

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 15, telefoon 648
(part. adres: Hooge Rijndijk 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. — Nederl. Vereeniging „Studiefonds Pasteur”. — Ir. A. Th. Küchlin Jr., Nieuwe theorie over celyoxydatie. — J. H. van der Meulen, Permanganometrische onderzoekingen, I. — Dr. Max Speter, Weigel-, Lavoisier-, Gadolin-, Liebig'scher Gegenstromprinzips-Kühlapparat redivivus. — Boek-aankondigingen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Nieuwe boeken. — Overzichten en beschouwingen, IV. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Te Rotterdam is overleden Ir. A. P. van der Kolf, lid der Nederl. Chem. Vereeniging.

Aangenomen als lid:

Drs. H. E. Steutel, Amsterdam Z., F. van Mierisstraat 48boven, ass. chem. lab. Univ. van Amsterdam.

Aangenomen als buitengewone leden:

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

D. Oosterhof, stud. scheik. ing., 's-Gravenhage, Laan van Meerdervoort 684, tel. 339150.

P. L. Stedehouder, chem. cand., Groningen, Westerhavenstraat 4.

Adresveranderingen:

Dr. A. Verwey, 's-Gravenhage, Emmapark 6.

Drs. J. J. Diekmann, Winschoten, Garst 6, bedrijfsleider N. V. Chem. Fabriek „Gembo”.

Ir. H. Zijlstra, Haarlem, Bloemveldslaan 1, leeraar.

W. P. M. Matla, chem. cand., 's-Gravenhage, Weimarstraat 62a.

Aangenomen als donateur:

Joh. Enschedé en Zonen, Haarlem, Boek-, Plaat- en Offsetdrukkerij, Rotogravure-Inrichting Haarlem;

voorgesteld door Ir. J. Straub en Ir. L. N. M. de Weerd.

* *

Men zal ondergeteekende zeer verplichten, indien men nog niet de contributie over het jaar 1931 overgemaakt heeft, deze alsnog te storten op postgiro 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Rotterdam. (Het lidmaatschap alleen bedraagt f 15.—; indien men ook het Recueil ontvangt f 21.—).

* *

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Gevraagde betrekkingen:

91. *Scheikundig ingenieur*, met langdurige laboratorium- en fabriekspraktijk, sinds eenige jaren directeur; wenscht van werkring te veranderen; financiële deelneming niet uitgesloten.

92. *Dr. ing.* (Delft) met langdurige fabriekspraktijk stelt zich beschikbaar voor het geven van adviezen en het verrichten van researchwerk.

93. *Scheik. ing.*, diploma Delft, oud 24 jaar, met eenige praktijk, zoekt werkring in binnen- of buitenland. Prima referenties.

94. *Dr. scheikunde* (organicus), 39 jaar, met 10-jarige praktijk als leider van een fabriekslaboratorium, wenscht van werkring te veranderen.

98. *Bedrijfsingenieur*, technoloog (diploma Delft), leidende functies bekleed hebbende in 8-jarige gevarieerde praktijk, wenscht van werkring te veranderen.

99. *Scheik. ing.*, 36 jaar, met ruime ervaring als leider fabriekslaboratorium en langdurige fabriekspraktijk, wenscht van werkring te veranderen.

100. *Scheik. ing.*, diploma Delft 1930, zoekt betrekking.

101. *Dr. Ir.*, (Delft, vrouwelijk), zoekt plaatsing. Praktijk: metaal, waschmiddelen, oliën en vetten, water, enz.

102. *Scheik. ing.*, dipl. Delft 1923, oud 29 jaar, praktijk: fabricage van gas, suiker, nicotine (en andere plantenziektenbestrijdingsmiddelen), zoekt verandering van werkring.

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

Dr. S. S. COHEN,
waarn. secretaris-penningm.,
Graaf Florisstraat 36, Rotterdam.

Nederl. Vereeniging „Studiefonds Pasteur”.

Bovengenoemde Vereeniging stelt voor den cursus 1931—1932 opnieuw beschikbaar twee studiebeurzen, elk groot maximaal f 2000 voor hen, die hun studie hebben voltooid aan een der Nederl. Universiteiten of Hoogescholen en deze wenschen voort te zetten door het bestudeeren van een algemeen microbiologisch, microbiologisch-ziektekundig of biologisch-chemisch onderwerp in een der laboratoria van het Instituut Pasteur. De boursiers zullen gelegenheid hebben deel te nemen aan den bekenden biologischen cursus, die telken jare in begin Januari een aanvang neemt. Eigen financiële draagkracht van de sollicitanten kan wel invloed hebben op de grootte van de beurs, echter niet op de keuze van de gegadigden.

Sollicitanten gelieven zich, eventueel onder inzending van aanbevelingen, schriftelijk aan te melden vóór 22 Juni e.k. bij den Voorzitter van de Commissie van Rapporteurs, Prof. Dr. H. J. Backer, Organ.-chem. Lab., Groningen.

Namens het Bestuur,
Prof. Dr. A. J. KLUYVER, voorz.
D. J. TIJSSSENS, waarn. secr.
(Hoflaan 20, Rotterdam).

Recueil trav. chim. Pays-Bas.

De inhoud van de *Juli-aflevering* is thans vastgesteld. De verder inkomende verhandelingen worden geplaatst in de aflevering van 15 October. Zooals men weet, verschijnen in Augustus en September geen afleveringen van het Recueil.

Chem. Weekblad.

Verhandelingen, die in den loop van Augustus inkomen, worden eerst begin September in behandeling genomen.

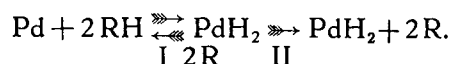
576.343 : 542.943
NIEUWE THEORIE OVER CELOXYDATIE *)

door

A. Th. KÜCHLIN Jr.

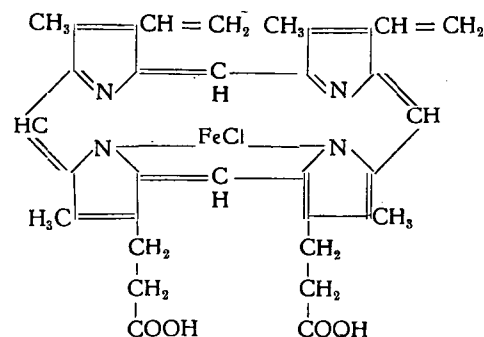
Men kan de onderzoekers over dit onderwerp verdeelen in twee tegenover elkaar staande groepen: nl. 1°. die onderzoekers, welke voorstanders zijn van de *peroxydetheorie*, 2°. die, voornamelijk Wieland en medewerkers, welke de *dehydroerings-theorie* aanhangen. Er zijn ook enkele onderzoekers, die het peroxydemechanisme accepteren zonder naar den aard van den katalysator om te zien, o.a. Willstätter. Ik wil in korte trekken beide standpunten schetsen. De peroxydetheorie (Manchot, Warburg), gaat uit van de volgende veronderstelling: De katalysator, welke de oxydatie bewerkstelligt, vormt met O_2 of H_2O_2 (welke stof intermediair in de cel kan ontstaan) een peroxyde, waarin de zuurstof zeer actief is en gemakkelijk verschillende organische verbindingen kan oxydeeren. Nu is uit de onderzoekingen van Warburg gebleken ¹⁾, dat de katalysatoren bij deze celoxydaties complexe verbindingen van zware metalen, voornamelijk Fe en Cu, zijn. Volgens Warburg ontstaat dan primair een peroxyde, bijv. van de Fe-verbinding, welke oxydeerend werkt. Dat vooral Fe-verbindingen peroxyden geven, is aangetoond door Manchot (1900), die het ontstaan kon bewijzen van een peroxyde Fe_2O_5 , door bijv. $FeSO_4$ aan H_2O_2 toe te druppelen. Deze proeven zijn later onafhankelijk van Manchot langs potentiometrischen weg bevestigd door Goard en Rideal. Deze theorie is bijv. in staat om de werking van vergiften voor de katalytische oxydatie als HCN en CO te verklaren.

De dehydroeringstheorie van Wieland is gebaseerd op de veronderstelling, dat de katalysator met de te oxydeeren stof (substraat) een additieverbinding aangaat, waarin de H-atomen geactiveerd zijn, zoodat het oxydant vervolgens werkt als H-acceptor of dehydrogenator. Wieland stelde deze theorie op naar aanleiding van zijn proeven over zuurstoffloze oxydatie van aethylalkohol, methylalkohol, phenolen, kresolen en aminen door Pd.:



Voegt men nu op het tijdstip, waarop het Pd verzadigd is met waterstof, dehydroeringsmidelen toe zooals O_2 , H_2O_2 , chinon en methyleenblauw, dan wordt de PdH_2 omgezet in Pd en kan de katalysator zijn functie opnieuw vervullen. In analogie hiermede neemt Wieland in de cellen drie enzymen aan: de *oxydase*, welke de getransporteerde zuurstof omzet in H_2O_2 , de *peroxydase*, welke de H-atomen van het substraat activeert en

tevens zorgt voor de O-overdracht op het substraat, 3°. de *katalase*, het enzyme, hetwelk zorgt, dat de overmaat H_2O_2 (hetwelk voor de cel giftig is) ontleed wordt in H_2O en O_2 . De werking van vergiften zooals HCN en CO berust volgens hem op een paralyse van de katalase, zoodat opeenhooping van H_2O_2 de cel doet sterven (mits de oxydase meer aanvoert dan door de peroxydase wordt opgebruikt). Over den aard van den katalysator, hier peroxydase, laat Wieland zich niet uit. Door de experimenten „in vitro” verricht met Pd als katalysator is echter mijns inziens in het geheel niet bewezen, dat ook de peroxydasewerking in de cellen een dehydroering is. Daar naar mijn weten nog nooit in de celvloeistoffen Pd is aangetoond, is de toepassing van de reactie in vitro, welke bovendien berust op de groote affiniteit van Pd tot H, niet onmiddellijk over te dragen op celprocessen. De dehydroering als mechanisme van celoxydaties is dus tot nog toe niet bewezen. Wel is bewezen dat, zooals Warburg in talloze voorbeelden heeft aangetoond, de katalytische zuurstofoverdracht veroorzaakt wordt door een complexe ijzerverbinding. Deze opvatting wordt ondersteund door de volgende, volgens mij verkeerd door Willstätter geïnterpreteerde, waarneming. Bij de zuivering van een peroxydase-paerparaat daalde het ijzergehalte van 1 % tot 0.064 %. De aktiviteit was toen maximaal en kon door verdere zuivering niet opgevoerd worden. Willstätter trekt hieruit de conclusie, dat het ijzergehalte van geen beteekenis is. Deze conclusie is natuurlijk niet juist, daar het ijzer niet verwijderd kon worden. Door zuivering van het paerparaat zijn stoffen verwijderd, welke ijzer in niet aktieven toestand gebonden hebben en wel met een hooger Fe-gehalte. Uit de onderzoekingen van Kuhn en Brann is duidelijk de enorme invloed gebleken, welke geringe, schijnbaar zonder beteekenis zijnde, configuratieve veranderingen hebben op de aktiviteit van enzymeachtige Fe-complexen t.o.v. de katalase (ontleding van H_2O_2 in water en zuurstof), de peroxydase (H_2O_2 -overdracht, O hiervan op substraat) en de oxydase. Kuhn en Brann onderzochten genoemde 3 functies in verband met de constitutie van het Fe-complex. Zij kozen het chloorhaemine (W. Küster, H. Fischer) en vonden een uitgesproken



katalase- en peroxydasewerking. Bij hydreeing met 2 H_2 van de vinylresten was de katalasewerking t. o. v. gelijk Fe-gehalte 10 maal zwakker. Bij verestering van de $COOH$ -groepen zijn beide werkingen opgeheven. Schijnbaar geringe veranderingen in de constitutie hebben enorme veranderingen in de aktiviteit tengevolge. Is echter het metaal in het geheel niet aanwezig, dan is de aktiviteit ook geheel ver-

*) Naar aanleiding van een mededeeling, gedaan op 9 April 1931 in de sectie voor scheikunde van het Nederl. Natuur- en Geneesk. Congres te Delft.

¹⁾ Z. physiol. Chem. 1914—1928.

dwenen. In verband met de onderzoeken van Warburg (vergiftwerking HCN; slechts sporen HCN noodig om uit cellen geïsoleerd peroxydase te blokkeren; HCN-hoeveelheid evenredig met Fe-gehalte) kan men dus met zekerheid zeggen: Voor de celoxydatie is ijzer of een ander zwaar metaal noodig, doch niet voldoende. De aktiviteit wordt uitgemaakt door de constitutie van het aan ijzer gebonden molecuul.

Bezwaren tegen de Warburgsche theorie: In zijn theorie ontkent Warburg (als antithese tegen Wieland) elke wisselwerking tusschen katalysator en te oxydeeren stof en legt geheel den nadruk op de vorming van een peroxyde, hetwelk oxydeerend werkt. Dit is in overeenstemming met mijn zienswijze, dat Wieland ongemotiveerd de proeven met Pd overdraagt op de processen in de cel, welke, zooals boven uiteengezet, afhankelijk zijn van geheel andere factoren. Dat deze wisselwerking tusschen katalysator en organisch molecuul bij geheel andere reacties, dus geen oxydaties, aanwezig is, is uit tal van voorbeelden bekend en zelfs in hoofdzaak regel. Daar Warburg echter geen voorbeeld bekend was, waarbij deze wisselwerking scherp en duidelijk gedemonstreerd kan worden (in systemen, welke groote overeenkomst hebben met die in de cel) houdt hij vast aan het peroxyde-mechanisme.

