boorzuurverbindingen.

Voor verdere inlichtingen over de andere secties, tweede algemeene vergadering, bezoeken, maaltijd, tooneelvoorstelling, enz. raadplege men het programma. Correspondentie te richten tot den 1sten algemeenen secretaris, Dr. D. Coeling, Bussum, Regentesselaan 2.

Formaat. Op verzoek zullen in het vervolg zooveel mogelijk de afmetingen der besproken boeken in de recensies worden vermeld. Men wordt dringend verzocht in de nog in te zenden hesprekingen deze afmetingen op te nemen of haar in de drukproeven in te voegen.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN. *)

Uhlands Ingenieur-Kalender 57. Jahrg. 1931, Leipzig, A. Kröner, 1319 blz., ongev. 1000 afb.

Kalender für Destillateure, Likörfabrikanten und verwandte Branchen, 13. Jahrg. 1931, Leipzig, Oskar Born, 338 blz.

K. Klinke, Der Mineralstoffwechsel, Physiologie und Pathologie, Leipzig, Wien, F. Deuticke, 1931, 298 blz., 14 afb., 30 tabellen. Statistische Zusammenstellungen über Aluminium, Blei, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Silber, Zink und Zinn, 31. Jahrg. 1913, 1920—1929, Frankfurt a. M., Metallgesellschaft A. G., 1930, 91 blz.

E. Winter, Die Reinigung städtischer Abwässer mittels Schlamm-belebung, München, R. Oldenbourg, 1931, 15 afb.

E. Becker, Die Formpraxis in des Metallgiesserei, Halle, W. Knapp, 1931, 114 blz.

A. Eichinger, Die Einschränkung des Roggenbaues unter besonderer Berücksichtigung der Kalkfrage und Fruchtfolge, Berlin, Kalkverlag G. m. b. H., 1931.

W. Spoon, Proeven over de verscheping van enkele oliehoudende tropische grondstoffen in geperste balen, Amsterdam, Kol. Instituut.

Nickelberichte No. 2, Frankfurt a. M., Nickel-Inform. Büro.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

M. te S. Inzake het lidmaatschap van de Amer. Chem. Society kunt U inlichtingen verkrijgen bij Dr. Charles L. Parsons, Secretary, Mills Building, Washington D. C., U. S. A.

Achterstallige recensies. Hun, die nog niet de bespreking inzonden van een in 1930 ontvangen boek, zullen tot den datum van inzending niet in aanmerking kunnen komen voor de toekenning van nieuwe recensie-exemplaren.

Ledenlijst.

De ledenlijst wordt binnenkort afgedrukt. Men wordt daarom dringend verzocht zoo spoedig mogelijk alle veranderingen van adres, titel, betrekking, enz., die men niet heeft aangetroffen onder „Mededeelingen van het Algemeen Bestuur“, te zenden aan het Redactie-bureau, Zoeterwoudsche Singel 15, Leiden. Ook alle verder gewenschte toevoegingen zende men daarheen. Wie dus niet zeker is, dat de gegevens in zake zijn naam, titel, ambt of betrekking, adres, telefoon, post-rekening, enz. alle aanwezig zijn op genoemd bureau, zende daarheen een duidelijk leesbare opgaaft.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming aangeboden:

Chem. Weekblad 1922 (in afl., compl.); 1923 (in afl., ontrbr. No. 35 en de inhoudsopgaaft); 1924 (in afl., ontrbr. de inhouds-opgaaft).

The Industrial Chemist, jaarg. 1927 (Juli—Dec.), 1928, 1929 en 1930 compleet in afl.

Ter overneming gevraagd:

Collegium, Organ des I. V. L. I. C. 1921—1930.

J. Amer. Leather Chemists Assoc. 1921—1930.

Chemical Abstracts Vol. 1 t/m. 6.

Geiger und Scheel, Handb. d. Physik 22 (1926); Elektronen Atome und Moleküle.

*) Aanvragen te richten tot de Redactie.