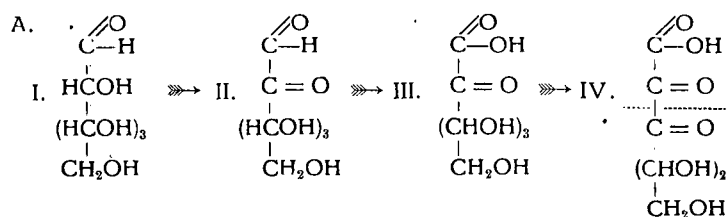
Ik zal nu overgaan tot het bespreken van mijn onderzoeken op dit gebied, welke later in extenso gepubliceerd zullen worden, en geleid hebben tot een nieuwe theorie over de peroxydasewerking. Men moet, om analogie met de celoxydatie te hebben, een systeem hebben Fe-complex — organische stof — H_2O_2 of O_2 . Ik heb hiervoor gekozen Fe^{II} -zout, H_2O_2 en koolhydraat of polyalkohol, waarbij we dus alleen een verschil in aktiviteit kunnen verwachten tusschen peroxydase en Fe^{II} -zout. Zooals bekend, is dit systeem het onderwerp geweest van talrijke onderzoeken (Fenton, Wieland, Franke, Goldschmidt). Geen dezer onderzoeken heeft echter een afdoend resultaat opgeleverd om te beslissen tusschen peroxyde- of dehydrerings-mechanisme.

Het door mij verrichte onderzoek, waarvan ik slechts eenige fragmenten zal mededeelen, kan verdeeld worden in 3 deelen: 1°. praeparatief-analytisch werk: onderzoek der reactieprodukten; 2°. de snelheid van de reactie (het mechanisme van de ijzerkatalyse); 3°. de aard van de wisselwerking van Fe^{II} - en Fe^{III} -zouten met de organische stoffen zonder H_2O_2 .

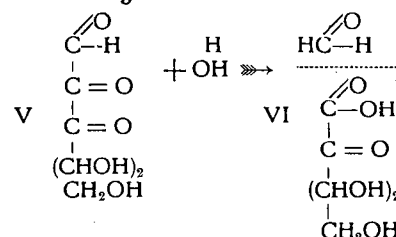
1°. Praeparatief-analytisch onderzoek. Daarbij heb ik de verschillende reactieprodukten van glucose onderzocht bij verschillende temperaturen met (A) en zonder katalysator (B) (Fe^{II} -zout).

De volgende schemata geven een verloop van de reactie bij verschillende temperaturen:

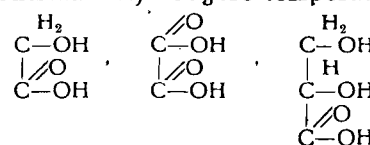
Tusschen 0° en 30° (in verdunde oplossing).



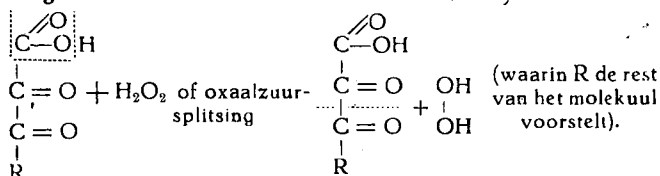
In geconcentreerde oplossing bij lage temperatuur kan II overgaan in



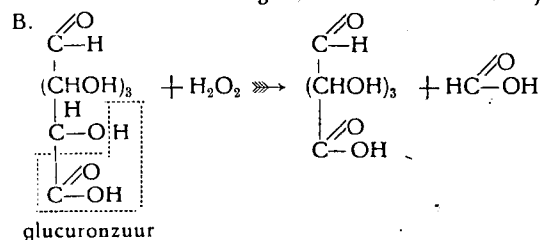
Verder ontstaan bij hogere temperatuur (70°C):



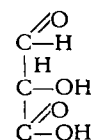
en ketozuren met 4 of 3 C-atomen, het ontstaan waarvan verklaard kan worden door de CO_2 -splitting van een diketozeur en verdere oxydatie:



De oxydatie met katalysator begint dus steeds op de α -plaats van een reeds aanwezige carbonyl. Dit werd bevestigd door andere suikers te oxydeeren met FeSO_4 en H_2O_2 en de reactieprodukten te onderzoeken. De opgestelde regel kon volkomen bevestigd worden. Onderzocht werden fructose, mannose, dioxyaceton. De polyalkoholen geven eerst suikervorming om dan verder geoxydeerd te worden volgens bovenstaand schema (onderzocht werden erythriet, glycerine). De reactie zonder katalysator verloopt tot 30° niet merkbaar, daarboven slechts uiterst langzaam. Een onderzoek van de reactieprodukten maakt het volgende schema waarschijnlijk:



Dit herhaalt zich tot

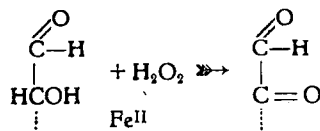


hetwelk direkt verder omgezet wordt tot tartronzuur.

Zooals algemeen bekend, geven KMnO_4 , Br-water, HNO_3 (dus niet-katalytische oxydantia) aanleiding tot de vorming van produkten analoog aan schema B, d.w.z. aantasting aan C-atoom 6 en 1, echter nooit naast de reeds aanwezige carbonyl. Het praeparatief-analytisch onderzoek heeft dus het belangrijke resultaat opgeleverd: Er is een uitgesproken richtende werking van den katalysator, welke waarschijnlijk plaats vindt in een losse complexe verbinding, gevormd vóór de toevoeging van het H_2O_2 . Andere metaalzouten werden onderzocht, waaronder Cu-zouten, die, hoewel veel trager, in hoofdzaak dezelfde

de produkten opleveren. Het is opmerkelijk, dat in de cellen van lagere dieren, waarin de verbranding niet zoo intensief plaats vindt, juist merkbare hoeveelheden Cu zijn gevonden. Men mag dus de conclusie trekken, dat in systemen, welke analoog aan het systeem H_2O_2 -peroxydase-org. substraat zijn, de reactie tot stand komt door een losse hoogst actieve tusschenverbinding tusschen substraat en peroxydase, waarbij zeer bepaalde substraat-H-atomen worden geactiveerd. De resultaten van het kinetisch onderzoek bevestigen dit volkomen.

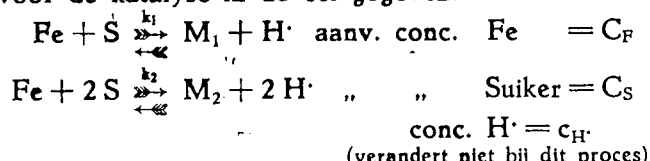
De snelheid van de reactie. In de allereerste plaats moet er op gewezen worden, dat Fe^{III} -zouten in het algemeen als katalysator onwerkzaam zijn. Is dus de overgang Fe^{II} tot Fe^{III} voltrokken, dan zou men verwachten, dat de snelheid = 0 zou worden. Dit vindt ook werkelijk plaats in systemen, die geen stoffen bevatten, welke Fe^{III} tot Fe^{II} terug vormen. Bij de onderzochte koolhydraten zijn de suikers stabiel t. o. v. Fe^{III} ; de eerste oxydatieprodukten, de osonen, werken echter met een merkbare snelheid in. Deze reactie is gemeten, is bimolekulaair en wordt sterk geremd door H-ionen. Het allerbelangrijkste is echter de beginsnelheid, d. w. z. de tijdsduur, waarbij de katalytische werkzaamheid van het ferro naar voren komt. Deze beginsnelheid is gemeten na 1 min. en gebleken een maatstaf te zijn voor de actieve Fe^{II} -subst.-complexen en wordt voorgesteld in aequivalenten (1 aeq. is $\frac{1}{2} H_2O_2$ nodig, om de Fe^{II} over te voeren in Fe^{III}). In oplossing van Fe^{II} zonder substraat, waaraan H_2O_2 wordt toegevoegd, bedraagt de beginsnelheid weinig meer dan 1 aeq. Voegt men glucose of fructose toe, dan stijgt dit bedrag tot 30—40 aequivalenten. Langs anderen weg is bewezen, dat deze beginomzetting uitsluitend bestaat uit de reactie:



Natuurlijk is in blanco-proeven vastgesteld, dat de gewone ontleding van H_2O_2 door Fe^{II} of Fe^{III} in H_2O en O_2 onder deze omstandigheden volkomen is te verwaarlozen.

De beginsnelheid is: 1°. evenredig aan de H_2O_2 -conc. (aanv.), 2°. evenredig aan den katalysator-concentratie (aanv.), 3°. minder dan recht evenredig met de suikerconcentratie, 4°. afh. van de pH met een maximum tusschen 2 en 4, 5°. zeer weinig afhankelijk van de temperatuur en wel het geringste in het sterk zure gebied, 6° de $p_H - \frac{dc}{dt}$ -kurve daalt

steiler naar de zure zijde dan naar de neutrale zijde van het gebied van de p_H -afhankelijkheid. Van al deze waarnemingen geeft het volgende schema kwalitatief rekenschap. Daar de peroxydase aanleiding geeft tot verschijnselen analoog aan bovengenoemde, is in principe tevens een theoretische verklaring voor de katalyse in de cel gegeven.



Alleen de complexen M_1 en M_2 zijn actief t. o. v.

H_2O_2 en reageeren hiermee bimolekulaair. De berekening geeft het volgende resultaat:

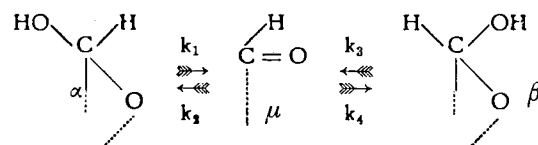
$$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = C_S C_F C_{H_2O_2} \frac{[K_1 k_1 C_H + K_2 k_2 C_S]}{C_H^2 + k_1 C_S C_H + k_2 C_S^2}$$

Na differentieering naar C_H en = 0 stellen krijgt men een quadratische vergelijking in C_H .

$$C_H = \frac{-2 K_2 k_2 C_S \pm \sqrt{4 K_2^2 k_2^2 C_S^2 + 4 K_1 k_1 (K_1 - K_2) k_1 k_2 C_S^2}}{2 K_1 k_1}$$

Deze betrekking geeft slechts een reële, positieve wortel voor $K_1 > K_2$, d. w. z. als M_1 sneller aangegrepen wordt door H_2O_2 dan M_2 . De consequenties van dit schema volgend kan men plausibele getallen invullen en gaan rekenen. Men komt dan tot resultaten, welke kwalitatief identiek zijn met de gevondene. Ik heb ook verschillende andere schema's onderzocht en doorgerekend maar niet juist bevonden. Natuurlijk kan men het aantal molec., hetwelk aan de complexvorming deelneemt, voorstellen door n en m , doch het totale resultaat ondervindt er geen invloed van.

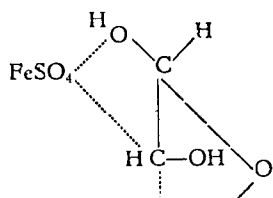
7°. De beginsnelheid is afhankelijk van de configuratie van het molekuul. Zooals algemeen bekend vertoonen reduceerende suikers mutarotatie. Deze mutarotatie berust op een verschuiving van een H-atoom.



De reactie is polarimetrisch te volgen en tot nog toe steeds gevonden monomolekulaair te zijn, ook na toevoeging van verschillende zouten. De α -vormen dragen aan C-atoom 1 en 2 „gunstige” OH-groepen, de β -vormen ongunstige. Nu heb ik den invloed onderzocht van verschillende zouten op de mutarotatie van β -fructose en gevonden, dat alleen $FeSO_4$ op bovengenoemde reactie zoodanigen invloed uitoefent, dat zij niet meer monomolekulaair verloopt. Aannemende bovenstaand reactieschema, heb ik, mathem.-kinetisch te werk gaande, 1° aange-toond in welke gevallen de reactie monomolekulaair blijft optreden, 2° een empirische vergelijking voor de draaiingsverandering opgesteld en onder invoering van zekere onderstellingen de K 's berekend. Hieruit is op te maken (zal in extenso in het Recueil gepublic. worden), dat de evenwichtsinstelling $\beta \rightleftharpoons \mu$ beter gekatalyseerd wordt dan $\alpha \rightleftharpoons \mu$, d. w. z. $FeSO_4$ oefent een grootere katalytische werking uit op het verschuiven van het H-atoom van de „ongunstige” configuratie dan die van de gunstige configuratie. Naar aanleiding hiervan heb ik de beginsnelheid bij 0° gemeten van in den aanvang der mutarotatie verkeerende α - en β -glucose (dus nog overmaat van een van beide) en α - en β -mannose.

Hierbij werd gevonden, dat de oplossing van den β -vorm sneller werd geoxydeerd dan die van den α -vorm. Daar het begin van de oxydatie aan de alkoholgroep plaats vindt, die naast de carbonyl-groep gelegen is, is hiermede bewezen, dat in het β -complex (zie 6°) ook vóór de oxydatie de H-atomen losser zitten dan in het α -complex. Hiermede is in principe een nieuwe configuratiebepaling voor α - en β -suikers vastgelegd. Vergelijkt men ze met andere, dan valt ons direkt de groote tegenstelling in 't oog. Neemt men bijv. de boorzuurmethode, uitgewerkt

door Böeseken en leerlingen. De α -suikers zijn hier de gunstige vormen, zij geven gemakkelijker complexen met boorzuur dan de β -suikers, daar zij den zuurgraad meer verhoogen. De complexen met FeSO_4 daarentegen zijn in de meeste onderzochte gevallen noch te isoleren, noch aan te toonen door kryoskopische methoden, komen dus in geringe concentratie in waterige oplossing voor en zijn niet stabiel. De complexen met Fe^{III} -zouten daarentegen zijn analoog aan gewone stabiele complexverbindingen.²⁾ De aktiviteit van den katalysator is dus gekoppeld aan den Fe^{II} - of Fe^{III} -toestand en aan de mate van complexvorming. Neemt de bestendigheid van de Fe^{II} -complexen toe, dan neemt de aktiviteit t. o. v. H_2O_2 af. Dit is bijv. bewezen in het geval van glycerine. Te isoleren is hier een verbinding van 1 FeSO_4 . 2 glycerine; de aktiviteit van glycerine- Fe^{II} t. o. v. H_2O_2 vergeleken bij erythriet, waar geen verbinding van te isoleren was, is veel geringer.



Zusammenfassung.

1. Wenn die Peroxydase Eisen in aktiver Form enthält, ist das System Fe^{II} -Salz-Kohlenhydrat- H_2O_2 eine Musterreaktion für die Zelloxydation.
2. Die Dehydrierungstheorie von Wieland ist aus seinen Untersuchungen nicht direkt auf die Vorgänge in der Zelle übertragbar und auch bei seinen Untersuchungen am System Fe^{II} -Substrat- H_2O_2 noch nicht exakt bewiesen.
3. Sowohl aus der präparativen Analyse als auch aus der kinetischen Untersuchung haben sich folgende Tatsachen ergeben: a. Die richtende Wirkung des Katalysators. b. Die aktivierende Wirkung auf die H-Atome der glucosidischen (Mutarotation) und der am α -C-Atom benachbarten Alkoholgruppe. c. Die in Bezug auf die Katalyse wichtige Tatsache, dass gerade die „ungünstige“ Form in beiden Richtungen besser aktiviert wird als die „günstige“ im Gegensatz zu den vollkommen unwirksamen Ferrikomplexen.

Schlussfolgerung: Die Peroxydase aktiviert in der Zelle als Eisenverbindung die H-Atome des Substrates in rein katalytischer Weise. Diese aktivierten H-Atome werden von Wasserstoffsuperoxyd, dem als Oxydationsmittel keine grosse Wirksamkeit zugeschrieben werden muss, aufgenommen, und so wird bei niedriger Temperatur („in vitro“) das sonst schwer abzubauen Molekül des Traubenzuckers — wie sonst nur durch starke Oxydationsmittel wie Salpetersäure und Kaliumpermanganat u. s. w. bei höherer Temperatur erreicht wird — zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt.

Durch die vorliegenden Untersuchungen ist 1. der Gegensatz zwischen den beiden Auffassungen von Warburg und Wieland zugunsten der Wieland'schen Theorie entschieden und 2. der Mechanismus der Peroxydase-Wirkung (wenn auch in ihrer einfachsten Form) aufgeklärt worden.

Delft, Org.-Chem. Laboratorium der Technische Hoogeschool, April 1931.

²⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 32, No. 9 (1929).

PERMANGANOMETRISCHE ONDERZOEKINGEN. I.

door

J. H. VAN DER MEULEN.

Quantitatieve omzetting van mangaanzouten in permanganaat en jodometrische bepaling dezer verbinding.

I. Omzetting van mangaanzouten met $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als oxydatiemiddel, AgNO_3 als katalysator, in tegenwoordigheid van fluorwaterstofzuur.

Het is bekend, dat mangaanzouten, onder bepaalde omstandigheden in zure oplossing met bepaalde oxydatiemiddelen behandeld, daarbij overgaan in permanganaat, dat zich als zoodanig reeds in uiterst geringe hoeveelheid door zijn roode of roodvioletten kleur verraaft. Het gehalte aan KMnO_4 wordt dan colorimetrisch vastgesteld. Als oxydatiemiddel bedient men zich o.a. van het PbO_2 in tegenwoordigheid van salpeterzuur. (Crums-reactie).

Indien men eene oplossing, die naast sporen mangaan tevens cobalt bevat, in zwavelzure of salpeterzure oplossing met een persulfaat kookt, dan gaat het mangaan als permanganaat in oplossing. Het cobalt blijkt dus eene katalytische werking te kunnen uitoefenen¹⁾.

Verder zij nog vermeld, dat ook bismuthsuperoxyd²⁾ in staat is, manganoverbindingen in permangaanzuur over te voeren.

Persulfaten oxydeeren manganoverbindingen tot MnO_2 -hydraat. Onder den katalytischen invloed van AgNO_3 echter vormt zich tevens permangaanzuur, waardoor roodkleuring der vloeistof intreedt³⁾. Het is evenwel niet mogelijk, vooral bij aanwezigheid van eenigszins grootere hoeveelheden mangaanzout, dit quantitatief in overmangaanzuur over te voeren⁴⁾, welke laatste verbinding zich op verschillende wijzen gemakkelijk quantitatief zou laten bepalen.

Het is mij echter gelukt, ook groote hoeveelheden mangaanzout volledig en op een eenvoudige wijze in permangaanzuur om te zetten en wel met behulp van kaliumpersulfaat als oxydatiemiddel en AgNO_3 als katalysator, in mineraalzure oplossing. Het onderzoek wees echter uit, dat men in een milieu van H_2SO_4 en HNO_3 alleen niets kan bereiken, hoewel deze zuren, zooals nader moge blijken, niet storend werken. Zooals van zelf spreekt, mogen HCl , HBr en HI , dus zuren, welke zilver uit de oplossing zouden neerslaan, niet aanwezig zijn.

Ten einde nu een oxydatie van mangaan (MnO) tot overmangaanzuur (Mn_2O_7) te bewerkstelligen,

¹⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, 8. Aufl., Bd. I, blz. 147.

²⁾ Schneider, Monatsh. 9, 242 (1888).

C. Schneider, Dinglers Polyt. J. 269, 224 (1888).

³⁾ Abegg, Handbuch der anorg. Chem. Bd. IV, Abt. 2, Mangan, blz. 687.

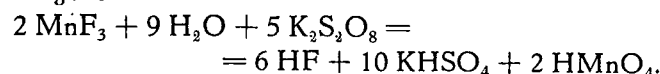
Marshall, Chem. News 83, 76 (1901).

Walter, Chem. News 84, 239 (1902).

⁴⁾ Procter Smith, Chem. News. 90, 237 (1904); Rubricius, Stahl u. Eisen 25, 890 (1905). Zie daarentegen: Schowalter, Z. Nahr. Genussm. 27, 557 (1914); Chem. Zentr. 1914; I. 2204. Rüdisüle, Bd. V, blz. 472/473.

moest getracht worden de vorming van MnO_2 -hydraat te verhinderen en daar dit MnO_2 -hydraat juist zeer gemakkelijk gevormd wordt uit permanganaat en mangaanzout, moest de manganovorm zoo snel mogelijk aan het reageerende systeem worden onttrokken. Dit laatste nu gelukte met behulp van fluorwaterstofzuur⁵⁾. Indien men n.l. een mangaanzoutoplossing aanzuurt met een voldoende hoeveelheid fluorwaterstofzuur en vervolgens permanganaat toevoegt, dan verdwijnt de roode permanganaatkleur vrij snel, vooral bij verwarmen, *zonder dat MnO_2 afgescheiden wordt*. Ook bij hogere temperatuur is deze oplossing bestendig en bezit zeer sterk oxydeerende eigenschappen en wel veel sterkere dan eene met bijv. H_2SO_4 aangezuurde manganosulfaat bevattende permanganaatoplossing. Hierop zal nog nader worden terug gekomen bij de bepaling van nitrieten met een mangani-permanganaat-fluorwaterstofzuur-mengsel. Door de inwerking n.l. van permanganaat op een mangaanzout in tegenwoordigheid van HF vindt reductie van het permanganaat tot MnF_3 en oxydatie van het mangaanzout eveneens tot MnF_3 plaats, zonder dat zich MnO_2 onoplosbaar afzet. Wanneer men er dus voor zorgt, het mangano gelegenheid te geven in driewaardig manganifluoried over te gaan en zoodoende de reactie

$3 \text{MnSO}_4 + 2 \text{HMnO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{MnO}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$
te verhinderen, dan kan het oxydatiemiddel ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) het mangaanzout tot overmangaanzuur oxydeeren volgens



De oxydatie van Mn^{++} -ion tot MnO_2 door het persulfaat- AgNO_3 mengsel en de oxydatie van Mn^{++} -ion tot MnO_2 door reeds gevormd overmangaanzuur, alsmede ook de oxydatie van Mn^{++} -ion tot MnO_2 door de hydrolyse van 2 Mn^{++} tot Mn^{+++} en MnO_2 is onder de geschilderde omstandigheden dus geheel op den achtergrond gedrongen, om niet te zeggen geheel verdwenen. Hoe ook de oxydatie in bijzonderheden moge verlopen, vast staat, dat er eene quantitatieve permangaanzuurvorming plaats grijpt, indien HF in voldoende hoeveelheid aanwezig is.

Om experimenteel na te gaan in hoeverre inderdaad de omzetting volledig plaats vindt, werd als volgt te werk gegaan:

3.163 g chemisch zuiver permanganaat werden in gedestilleerd water opgelost (ca. 200 cm^3) en deze oplossing onder goed mengen gevoegd bij 250 cm^3 eener vloeistof bevattend 100 cm^3 n. H_2O_2 en 120 cm^3 n. H_2SO_4 . De reductie vond plaats in een maatkolf van een liter en nadat juist ontkleuring had plaats gevonden, werd aangevuld tot 1000 cm^3 . Deze manganosulfaatoplossing bevat dus zooveel mangaan, dat daaruit juist weer één liter 1/10 n. permanganaat kan worden bereid.

Omzetting van MnSO_4 in HMnO_4 .

Voorschrift.

In een kolfje van ca. 250 à 300 cm^3 worden

afgemeten 10 cm^3 1/10 n. zilvernitraat en ongeveer 40 cm^3 water. Vervolgens wordt deze vloeistof aangezuurd met 4 à 5 cm^3 sterk HF (40 %) en 1 cm^3 HNO_3 (65 %) en op het waterbad verwarmd tot 55 à 60° C. Daarna voegt men 2 à 3 g kaliumpersulfaat toe en wacht af tot er een reactie intreedt en de vloeistof een staalgrauwe kleur heeft aangenomen. Men neemt dan tevens een duidelijke gasontwikkeling waar. Nu pipeteert men in het kolfje 25 cm^3 mangaansulfaat. De staalgrauwe kleur verdwijnt en maakt plaats voor de roode permanganaatkleur, waarbij de troebele vloeistof tevens volkomen klaar en doorzichtig wordt. Eerst wordt de roode tint sterker, maar al naar mate de mangaansulfaatoplossing toevloeit, neemt de intensiteit der kleuring weer af om ten slotte over te gaan in een nog juist zichtbaar zwak rood-bruin. Men plaatst het kolfje op het waterbad, verwarmt en na betrekkelijk korten tijd begint de roode kleur weer toe te nemen. Voortdurend omzwenken bevordert het reactieverloop en spoedig vertoont de vloeistof een diep roode tint, welke snel in een donker roodviolet overgaat. Er zij uitdrukkelijk op gewezen, dat de verkregen oplossing *geen bruin gekleurd neerslag* mag bevatten (MnO_2 -hydraat) daar dan geen volledige overgang van het mangaanzout in HMnO_4 heeft plaatsgevonden. Mocht dit geval zich voordoen, dan is men genoodzaakt de proef te herhalen.

Heeft men in den beginne het HF- AgNO_3 -- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mengsel sterk verhit, dan vindt de omzetting van het toevloeiende MnSO_4 in HMnO_4 zoo snel plaats, dat geen ontkleuring intreedt en verkrijgt men direct een roode overmangaanzuur-oplossing. Op het waterbad wordt de reactie natuurlijk geheel ten einde gevoerd. Er dient echter zorgvuldig op te worden gelet, of al het mangano wel in permangaanzuur is omgezet, m. a. w. er mag in de vloeistof geen onopgelost MnO_2 -hydraat aanwezig zijn. Met eenige ervaring kan men zulks direct waarnemen, daar MnO_2 op het uiterlijk der oplossing van zeer grooten invloed is. Men laat het kolfje een paar minuten rustig staan en onderzoekt, of zich op den bodem al of niet een bruin neerslag heeft verzameld. Na ca. 5 minuten op het kokende waterbad te hebben gestaan is de reactie grootendeels beëindigd en wordt de omzetting voltooid door gedurende vijf minuten op een brander met gaasje het nog resteerende persulfaat uit te koken. Nogmaals wordt gecontroleerd of zich een bruin neerslag heeft afgezet en daarop kolfje met inhoud in koud water afgekoeld. Ter bepaling van het gehalte aan HMnO_4 worden nog 50—100 cm^3 water en 5—10 cm^3 n. KJ toegevoegd en het afgescheiden jodium met 1/10 n. thio (stijfsel als indicator) getitreerd. Bij het toevoegen van KJ wordt de vloeistof troebel door zich afscheidend AgJ . Maar dit stoort niet in het minst, evenmin als eventueel aanwezig ijzer, dat door het HF omgezet wordt in een complex ferrifluoried hetwelk met KJ niet reageert, dus geen jodiumafscheiding veroorzaakt.

Tal van proeven hebben bewezen, dat men bij een nauwkeurig werken evenveel permangaanzuur terugvindt als waarvan men is uitgegaan, waaruit volgt, dat de omzetting onder de gegeven omstandigheden quantitatief is verlopen. (Zie tabel A).

⁵⁾ Over den invloed van HF bij de electrolytische oxydatie van mangaanzouten zie o.a. Abegg. Bd. IV, blz. 689 en 690

Algemeene opmerkingen.

Uit de talrijke onder verschillende omstandigheden van concentratie, hoeveelheden en temperatuur genomen proeven is het volgende gebleken:

De katalysator (AgNO_3), het oxydatiemiddel ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) en het HF moeten in voldoende hoeveelheid aanwezig zijn om de oxydatie van het MnO -zout tot Mn_2O_7 (overmangaanzuur) zoo snel te bewerkstelligen, dat de inwerking van het gevormde HMnO_4 op nog aanwezig mangaanzout, welke leiden zou tot MnO_2 -vorming, niet meer in aanmerking komt.

Op elke 25 cm^3 permanganaat 1/10 n., die zich kunnen vormen, gebruikt men doelmatig 5 cm^3 1/10 n. AgNO_3 , zoodat men bij vorming van 40–50 cm^3 permanganaat zeker uitkomt met 10 cm^3 1/10 n. AgNO_3 . Toevoeging van 1 cm^3 sterk HNO_3 s.g. 1.40 bevordert de reactie en het regelmatig verloop. Voor elke 10 cm^3 1/10 n. permanganaat, die ontstaan, zijn 800 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ voldoende.

Aan fluorwaterstofzuur, dat ook in groote overmaat niet schadelijk werkt, gebruikt men doelmatig 4–5 cm^3 ter sterkte van 40% (s.g. 1.130). Deze hoeveelheid is zelfs meer dan voldoende bij de vorming van 50 cm^3 1/10 n. overmangaanzuur. Ook zij er met nadruk op gewezen, dat in geval zich MnO_2 uit de oplossing mocht afgescheiden hebben, dit euvel door toevoeging van meer $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ of HF niet meer verholpen kan worden. Men is genoodzaakt, de geheele proef te herhalen, eventueel onder gewijzigde omstandigheden.

De groote invloed van fluorwaterstofzuur blijkt duidelijk uit het volgende experiment.

Twee kolfjes worden beide voorzien van 100 cm^3 water, 2 cm^3 1/10 n. AgNO_3 , 1 cm^3 sterk salpeterzuur en 500 mg kaliumpersulfaat. Aan het eene kolfje voegt men bovendien nog toe 1 cm^3 sterk HF (40%) en verwarmt beide op het waterbad tot 50 à 60° C. Vervolgens druppelt men in elk 1/10 cm^3 1/5 n. manganosulfaatoplossing. De vloeistof in het kolfje dat HF bevat, neemt direct eene zuivere verdunde permanganaatkleur aan, terwijl de andere vloeistof eene geelbruine, troebele tint vertoont (MnO_2 -vorming).

Het behoeft zeker wel niet nader te worden vermeld, dat ook fluoriden in mineraalzure oplossing (H_2SO_4 , HNO_3) een zelfde gunstige werking op de oxydatie van Mn-ion tot Mn_2O_7 uitoefenen als HF zelf.

II. Bepaling van mangaanzouten door omzetting in HMnO_4 met $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ als oxydatiemiddel en AgNO_3 als katalysator in tegenwoordigheid van phosphorzuur.

Uit den aard der zaak is het werken met fluorwaterstofzuur en in 't algemeen gesproken met fluoriden een minder aangename bezigheid met het oog op de etsende eigenschappen dezer verbindingen op de glazen apparaten. Vandaar, dat ik getracht heb het gebruik van fluorwaterstofzuur en van fluoriden geheel te vermijden. Dit probleem heb ik bevredigend kunnen oplossen, daarbij uitgaande van de volgende overwegingen:

Aangezien manganoverbindingen zich in tegenwoordigheid van HF gemakkelijk tot manganifluoried

laten oxydeeren en de hogere oxyden van mangaan (MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_7) zich bij aanwezigheid van HF en mangaanzout laten reduceeren tot MnF_3 , eene reactie waarbij dus al het mangaan in den manganivorm wordt omgezet en welke oxydatietrap door $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gemakkelijk wordt overgevoerd in den mangaanheptoxydvorm, rees het vermoeden dat phosphorzuur, hetwelk eveneens gemakkelijk zeer bestendige manganizouten vormt, insgelijks voor het beoogde doel geschikt zou kunnen zijn. Enkele eenvoudige proeven leverden al spoedig het bewijs, dat de getrokken conclusie niet alleen juist was, maar dat bij aanwezigheid van phosphorzuur de bewuste reactie zelfs nog veel beter en regelmatiger verloopt dan met behulp van fluorwaterstofzuur. Niet alleen is men bij het gebruik van phosphorzuur bevrijd van de onaangename eigenschappen van het HF, maar bovendien komt men uiterst gemakkelijk tot quantitative resultaten met veel minder persulfaat en katalysator (zilvernitraat), terwijl men tevens veel minder afhankelijk is van temperatuur, concentratie en andere toevallige omstandigheden. Ook is de neiging tot MnO_2 -afscheiding bij deze werkwijze nog aanzienlijk verminderd.

De practische uitvoering der oxydatie eener mangaanoplossing geschiedt op de volgende wijze:

Voorschrift.

Een kolfje van ca. 250 à 300 cm^3 inhoud bedeeft men achtereenvolgens met 30 cm^3 water, 10 cm^3 1/10 n. AgNO_3 , 20 cm^3 phosphorzuur 20% (s.g. 1.12) en 1 cm^3 sterk HNO_3 (65%). Na nog 4 g kaliumpersulfaat te hebben toegevoegd wordt op het waterbad verhit tot ca. 60° C. Spoedig treedt eene reactie in, waarbij de vloeistof grauw of bruin gekleurd wordt en eene geringe gasontwikkeling intreedt. Met behulp van een pipet laat men nu 15–25 cm^3 eener manganosulfaatoplossing toe-vloeien, welke zoo sterk is, dat ze na volledige oxydatie met 10–40 cm^3 1/10 n. KMnO_4 overeenstemt. De roode permanganaatkleur treedt direct op, wordt eerst veel intensiever en gaat dan ten slotte in een licht bruinrood over, welke kleur bij verwarming steeds toeneemt. Langzamerhand verkrijgt het rood weer de overhand en na enkele minuten is de permanganaatvorming geheel beëindigd, zonder dat ook maar de geringste afscheiding van bruin MnO_2 heeft plaats gevonden. Men kookt nu op een gaasje of asbestplaat gedurende 5 minuten de verkregen oplossing ter ontleding van nog aanwezig persulfaat, laat afkoelen, verdunt met 50–100 cm^3 water, voegt 5–10 cm^3 n. KJ toe en titreert het afgescheiden jodium met 1/10 n. thiosulfaat. (Zie tabel B). De talrijke titraties, uitgevoerd onder de meest uiteenlopende omstandigheden van concentratie der met elkaar reagerende stoffen, toonden ook hier aan, dat zonder moeite eene volledige overvoering van het mangaanzout in permanganaat (permangaanzuur) kon worden bewerkstelligd, zoodat deze werkwijze zich niet alleen leent voor eene quantitative bepaling, maar ook voor het kwalitatief aantoonen van mangaan, dat zich als overmangaanzuur reeds in uiterst geringe hoeveelheden door zijn kleur kenbaar maakt.

Tabel A.

Onder „MnSO₄-oplossing 1/5 n. op KMnO₄” wordt hier verstaan eene zoodanige sterkte, dat 10 cm³ na volkomen te zijn geoxydeerd, overeenstemmen met 20 cm³ 1/10 n. KMnO₄.

In werkelijkheid bevat deze manganosulfaatoplossing 0.04 mol MnSO₄ op 1000 cm³.

	MnSO ₄ 1/5 n. op KMnO ₄	HF sterk 40 %	AgNO ₃ 1/10 n.	HNO ₃ s. g. 1.42	H ₂ O	K ₂ S ₂ O ₈ droog	KJ n.	Na ₂ S ₂ O ₃ 1/10 n.	
								berekend	gevonden
1	25	2 1/2	10	1	50	5g	10	50	50
2	25	2 1/2	10	1	50	5g	10	50	49.95
3	25	2 1/2	10	1	50	5g	10	50	49.90
4	25	2 1/2	10	1	50	5g	10	50	49.90
5	25	2 1/2	10	1	50	4g	10	50	49.95
6	25	2 1/2	10	5	50	4g	10	50	50.05
7	25	2 1/2	10	5	50	4g	10	50	50

Tabel B.

Onder „MnSO₄-oplossing 1/5 n. op KMnO₄” wordt hier verstaan eene zoodanige sterkte, dat 10 cm³ na volkomen te zijn geoxydeerd, overeenstemmen met 20 cm³ 1/10 n. KMnO₄.

In werkelijkheid bevat deze manganosulfaatoplossing 0.04 mol MnSO₄ op 1000 cm³.

	MnSO ₄ 1/5 n. op KMnO ₄	H ₃ PO ₄ 2 mol. ca. 20 %	AgNO ₃ 1/10 n.	HNO ₃ s. g. 1.42	H ₂ O	K ₂ S ₂ O ₈ droog	KJ n.	Na ₂ S ₂ O ₃ 1/10 n.	
								berekend	gevonden
1	25	25	10	1	50	5 g	10	50	49.95
2	25	20	10	1	50	5 g	10	50	49.85
3	25	20	10	1	50	5 g	10	50	49.85
4	25	20	10	1	50	5 g	10	50	50
5	25	20	10	1	50	5 g	10	50	49.75
6	25	20	10	1	50	4 g	10	50	49.90
7	24.95	20	10	1	50	3 g	10	50	49.85
8	20	20	10	1	50	3.2 g	10	40	39.95
9	20	20	10	1	50	3.2 g	10	40	39.95
10	15	20	5	1	50	2.5 g	10	30	30
11	15	20	5	1	50	2.5 g	10	30	30
12	10	20	5	1	50	1.6 g	10	20	20
13	10	20	5	1	50	1.6 g	10	20	19.95
14	25	20	10	1	50	4 g	10	50	49.90
15	25	25	10	1	50	4 g	10	50	49.95
16	25	25	10	1	50	4 g	10	50	50

Tabel C.

Onder „MnSO₄-oplossing 1/5 n. op KMnO₄” wordt hier verstaan eene zoodanige sterkte, dat 10 cm³ na volkomen te zijn geoxydeerd, overeenstemmen met 20 cm³ 1/10 n. KMnO₄.

In werkelijkheid bevat deze manganosulfaatoplossing 0.04 mol MnSO₄ op 1000 cm³.

	MnSO ₄ 1/5 n. op KMnO ₄	HF sterk 40 %	H ₃ PO ₄ 2 mol. ca. 20 %	AgNO ₃ 1/10 n.	HNO ₃ s. g. 1.42	H ₂ O	K ₂ S ₂ O ₈ droog	KJ n.	Na ₂ S ₂ O ₃ 1/10 n.	
									berekend	gevonden
1	25	2 1/2	25	10	1	50	4 g	10	50	49.95
2	25	2 1/2	25	10	1	30	4 g	10	50	49.90
3	25	2 1/2	25	10	1	30	2 1/2 g	10	50	50
4	25	2 1/2	25	10	1	30	2 1/2 g	10	50	50
5	25	2 1/2	25	10	1	50	2 1/2 g	10	50	49.95
6	20	2 1/2	25	10	1	25	4 g	10	40	39.95
7	20	2 1/2	25	10	1	25	4 g	10	40	40

III. Overvoering van manganozouten in overmangaanzuur met behulp van K₂S₂O₈ en AgNO₃ in eene oplossing, welke naast HF nog H₃PO₄ bevat.

Uit het voorgaande is dus duidelijk gebleken, dat fluorwaterstofzuur zoowel als phosphorzuur een zeer bijzonderen invloed uitoefenen bij de oxydatie van Mn-ion tot MnO₄⁻-ion. De verschillende proeven hebben bewezen, dat deze beide zuren het vormen van mangaandioxydhydraat energiek verhinderen. Toch heb ik kunnen constateren, dat zoowel in een medium met HF als met H₃PO₄ en wel voornamelijk bij zeer hoge Mn-concentraties, zich soms eene kleine hoeveelheid MnO₂ vormt en zich als fijn, donkerbruin neerslag uit de oplossing afscheidt. Bij gebruik van fluorwaterstofzuur treedt dit verschijnsel gemakkelijker op dan met phosphorzuur.

Soms zijn de afscheidingen zoo gering, dat men ze in de donkere rood-violetten permangaanzuuroplossing niet kan waarnemen, maar bij de titratie vindt men dan natuurlijk te weinig thioverbruik. Om mij van deze af en toe voorkomende afwijking geheel onafhankelijk te maken, meende ik het vormen van MnO₂, dus het zich onoplosbaar afscheiden van „mangaan” te kunnen verhinderen door de reactie uit te voeren in tegenwoordigheid van een mengsel dezer twee zuren. Het onderzoek leerde, dat deze veronderstelling in elk opzicht juist was, want bij gelijktijdig gebruik van HF en H₃PO₄ vond ook bij de allerhoogste Mn-concentraties zelfs geen tijdelijke troebeling der vloeistof plaats. Bovendien kon ik nog vaststellen, dat ook de hoeveelheid katalysator, zoowel als de hoeveelheid oxydatie-

middel belangrijk kon worden verminderd om desondanks toch eene quantitative oxydatie van het mangaanzout tot overmangaanzuur te bewerkstelligen.

Terwijl bijv. voor de oxydatie van 25 cm³ eener mangaanoplossing (overeenkomend met 50 cm³ 1/10 n. KMnO₄) 5 cm³ 40 % HF (of 20 cm³ 20 % H₃PO₄), 10 cm³ 1/10 n. AgNO₃ en 4 g K₂S₂O₈ noodig waren, gelukte de oxydatie nog volkomen met 20 cm³ 20 % H₃PO₄, 2 1/2 cm³ HF 40 %, 2 cm³ AgNO₃ en 2 1/2 g K₂S₂O₈. Bij gebruik van dit zuurmengsel behoeft men, onder welke omstandigheden ook, geen vrees te koesteren, dat een gedeelte van het mangaanzout als MnO₂ wordt afgescheiden.

Men gaat in het algemeen als volgt te werk:

Algemeen voorschrift.

In een kolfje van 300 cm³ inhoud mete men achtereenvolgens af 20 cm³ H₃PO₄ (20 %), 10 cm³ 1/10 n. AgNO₃, 1 cm³ HNO₃ (s. g. 1.40/1.42), 2 1/2 cm³ HF (35—40 %) en 30 cm³ heet of koud water. Aan deze oplossing wordt verder toegevoegd 2 1/2 g K₂S₂O₈, waarna men op het waterbad verwarmt tot 55 à 60° C. In deze vloeistof pipeteere men nu zoo veel der mangano-zoutoplossing, dat niet meer dan 50 cm³ 1/10 n. permanganaat kunnen worden gevormd. De vloeistof kleurt zich eerst lichtrood, welke tint bij het toevoegen van meer mangaanzout weer verdwijnt, om ten slotte als zwak bruin rood weer te voorschijn te treden. Hierna plaatst men het kolfje op het waterbad of direct op een gaasje en verwarmt met eene niet te groote vlam. Na korten tijd wordt de inhoud van het kolfje donkerder en gaat door bruinrood over wijnrood ten slotte in zuiver paars-rood (permanganaat) over. Spoedig daarop treedt een levendige gasontwikkeling in ten gevolge der ontleding van de overmaat K₂S₂O₈. Na ca. 5 minuten koken ⁶⁾ koelt men af, voegt 50—100 cm³ koud water en 10 cm³ n. KJ toe, waarna met 1/10 n. thio en stijf sel het afgescheiden jodium getitreerd wordt (zie tabel C).

Ook kan men de zooveen genoemde hoeveelheden zuur, AgNO₃, persulfaat en mangaanoplossing koud samenvoegen en daarna verwarmen, waarbij de reactie als boven geschilderd verloopt zonder de geringste stoornis.

Slotopmerking.

Het gevormde permanganaat kan alleen jodometrisch worden bepaald, daar het HMnO₄ zelf niet als indicator kan dienen. Wegens de aanwezigheid van HF en H₃PO₄ gaat het permanganaat bij reductie niet direct over in den kleurlozen mangano-vorm, doch vormt intermediair betrekkelijk zwak gekleurde manganiverbindingen, zoodat het eindpunt niet nauwkeurig kan worden vastgesteld.

Ferriverbindingen veroorzaken, zooals reeds vermeld werd, geen last, wegens den overgang in complex-verbindingen, die niet met KJ onder vrij-

maken van jodium reageeren en dus het resultaat der titratie niet beïnvloeden.

De practijk zal moeten leeren, in hoeverre deze methode geschikt is voor de mangaanbepaling in ijzer en staal. Het metaal zou dan met HNO₃ in oplossing moeten worden gebracht, daar HCl uit de oplossing moet worden geweerd.

Résumé.

Méthode d'analyse volumétrique des composés de manganèse, caractérisée par leur transformation en acide permanganique en solution aqueuse au moyen de persulfate de potasse sous l'action catalytique d'azotate ou de sulfate d'argent en présence d'acide fluorhydrique, phosphorique ou de préférence d'un mélange de ces deux acides et à une température élevée.

L'excès du persulfate est détruit en chauffant la solution jusqu'à son point d'ébullition. Après refroidissement on décompose le permanganate formé au moyen d'iodure de potassium. L'iode mis en liberté est dosé avec une liqueur d'hyposulfite de soude décinormale. La présence d'un sel ferrique est sans importance, car ces sels sont transformés en sels complexes qui n'ont aucune action sur l'iodure de potassium.

Arnhem, Mei 1931.

WEIGEL-, LAVOISIER-, GADOLIN-, LIEBIG-SCHER GEGENSTROMPRINZIP-KÜHLAPPARAT REDIVIVUS

von

MAX SPETER.

Schwerer noch, als eine Wahrheit zu finden, ist es häufig, nachweislich-nachgewiesene Irrtümer oder Legendenbildungen gänzlich zu zernichten. Gleich der lernäischen Hydra wachsen solchen immer wieder neue Köpfe nach, und es gehört herkulisches Können dazu, um der Wahrheit nackter Tatsachen zum Siege zu verhelfen.

Ein Beispiel für viele bietet neuerdings die Geschichte des Gegenstromprinzips.

Es war der unvergessliche Georg W. A. Kahlbaum, der schon im Jahre 1896 ¹⁾, feststellte, dass die Bezeichnung des auf dem Gegenstromprinzip beruhenden Kühlapparates als „Liebig'scher“ unrichtig-falsch ist, da schon im Jahre 1771 Christian Ehrenfried Weigel eine dieses Gegenstromprinzip und dessen konstruktive Ausgestaltung klar und deutlich zeigende Kühlvorrichtung benutzt und veröffentlicht hatte. Als Ausfluss umfassender Studien konnte ich im Jahre 1908 ²⁾ berichten, dass noch zwei andere Zeitgenossen Weigels, Kühlvorrichtungen konstruiert hätten, die ebenfalls auf dem Gegenstromprinzip basierten. Der eine davon sei ein anonym auftretender Franzose, der gemäss seiner eigenen Angabe bereits 1770 die Idee zur Ausführung eines derartigen Kühl-

¹⁾ Ber. 29, 96 (1896).

²⁾ Chem.-Ztg. 32, 3—5 (1908): Zur Geschichte der Erfindung des Liebig'schen Kühlapparates.

⁶⁾ Men verlieze niet uit het oog er steeds zorg voor te dragen, dat men de permangaanzuuroplossing niet oververhit, zoodat locale ontleding intreedt, terwijl een onnoodig lang voortgezet koken, vooral in zure oplossing, ook eene ontleding kan veroorzaken, die zich zeer sterk bemerkbaar maakt, indien reeds een weinig MnO₂ aanwezig is. Zie hierover: Kolthoff, Massanalyse, II, 1. Aufl., blz. 268/271

apparates gehabt, aber solchen erst 1773 im Auftrage des damaligen französischen Marine-Ministers ausgeführt und erst 10 Jahre nach Weigels Publikation, im Jahre 1781, in einer anonym erschienenen Broschüre der Allgemeinheit bekanntgegeben habe; der andere, Johann Gadolin Sohn, sei wiederum 10 Jahre später, also erst 1791, mit seiner auf bewusster Grundlage des Gegenstromprinzips beruhenden Kühlvorrichtung hervorgetreten, nachweislich ohne Kenntnis seiner vorgenannten Vorläufer-Vorgänger. Im weiteren Verfolge³⁾ meiner Untersuchungen konnte ich feststellen, dass der anonym publizierende Franzose kein anderer, als der berühmte Antoine Laurent Lavoisier war. Hieran schloss sich eine Reihe weiterer Veröffentlichungen neuerer Funde und Befunde von mir, über Vor-, Früh-Geschichte usw. des Gegenstromkühlers u. dergl. an⁴⁾.

Als förmlich tragikomische Zwischen-bzw. Schluss-Akte zu dieser Frage treten nunmehr zwei Referate, vom Jahre 1919 bzw. eine Notiz von 1931 in höchst fatale Erscheinung.

Das erste Referat verbrach im Jahre 1919 ein als „R. A., ingénieur-chimiste“ zeichnender Mitarbeiter der Zeitschrift „La Parfumerie moderne“⁵⁾, der unter dem Titel: „Histoire de la découverte des refroidisseurs appelés „Liebig’s“, meine Erstpublikation von 1908¹⁾ einem ausführlichen Bericht zu Grunde legte. In diesem Referat-Bericht ist die Quelle des Originals angeführt, allerdings mit einiger Nonchalance: „Cette question a été étudiée par Max Spiter(!), Chemischer Zeitung (statt: Chemiker-Zeitung) 1908, page 3 et Kahlbaum (D. Chem. G. Ber. 1896, page 96); ces deux auteurs sont d'accord pour attribuer la découverte de cet appareil si utilisé en chimie à trois auteurs 1) un français anonyme en 1770, 2) Chr. Weigel en 1771, 3) un Finlandais Jean Gadolin“. Der Referent vermengte nicht nur die Befunde Kahlbaums und von mir in dieser Frage, sondern blieb ohne Ahnung davon, dass bereits 1908, wenige Monate nach meiner Erstpublikation, der additiv-aufklärende Aufsatz von mir über „Lavoisier und der Gegenstromprinzip-Kühlapparat“²⁾ in demselben Jahrgange der Zeitschrift erschienen war, in dem die von ihm referierte Arbeit abgedruckt ist, worin eben jener „français anonyme“ als mit Lavoisier identisch, von mir erkannt wurde.

In dem „Chemischen Zentralblatt“⁶⁾ ist 1919 über jenen französischen Referat-Bericht referiert worden! Als Original-Autor ist jener R.-A.-Referent angeführt. Und dann wird referiert: „Die Entdeckung des Gegenstromprinzips an Kühlern ist nicht Liebig zuzuschreiben, sondern unabhängig voneinander machten sie ein Franzose, dessen Name unbekannt ist, im Jahre 1770, Christian Weigel im Jahre 1771 und ein Finnländer Jean (!) Gadolin“. Weder der Redakteur des Chem. Zentralbl. noch der betr.

³⁾ Ebenda, Seite 654: Lavoisier und der Gegenstromprinzip-Kühlapparat.

⁴⁾ Chemische Apparatur 1, 65–70, 86–88 (1914): Zur Vorgeschichte der Gegenstromprinzip-Kühlapparates; ebenda 14, 221–223, 239–241 (1927): Zur Geschichte des Gegenstrom-Kühlapparates; ebenda 16, 59–61, 174–177 (1929): Nachtrag zur Geschichte des Gegenstrom-Kühlapparates; ebenda 17, 216 (1930): Sprechsaal-Notiz über Süßenguts Lapsus (und abwegige Mentalität) in Fragen u. a. über den Ursprung des Gegenstromprinzips bei Kühlern.

⁵⁾ Paris, 12, 10–12 (1919).

⁶⁾ 1919, III, 209.

Referent merkten, dass es sich um ein Referat nach einer deutlich angegebenen Quelle handelte, und dass in demselben Zentralblatt, einige andere Referate von späteren meiner Arbeiten über dieses Thema zu finden sind.

Eine Notiz aus jüngster Zeit, in der „Chemischen Fabrik“⁷⁾, von F. Mach und R. Herrmann „Über die Wirksamkeit einiger gebräuchlicher Rückflusskühler“ macht es nicht besser. In einer Fussnote schreiben sie: „Nach R. A. (Chem. Zentr. 1919, III, 209) soll nicht Liebig die Entdeckung des Gegenstromprinzips an Kühlern, sondern unabhängig voneinander ein unbekannter Franzose im Jahre 1770, Christian Weigel 1771 und Jean (!) Gadolin, ein Finnländer, gemacht haben“.

Es ist zur Verhütung einer weiteren Fortpflanzung dieses frisch auflebenden Lapsus erforderlich, dass das Chemische Zentralblatt sein Versehen von 1919 in irgend einer klaren Weise berichtigt.

Und es ist immer wieder erforderlich, darauf hinzuweisen, dass der Gegenstromprinzipkühler zu Unrecht als Liebig'scher bezeichnet wird, dass er vielmehr als Weigelscher benannt werden muss⁸⁾.

Berlin, Mai 1931.

⁷⁾ Die Chemische Fabrik 4, 157–159 u. Forts. (1931).

⁸⁾ Im Anschluss an meine früheren Ausführungen^{1–3)} zu diesem Thema mögen hier noch folgende Ergänzungen Platz finden:

a) Im Jahre 1879 berichtete Truchot, Professor an der Akademie in Clermont, in den Annales de chimie et de physique (5) 18, 289–319; (auch als Sonderdruck, betitelt: Les instruments de Lavoisier, relation d'une visite à la Canière, Puy-de-Dôme, ou se trouvent réunis les appareils ayant servi à Lavoisier; Paris 1879, in Oktav, 31 Seiten), u. a. folgendes: „Parmi les appareils réunis dans le cabinet, deux petits modèles en fer-blanc méritent de fixer l'attention; ce sont deux variantes d'un appareil imaginé pour la distillation de l'eau de mer...“. Es handelt sich hier um jenen angeblichen Magellan (Magalhaens')schen Apparat zur Entsalzung von Meerwasser durch Destillation, worüber ich mich früher ausführlich³⁾,⁴⁾ verbreitet habe.

b) Es ist interessant, dass der Meerwasser-Destillationsapparat von Irving³⁾,⁴⁾, 1772 Joseph Priestley zur Imprägnierung von Wasser mit Kohlensäure, also zur ersten Erzeugung von künstlichem Mineralwasser inspiriert hatte. In seinen „Experiments and Observations on different Kinds of Air“ (Bd. II, Seite 65) schildert Priestley seine ersten Versuche im Jahre 1767 zur Imprägnierung von Wasser mit Kohlensäure durch einfaches Stehenlassen des Wassers in flachen Schalen, innerhalb des Gärtraumes einer henachbarten Brauerei, und fährt dann fort: „Being at dinner with the Duke of Northumberland, in the spring of the year last mentioned (1772) his Grace produced a bottle of water distilled by Dr. Irving, for the use of the navy. This water was perfectly sweet, but like all distilled water, wanted the briskness and spirit of fresh spring waters“. Priestley fasste sogleich den Gedanken, solches Wasser mit Kohlensäure zu imprägnieren. Auf Einladung des Marineministeriums begab er sich dann in Begleitung eines Protektors, Sir George Savile's dorthin und demonstrierte die Anfertigung solcher künstlich mit Kohlensäure gesättigten Wässer, worüber er in Band II seiner erwähnten „Experiments“ noch ausführlicher berichtete.

BOEKAANKONDIGINGEN.

537.12(022)

- J. B. Hoag, *Electron Physics*, 208 pp., New-York
D. van Nostrand, 1929, \$ 3.—

Dit boek bedoelt door eenvoudige uiteenzettingen gecombineerd met een reeks van over de twintig meet-experimenten den student met de belangrijkste begrippen en enkele praktische toepassingen van de natuurkunde der electronen vertrouwd te maken. De keuze der stof wordt gekarakteriseerd door b.v. de volgende metingen: e , e/m van het electron, dracht van α -deeltje, absorptie van α -, β -, γ -, Röntgenstralen, radioactieve vervalskonstante, karakteristieken van trioden en fotocellen, verder door de aanhangsels over hoogvacuumtechniek, de verschillende gebruikte instrumenten en hunne calibratie. Talrijke (Amerikaansche) literatuurverwijzingen en eenige tabellen en „Problems” zijn toegevoegd. Dit levendig en pretentieloos geschreven boekje zal aan menigen onderwijsgever welkom zijn.

P. Ehrenfest.

* * *

530.145 : 534.01(022)

- G. P. Thomson, *The Wave-Mechanics of Free Electrons*, 172 pp., 15×23 cm, 53 fig., London,
McGraw-Hill Publ. Co., Ltd. New-York 1930,
12/6; \$ 2.50.

- W. Heisenberg, *Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie*, 117 pp., 22 fig., S. Hirzel, Leipzig, 1930, RM. 7.—, Leinen RM. 8.50.

- N. F. Mott, *An Outline of Wave Mechanics*, 155 pp., 20 fig., London, Cambridge Univ. Press 1930, 8/6.

- K. K. Darrow, *Elementare Einführung in die Wellenmechanik*, 102 pp., 3 Abb., 1929. S. Hirzel Leipzig, kartonn. RM. 5.—.

- A. Landé, *Vorlesungen über Wellenmechanik*, 132 blz., 15 Abb., Akad. Verlagsges., Leipzig 1930. RM. 9.50.

- Arthur March, *Die Grundlagen der Quantenmechanik*, 2. Aufl., 293 pp., 6 Fig., J. A. Barth, Leipzig. RM. 24.—; geb. RM. 26.—.

- E. U. Condon and Ph. Morse, *Quantum Mechanics*, (International series in physics I) 250 pp., 28 fig., McGraw-Hill Book Cy., New-York, London, 1929, \$ 3.—.

- M. Born u. P. Jordan, *Elementare Quantenmechanik*, (Struktur der Materie IX), 434 pp., Julius Springer, Berlin, 1930. RM. 28.—; geb. RM. 29.80.

- P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, (International series of monographs on physics), 257 pp., Oxford University Press, 1930. 17 Sh. 6 d.

- P. A. M. Dirac, *Die Prinzipien der Quantenmechanik*, ins Deutsche übertragen von Dr. W. Bloch, VII, 280 pp., S. Hirzel, Leipzig, 1930. RM. 18.—, Leinen RM. 20.—.

- H. Weyl, *Gruppentheorie und Quantenmechanik*, 2. Aufl., 366 pp., S. Hirzel, Leipzig, 1931. RM. 24.—, geb. RM. 26.—.

- Arthur Haas, *Quantenchemie*, 71 pp., 7 fig., Akad. Verlagsges. Leipzig, 1929. RM. 3.80.

We willen hier trachten de bovengenoemde boeken door enkele korte opmerkingen zoover te kenschetsen, dat onze lezers eventueel kunnen uitzoeken welk van deze boeken voor hen met het oog op een bepaald doel het geschiktst is.

Tevoren zij echter opgemerkt: zelfs een bescheiden indringen in den gedachtengang der quantummechanica en in hare toepassingen (b.v. vraagstukken over de vorming en bouw der moleculen) is zonder een vrij hoog liggend minimum van mathematische middelen onmogelijk.

Betrekkelijk bescheiden laat zich het mathematische apparaat houden, als een boek, zooals dat van Thomson, zich beperkt op toepassingen in een speciaal experimen-

teel gebied: Thomson plaatst de experimenten over de interferentie der kathodestrallen in het centrum van zijn behandeling. Een gebied, waarop hij zelf zoo vele mooie bijdragen geleverd heeft.

Heisenberg, een der grondvesters der Quantummechanica speelt het klaar, door eerst de fundamentele experimenten en de principieele vragen (speciaal die der onnauwkeurighedsrelatie) te behandelen, aan den lezer reeds vele belangrijke en interessante dingen over de quantummechanica bij te brengen, voordat hij hem al dieper en dieper in het mathematische apparaat betreft, dat voor het verder doordringen juist onontbeerlijk wordt.

Zoo gauw het er echter om gaat den lezer, zij het ook slechts elementair, een „doorsnede” door de quantummechanica en hare toepassingen te toonen, moeten van het begin af aan de integratie der differentiaalvergelijkingen van trillende continua en dergelijke mathematische hulpmiddelen voorbereid en gebruikt worden. Hoe meer men daarbij nog berekeningen wil vermijden, des te vaker is men dan genoodzaakt de bewijzen door beweringen te vervolledigen of ook de stof nauwer te begrenzen. Een vergelijking tusschen het dieper indringend boek van Mott en het op bescheidener doel gerichte boek van Darrow laat dit duidelijk zien.

Het kleine boek van Landé (gedrongen behandeling), het omvangrijkere van March (uittmuntend door bijzonder zorgvuldige bespreking van die punten, die moeilijk te begrijpen zijn) en het boek van Condon en Morse (dit geeft ook de rekenkundige toepassingen op vragen, het atoom en molecuul betreffend meer in détail) — deze boeken vormen een overgang, tot die werken, die de quantum-mechanica in den vollen omvang van haar ontwikkeling willen behandelen.

Het boek van Born en Jordan gebruikt daarbij principieel alleen het mathematische apparaat der matrix-rekening, die eerst (tot blz. 80) in abstracto ontwikkeld en daarna op zeer verschillende problemen der quantummechanica toegepast wordt b.v. optische activiteit, magneto- en elektro-optische effecten, zwevingswetten enz.

Dirac gebruikt in hoofdzaak zijn eigen operatoren-rekening, die in staat stelt de golvingsmechanica van De Broglie en Schroedinger aan den eenen kant en de behandelingswijze der quantummechanica van Heisenberg en Born aan den anderen kant tot een hoogere eenheid samen te vatten. Dit buitengewoon scherpzinnige en diepe boek is door zijn axiomatische formulering zeer moeilijk zonder geschikte voorbereiding (b.v. door het boek van March) te bestudeeren.

Weyl's boek is hoofdzakelijk daarop gericht, om aan te toonen, wat het mathematische apparaat der „groepen-theorie” voor de quantummechanica verrichten kan. Het was (voor alles door het werk van Wigner) vooreerst duidelijk geworden, dat wegens de verwisselbaarheid der (onder elkaar volkomen gelijksoortige) elektronen de permutatiegroep een rol speelt in de quantummechanica der atomen en molekulen. En eveneens de groep der draaiingen en spiegelingen in de ruimte wegens bepaalde symmetrie-eigenschappen der atomen en molekulen, en de Lorentzgroep vanwege de relativistische invariantie. Weyl vat nu dit alles met de operatorenrekening van Dirac (een bepaalde groep van lineaire transformaties in een oneindig dimensionale ruimte) tot een groepentheoretisch geheel tezamen, waarnaar in de literatuur steeds meer verwezen wordt.

Voor den scheikundige is het wat vervelend, dat de nieuwere golvingsmechanische theorie der homoöpolaire verbindingen (London, Heitler) zoo nauw aan vragen der permutatiegroepen verbonden is. Het kleine boekje van Haas zal hem kunnen helpen in dit opzicht eenigszins nerveus te worden en ernaar uit te kijken, waar men toch deze dingen wel zou kunnen leeren.

P. Ehrenfest.

* * *

O. Gerhardt, Das Komponieren in der Parfümerie. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1931, Leipzig, 404 pp., RM. 26.—, geb. RM. 28.—.

Er wordt in dit boek bijzonder de nadruk gelegd op het feit, dat volgens den schrijver parfümerie een kunst is. Het is hoofdzakelijk voor den parfumeur geschreven; toch zal de scheikundige, en natuurlijk vooral hij, die in een reukstofbedrijf werkzaam is, er zeer veel van zijn gading in vinden.

Tengevolge van den voortdurenden vooruitgang van onze kennis van de chemie en bereiding van reukstoffen is het werk van den parfumeur veelal ingrijpend veranderd. De parfumeur van vroeger kon volstaan met de kennis van een betrekkelijk gering aantal, bijna uitsluitend natuurlijke, reukstoffen; thans heeft hij te doen met zeer vele synthetische of langs half synthetischen weg bereide reukstoffen. Het verbruik van de natuurlijke reukstoffen is daarbij niet verdwenen, doch wellicht nog toegenomen. De etherische oliën worden misschien nog meer verbruikt dan vroeger, echter veelal bevrijd van de vaak als ballast te beschouwen terpenen en sesquiterpenen. Het aantal fixateurs naast de oude, zooals muskus e. a. is groot. De parfumeur moet dan ook een veel grooter gebied beheerschen dan vroeger; het boek van Gerhardt zal hem daarbij een welkome leidraad zijn.

Behalve een inleiding over de physiologie van de parfümerie, de bereidingswijze van parfums, het beoordeelen van den geur en dergelijke, het chemisch gedrag en de stabiliteit van de reukstoffen, vindt men uitgebreide hoofdstukken over het samenstellen van de talloze parfumtypen, waarbij geregeld recepten worden aangegeven. De parfumeering van zeep en cosmetica wordt uitvoerig behandeld. Ten slotte oplosbaarheidstabellen en een uitvoerige lijst van Duitsche, Fransche en Engelsche vaktermen.

Het boek is voor de praktijk met goede kennis van zaken geschreven, met weglating van onnoodige theoretische beschouwingen; ook met de niet-Duitsche publicatie's is ruimschoots rekening gehouden.

Een voor een ieder, ook al heeft hij niet speciaal met reukstoffen te doen, aanbevelenswaardig boek.

A. Reclaire.

* *

Kurzes Lehrbuch der Chromgerbung von Prof. Dr. G. Grasser, Vorstand d. Institutes für Gerberei-Wissenschaft a. d. Kaiserl. Universität Sapporo (Japan); 56 tabellen en 34 afbeeldingen, 223 pp., 15 × 23 cm., Ferdinand Enke, Stuttgart, 1931, RM. 15.—; geb. R.M. 16.50.

Dit boek is als 19e deel van Enke's Bibliothek für Chemie und Technik verschenen, die door Prof. Vanino uitgegeven wordt. De behoefte aan dit boek is mij, ondanks de voorrede van den schr., niet duidelijk geworden.

Het algemeene deel (pg. 1—71) bevat o. a. Grasser's eigen onderzoekingen in de laatste jaren met zijn Japansche medewerkers; onderzoekingen, die tot heden alleen uit het vakblad „der Gerber” bekend waren. Natuurlijk ontbreken de onderzoekingen van Stiasny en zijn school niet, die voor de theorie der chroomlooiing baanbrekend zijn geweest, hebben echter niet de plaats, die hun toekomt.

De geschiedenis, theorie en soorten van chroomlooiing (pg. 71—94) vermeldt bijna niets nieuws. Het speciale deel (pg. 94—178) dat de praktijk der chroomlooiing behandelt is, als „Leitfaden für Praktiker” veel te beknopt. Bovendien is er geen behoefte aan een verkorte herhaling van Jettmar's Chromgerbung of Lamb's Chrometanning waarvan Mezey een goede Deutsche bewerking gaf.

De afbeeldingen van machines zijn allen van dezelfde fabriek en wekken den indruk of er slechts één fabrikant van dergl. machines is.

De chemische bedrijfscontrole der chroomlooiing is uit Grasser's Handbuch für Gerbereichemische Laboratorien afgedrukt, zooals Schr. zelve aangeeft.

Gezien de vorige boeken van Grasser (Einführung in die Gerberei-Wissenschaft en het bovengenoemde Handbuch) kan het boek voor den buitenstaander eenig gemak opleveren, voor den vak-scheikundige biedt het weinig nieuws en voorziet het niet in een behoefte.

Druk en uitvoering zijn goed verzorgd, de prijs is bijzonder hoog.

J. L. van Gijn.

* *

Dr. A. Kiemeier, Der Färberlehrling im Chemie-examen. Wittenberg, A. Ziemsen, 1930, 4. verm. und verb. Aufl., hrg. von Dr. W. Zänker; 282 pp., 14 × 22 cm, leinen geb. RM. 16.—.

Dit boek bevat vele gegevens betreffende eigenschappen en toepassingen van chemicaliën in de verschillende takken der textielindustrie. Het overzicht is vrijwel volledig; zoowel meer gebruikelijke stoffen als soda, glauberzout, zeep e.d. als minder bekenden bijv. looistoffen enz. worden besproken. Het chemisch gedeelte is zeer eenvoudig gehouden; het boek is niet zoozeer een leerboek voor den textielchemicus dan wel een uitgebreid overzicht, maar dan vrij elementair, over de textielchemicaliën. Wat direct opvalt, is de eigenaardige wijze van behandeling; het boek is geschreven in den vorm van vraag en antwoord, wat aan den stijl zeker niet ten goede komt en evenmin aan het vlug doorwerken. Doch tenslotte is de inhoud belangrijker dan de vorm. Het boek is aan te bevelen aan allen, die iets met textielchemie te maken hebben. Druk en uitvoering zijn goed.

T. W. A. Borgesius.

* *

C. Benedicks and H. Löfquist, Non-metallic Inclusions in Iron and Steel. London, Chapman and Hall, 1930, 311 pp., 16 × 25 cm, geb. 30/—.

De inhoud van dit boek zou men in het kort kunnen samenvatten als de physische chemie der in ijzer en staal voorkomende insluitingen van niet-metalen, afkomstig hetzij van de reacties, die in het gesmolten en gestolde metaal plaats hebben, hetzij van speciaal toegevoegde slakkenvormende stoffen.

Behalve een literatuurstudie bevat het onderzoekingen van de schrijvers, beiden specialisten op dit gebied. Eerst komt een overzicht van de stollingsdiagrammen der binaire, ternaire en quarternaire systemen van de in ijzer en staal voorkomende elementen in het bijzonder ijzer en mangaan, met zuurstof, zwavel en stikstof, toegelicht met een groot aantal microfotografen. Daarna volgt de kwalitatieve en kwantitatieve analyse der slakinsluitingen langs macro- en micrografischen en langs chemischen weg. Ten slotte worden in het kort de factoren besproken, die op de vorming en de verdeling der insluitingen invloed hebben, alsmede de maatregelen, die mogelijk zijn om hun ontstaan grootendeels te voorkomen.

De determinatie der slakinsluitingen is een der moeilijkste problemen der metallurgie en het boek is ongetwijfeld een belangrijk hulpmiddel bij de oplossing er van.

P. Schoenmaker.

* *

E. Herzinger, Die Textilchemie in der Praxis; Auskunftsbuch über die chemisch-technischen Verfahren und Spezial-Vorschriften der Faserverarbeitung. Wittenberg, A. Ziemsen, 214 pp., 23 × 15 cm, geb. RM. 12.—, zonder jaartal.

De ondertitel geeft eigenlijk den inhoud aan. Van textielscheikunde vindt men in dit boekje niets. Het bevat een uitgebreide verzameling recepten en voorschriften

op chemisch-technologisch gebied der vezelveredeling. Ten deele is er patentliteratuur in verwerkt, grootendeels berustende op voorschriften op ervaring, zooals ook daaruit blijkt, dat enkele verfrecepten een plaats krijgen. Nieuws brengt het werkje eigenlijk weinig; wel is het gemakkelijk al deze voorschriften bijeen te hebben. Of het boekje den aanschaffer een grootere vakbibliotheek besparen kan, zooals de schrijver in het voorbericht aankondigt, mag betwijfeld worden. Uit den inhoud noemen wij: voorschriften enz. over o. a. wasschen (ook technische waschmiddelen), carboniseeren, bleeken, waterdicht-impregneering, onontvlambaarmaken, verwijderen van vlekken, enz. De uitvoering is keurig.

T. W. A. Borgesius.

* * *

Die Reaktionen anorganischer, basischer Farbkörper mit Leinöl, von Dr. K. Charisius und Prof. Dr. E. Kindscher, Mitteilung aus dem staatlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem (Fachausschuss für Anstrichtechnik, Heft 10), V. D. I.-Verlag, Berlin 1931, 28 pp. met 67 tabellen, 21 × 30 cm, R.M. 4.—

Dit geschrift bevat onderzoekingen over de voor de praktijk vaak nuttige, soms echter ook zeer hinderlijke, chemische wisselwerkingen tusschen lijnolie en de zoo-genaamde „basische” pigmenten: loodmenie, loodglit, loodwit, sulfoloodwit (basisch loodsulfaat) en zinkwit. De schrijvers hebben ten eerste de veranderingen bestudeerd, die in mengsels van deze droge verfstoffen met een betrekkelijke overmaat van lijnolie, alsmede in „strijklare” lijnolieverven, in den loop van eenige weken onder „normale” omstandigheden kunnen plaats vinden. Vooral het sterk uiteenlopende gedrag van verschillende soorten loodmenie onder overigens gelijke condities werd uitvoerig onderzocht.

Terwijl bij deze eerste serie het „drogen” van de olie zoo veel mogelijk was uitgeschakeld, werden daarna een reeks van proeven genomen om na te gaan, hoe de genoemde pigmenten met de lijnoliebestanddeelen in drogende-verfilmen reageren. Hierbij bleef loodglit buiten beschouwing.

In alle gevallen werd door tal van analytische bepalingen getracht een inzicht in de gevormde reactieproducten te verkrijgen. De uitkomsten zijn als een aanwinst te beschouwen op een gebied, dat ook in Nederland sinds jaren de aandacht der verf-fabrikanten en -verbruikers trekt.

C. P. A. Kappelmeier.

* * *

A. Benrath, Physikalische Chemie. 2. Teil. Thermische und photochemische Gleichgewichts- und Geschwindigkeitslehre. Wissenschaftliche Forschungsberichte Band XIV. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff, 1925, 192 pp., 15 × 22 cm. RM. 8.50, geb. RM. 9.70.

Dit boek is een verzameling van meest zeer korte referaten van publicaties op bovengenoemd gebied, verschenen tussen 1914 en 1925. Het zal zeker het opzoeken van literatuur over een onderwerp vergemakkelijken. Daar het aantal geciteerde verhandelingen ongeveer 1300 bedraagt, is de inhoud van elk referaat echter meestal zeer beknopt.

Door de willekeurig getrokken grens (1914) en het zeer losse verband tussen de referaten lijkt mij het doel: een inzicht te geven in de algemene gang van de wetenschap, niet bereikt.

In dit deel worden alleen de heterogene, twee- en meerstofs-systemen behandeld. Dit is vrij volledig geschied, al is de woordkeus soms verwarrend of onjuist.

Bij de reactiesnelheden ontbreekt de belangrijke heterogene katalyse van gasreacties. Het gebruik van de „activiteiten” zou de behandeling van de invloed, die de oplosbaarheid van weinig oplosbare stoffen van

electrolyten ondervindt, zeer ten goede zijn gekomen.

Het boek kan van nut zijn, om snel te overzien welke systemen en reacties onderzocht zijn van 1914 tot 1925. Uitvoerige registers besluiten het werk.

J. A. A. Ketelaar.

* * *

The Physical Principles of the Quantum Theory, by W. Heisenberg; translated into English by C. Eckart and F. C. Hoyt. London, Cambridge Univ. Press, 186 pp., 13 × 19 cm, 8/6.

In zeer beknopte en zeer zakelijke vorm worden eenige nieuwe begrippen der natuurkunde besproken. De schrijver begint met het begrip „onzekerheidsrelatie” te ontwikkelen en daarna worden de voorstellingen der atoom- en der golftheorie kritisch ontleed. Tenslotte worden in een apart hoofdstuk eenige belangrijke experimenten der moderne physica besproken, terwijl aan het eind van het boek de wiskundige opbouw der quantumtheorie wordt gegeven. Waarschijnlijk doordat het Engelsch uit het Duitsch vertaald is, mist het die helderheid, die vaak het lezen van oorspronkelijk in de Engelsche taal geschreven boeken zoo aangenaam maakt.

A. P. W. Münch.

* * *

Die bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers, von Dr. med. Ernst Singer. Jena, Gustav Fischer, 1931; 96 pag., 16 × 23 cm, RM. 5.—, geb. RM. 6.50.

De eerste 56 bladzijden bevatten een uitstekend en volledig overzicht van de enorme literatuur over de bacteriën, die in water kunnen voorkomen, hun belang voor het drinkwateronderzoek en de methoden (kiemgetal, colititer) voor hunne bepaling.

De 10 volgende pagina's geven eenige eigen proeven over de waarde van de coliproeven en de „presumptive test”. Tot slot volgt een uitvoerige werkwijze voor het onderzoek der monsters.

De stof is, helaas, niet verdeeld in hoofdstukken; daardoor is de indeeling wat onsystematisch en weinig overzichtelijk.

Dit boekje is desondanks zeer aan te raden voor ieder, die wat dieper op het bacteriologisch wateronderzoek wil ingaan.

E. L. Krugers Dagneaux.

* * *

Abstracts of Scientific and Technical Publications from the Massachusetts Institute of Technology, including Abstracts of Doctors' Theses; No. 7 July 1930—December 1930, 56 pp.; 15 × 23 cm. The Technology Press, Cambridge, Mass. 1931.

Dit werkje bevat referaten van de werkzaamheden, aan genoemd „Institute of Technology” verricht, zoodat men van aldaar bewerkte proefschriften. De onderzoekingen bewegen zich niet alleen op het gebied der Chemisch-, Mechanisch-, Electrotechnisch-Engineering, doch evenzeer op dat der Aeronautisch- en Civil-Engineering, Physics, Mathematics, Biology and Public Health, Economics, Humanics etc.

R. Verschuur.

* * *

Die Einheitsverfahren für Untersuchung von Trinkwasser, Blattfolge I, Verlag Chemie, 1931. Verkrijgbaar tegen vooruitbetaling van RM. 1.20 aan den „Schriftführer der Fachgruppe für Wasserchemie des Ver. Deutscher Chemiker”, Dr. H. Bach, Essen, Johannastr. 16, Postscheckkonto Essen nr. 25575.

Deze eerste serie voorschriften maakt een voorzichtig

begin, na vele en langdurige interne voorbereidingen, met de publicatie van „genormaliseerde” methoden van onderzoek. Zij zijn als „Normungsvorschlag” te beschouwen, en geven de richting aan voor de verdere bewerking der „Einheitsverfahren”.

De 21 nrs., die behandeld worden, zijn samengevat in de groep: monsterneming voor chem. en phys. onderzoek en de onderzoeken, noodig voor de bepaling der uiterlijke hoedanigheden van het water.

Daar blijkens het „Vorwort” op- en aanmerkingen speciaal worden verzocht, mogen er enkele hier volgen:

Bij de reeks onderzoeken (blz. 3) die „an Ort u. Stelle” moeten worden uitgevoerd, zou naast de verschillende genoemde (o.a. vrij chloor, vrij CO_2 , O_3) zeker ook genoemd mogen worden de ontijzerbaarheid. Immers, in speciale gevallen kan de verzending van watermonsters een storenden invloed hebben op een later onderzoek der ontijzerbaarheid. En naast de bepalingen van HCO_3 , NO_2 , NO_3 enz., die zoo spoedig mogelijk moeten worden verricht (blz. 4), zouden zeker ook genoemd moeten worden NH_4^+ , alb. NH_4 , „chloorgetal” (b.v. volgens Froboese).

Lees op blz. 9 voor Cynaphyzeen: Cyanophyzeen.

Een moeilijk punt zal blijven het maken van troebelingsstandaardvloeistoffen; zullen verschillende werkers met het gegeven voorschrift eenzelfde allerfijnst kiezelgoer krijgen?

Naast deze opmerkingen is stellig een woord van waardeering en gelukwensch op zijn plaats voor de voorloopig bereikte resultaten.

A. Massink.

PERSONALIA, ENZ.

Bij Kon. besluit is, voor het studiejaar 1931—1932, benoemd tot rector-magnificus van de Rijksuniversiteit te Leiden Prof. Dr. J. J. Blanksma.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is met lof bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Bijdrage tot de kennis van de evenwichten welke bij Böseken's configuratiebepalingsmethode voor glykolen en oxyzen een rol spelen”, de heer N. Vermaas, scheikundig ingenieur, geboren te Schiedam.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Eenvoudige thiozwavelzuurcarbonzuren”, de heer K. H. Klaassens, geb. te Groningen.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer H. A. J. Janssen.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer C. C. Bolt, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer S. L. Muller.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F mejuffrouw C. R. van den Handel en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde G Ir. R. S. Kleinkramer.

* * *

Aan de gemeentelijke H. B. S. en Hogere Handelsschool te Groningen is benoemd tot tijdelijk leeraar in de scheikunde de heer F. J. Leupen te Leeuwarden.

* * *

Het bekende boek van Dr. A. E. van Arkel en Dr. J. H. de Boer over „Chemische binding als electrostatisch verschijnsel” (D. B. Centen, Amsterdam), is thans ook in Duitsche bewerking verschenen (bij Hirzel in Leipzig).

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN:

- W. Hüchel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1931, Bd I, 410 blz., Bd II, 352 blz.
- O. D. Lyon, Das periodische System in neuer Anordnung, 2. Aufl., Leipzig, Deuticke, 1931, 64 blz.
- N. Groen en P. v. d. Wielen, Praecepta pharmacopoeae Nederlandicae, Amsterdam, Centen, 1931, 124 blz.
- J. L. Snoek, Beginselen der moderne zaalacoustiek, Amsterdam, Centen, 1931, 92 blz.
- P. M. Vèzes, Leçons de chimie physique, 2me édit. Paris, Vuibert, 1929, 548 blz.
- B. Waeser, Alkalien und Erdalkalien in ausgewählten Kapiteln, Dresden, Steinkopff, 1931, 196 blz.
- E. Gorter en W. C. de Graaff, Klinische Diagnostiek. Bacteriol., serolog., en chem. onderzoekingsmethoden, 4e druk, Leiden, v. Doesburgh, 1930, 503 blz.
- J. W. Baker, Natural terpenes, London, Methuen, 1930, 169 blz.
- A. Chaplet, Dictionnaire des produits chimiques commerciaux et de la droguerie industrielle, Paris, Dunod, 1930, 306 blz.
- P. Duhem en J. Dubost, L'ionisation et ses applications médicales, Paris, Gauthier—Villars, 1930, 105 blz.
- G. Déjardin, Les quanta, Paris, Colin, 1930, 224 blz.
- K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1931, 784 blz.
- C. Matschoss, Beiträge zur Geschichte der Technik und Industrie, 20. Bd, Berlin, V.D.I. Verlag, 1930, 221 blz.
- T. P. Hilditch, Les procédés catalytiques en chimie appliquée, Paris, Dunod, 1931, 321 blz.
- E. Bauer, Die Maschinenformerei und Kernmacherei in der Eisen-giesserei, Halle (Saale), W. Knapp, 1931, 72 blz.
- E. Bauer, Herstellung der Abgüsse in der Graugießerei, Heft 11, Halle (Saale), W. Knapp, 1930, 72 blz.
- E. Becker, Die Formpraxis in der Metallgiesserei, Heft 14, Halle (Saale), W. Knapp, 1931, 114 blz.
- J. Billiter, Electrometallurgie des solutions aqueuses, 2me édit., Paris, Dunod, 1930, 323 blz.
- A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektro-statische Erscheinung, Leipzig, S. Hirzel, 1931, 320 blz.
- W. H. Waggaman, Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers, New-York, Chemical Catalog Cy., 1927, 370 blz.
- A. Wright, Industrial filtration, Vol. I, New-York, Chemical Catalog Cy., 1923, 335 blz.
- W. P. White, The modern calorimeter, New-York, Chemical Catalog Company, 1928, 190 blz.
- Potash bibliography to 1928 (annotated), Washington, Government Printing Office, 578 blz.
- G. S. W. Marlow, Law and industry, London, Baillière, Tindall & Cox, 1929, 319 blz.
- C. G. Milbourne, The removal of hydrogen sulphide from gas by means of iron oxide with special reference to humidity conditions, Baltimore, Johns Hopkins Univ., 1930, 89 blz.
- L. Logan, An investigation of the manufacture of water gas with especial reference to the decomposition of steam, Baltimore, Johns Hopkins Univ., 1929, 105 blz.
- C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, Bestandteile und Zusammensetzung der einzelnen Pflanzen und deren Produkte, Phanerogamen, 2. Band, 2. Aufl., Jena, Gustav Fischer, 1931, 871 blz.
- G. W. Caron, Gewijzigde arbeidswet 1919, Dordrecht, G. W. Pieters, 1931, 283 blz.
- H. Wagner, Lehrbuch der Chemie für Maschinenbauschulen, Leipzig, M. Jänecke, 1931, 261 blz.
- Recueil des règlements, prescriptions, recommandations concernant les industries du carbure de calcium, de l'oxygène, de l'acétylène et de la soudure autogène, Paris, Office central de l'acétylène, 1930, 141 en 16 blz.
- H. Diergarten, Zur Bestimmung der Gase in Metallen, besonders des Sauerstoffs in Eisen und Stahl, nach dem Heissextraktionsverfahren, Düsseldorf, Verlag Stahleisen m. b. H., 1930, 35 blz.
- R. W. Pohl, Physical principles of electricity and magnetism, London, Blackie & Son, 1930, 356 blz.

NIEUWE BOEKEN *).

- G. André, Chimie agricole. II. Chimie du sol; Paris, 328 blz.
- A. Jerome, Colloid chemistry; principles and applications; New-York, 1931, 270 blz.

*) In deze rubriek worden de titels van nieuwe boeken opgenomen, voor zoover deze nog niet ter bespreking zijn ontvangen. Aanvullingen worden gaarne verwacht.

- J. R. Partington, A school course of chemistry; London, 384 blz.
 F. Rüdorff, Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten; Berlin, 344 blz.
 A. Smith, Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie auf elementarer Grundlage; Karlsruhe, 804 blz.
 R. Arend & L. Doermer, Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie an höheren Lehranstalten; Leipzig, 144 blz.
 W. H. Westphal, Physik: Ein Lehrbuch für Studierende an den Universitäten und technischen Hochschulen; Berlin, 1930, 571 blz.
 L. March, Les principes de la méthode statistique; Paris, 808 blz.
 K. Kohlenberg und O. Reifeastahl, Wegweiser durch die Chemie, etc., Braunschweig, 29 blz.
 K. Fajans, Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen; Braunschweig, 137 blz.
 A. S. Eddington, Étoiles et atomes; Paris, 1931, 188 blz.
 R. W. M. Gibbs, The adjustment of errors in practical science; London, 112 blz.
 Neil E. Gordon, Introductory chemistry; Yonkers on Hudson 624 blz.
 A. Haas, The new physics; New-York, 1931, 172 blz.
 J. Chadwick, Radioactivity and radioactive substances; London, 116 blz.
 C. J. Lynde, Everyday physics; New-York, 590 blz.
 A. Lafay, Cours de physique, Tome I, Paris, 666 blz.
 Chamié, Caillet et Fournier, Tables relatives à la décroissance et à l'accumulation du radon ou émanation du radium; Paris, 14 blz.
 A. Haas, La mécanique ondulatoire; Paris, 1931, 198 blz.
 Wm. Gowland, The metallurgy of the nonferrous metals, London, 633 blz.
 K. Pfizenmaier, Die Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten sowie Molkereihilfsstoffen, Stuttgart, 224 blz.
 A. Böhme & C. Lucanus, Der Verlauf der Staublungenerkrankung bei den Gesteinhauern des Ruhrkohlgebietes, Berlin, 147 blz.
 H. I. Schlesinger & A. M. Link, Laboratory manual of general chemistry, New-York, 135 blz.
 E. Picard, Un coup d'oeil sur l'histoire des sciences et des théories physiques, Paris, 103 blz.
 W. D. Henderson, The new physics in everyday life, 798 blz.
 K. Memmler, Materialprüfungsweisen, Berlin, 110 blz.
 F. Schoofs, Hygiène et toxicologie industrielles, Paris, 273 blz.
 H. Biagoch, Lexikon der Papierverarbeitung, Berlin, 241—304 blz.
 F. Kohl, Luxuslederfabrikation, Berlin, 174 blz.
 C. H. Rogers, A textbook of inorganic pharmaceutical chemistry; Philadelphia, 676 blz.
 S. H. Adams, Modern sewage disposal and hygienics, London, 484 blz.
 A. W. C. Harrison, Pigment manufacture, London, 1930, 270 blz.
 O. Schöne, Grundlagen für den Entwurf von Braunkohlenbrikettfabriken und Möglichkeiten zur Verbesserung ihrer Entstehung; Berlin, 175 blz.
 J. J. Bootsgezel, Steenkool, Deventer.
 A. ten Bosch, Viertalig technisch woordenboek; Deventer, 555 blz.
 L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers; Berlin.
 J. W. Whitaker, Mining physics and chemistry; London.
 M. Mühlpfordt, Kompendium der normalen und pathologisch-physiologischen Chemie; Freiburg.
 M. Luckiesh, Artificial sunlight; New-York.
 L. V. Dodds, Modern sunlight; London.
 H. Diergarten, Zur Bestimmung der Gase in Metallen; Düsseldorf.
 W. Vignal, Les rayons ultra-violets et infra-rouges; Paris.
 J. Stark, Fortschritte und Probleme der Atomforschung; Leipzig, 112 blz.
 J. Pryde, Recent advances in biochemistry; Philadelphia.
 V. Vernadskii, La biosphère, Paris.
 A. Reitz, Apparate und Arbeitsmethoden der Bakteriologie. Band I; Stuttgart.
 L. Haberlandt, Das Herzhormon, Jena.
 P. Luy, Chemische und physikochemische Untersuchungen des Blutes und Serums normaler und an infektiöser Anämie erkrankter Pferde; Hannover.
 W. Voskuil, Minerals in modern industry; London, 350 blz.
 L. S. Marks, Mechanical engineers' handbook; London, 1930.
 Tiffeneau, Abrégé de pharmacologie; Paris.
 O. Warburg, The metabolism of tumors; London.
 Siemens Jahrbuch 1930; Berlin.
 W. Müller, Technische Tabellen und Formeln; Berlin, 1930, 151 blz.
 F. Kollmann, Handbuch der Technik; Stuttgart.

- P. Thieme, Ueber Mutterkorn in Getreide, Mehl und Brot, seinen Nachweis und die Verhütung von Mutterkornvergiftungen; Berlin.
 K. Schmorl, Vom Getreidekorn zu Mehl und Backwaren; Leipzig.

OVERZICHTEN EN BESCHOUWINGEN. IV. *)

- R. H. Crist, Wat zijn kettingreacties? J. Chem. Educ. 8, 504—09 (1931).
 R. A. Millikan, De tegenwoordige stand der theorieën en experimenten over atoomsplitsing en atoomsynthese. Nature 127, 167—70 (1931).
 C. D. Ellis, Nieuwe opvattingen over radioactiviteit. Ibid. 127, 275—78 (1931).
 E. Rabinowitsch, Bandenspectra. Z. Elektrochem. 37, 91—108 (1931).
 T. L. de Bruin, Het geheimschrift der spectraallijnen. Physica 10, 305—16 (1930).
 A. H. Compton, De optica der Röntgenstralen. J. Optical. Soc. Am. 21, 75—89 (1931).
 B. Lange, Photocellen in wetenschap en techniek. Naturwissenschaften 19, 103—07 (1931).
 E. L. Fidge, Stralingspyrometrie. Chem. Eng. Mining Rev. 23, 189—94 (1931).
 Ch. C. Nitchie, Spectroscopische apparaten in de industrie. Mech. Eng. 53, 123—26 (1931).
 J. Bernamont, Toepassing der Röntgenstralen bij het onderzoek van metalen. La Nature 1931 I, 210—15.
 M. C. Huggins, Vaste stof, waaruit en waarom bestaat zij? Sci. Monthly 32, 140—49 (1931).
 R. Schingwitz, De dissociatie der sterke electrolyten in niet-waterige oplossing. Z. Elektrochem. 36, 61—74 (1930).
 A. Laurence Curl, De inwerking van basen op niet-metalen. J. Chem. Educ. 8, 490—97 (1931).
 A. Novelli, De keto-functie. Rev. Centr. Estud. Farm. Bioq. 19, 628—40 (1930).
 R. Escat Serra, Azijnzuur volgens het Dreyfus-procédé. Quim. Ind. 7, 305—07 (1930).
 Anon., Eenige nieuwe methoden ter bereiding van azijnzuur en azijnzuuranhydride. Rev. gén. mat. plast. 6, 352—55; 531—33 (1930).
 Anon., Eenige nieuwe methoden ter bereiding van azijnzuur en azijnzuuranhydride. Rev. univ. soies artif. 5, 1301—07; 1657—59 (1930); 6, 29—39 (1931).
 L. Desvergues, 1,3,5 Trinitrobenzol of benziet. Chimie & industrie 25, 3—17 (1931).
 Anon., De glycerinen. Mon. prod. chim. 13, No. 143, 12—13; No. 144, 3—7 (1931).
 J. F. Garret, Melkzuur. Ind. Eng. Chem. 22, 1153—54 (1930).
 W. Fuchs, Geschiedenis en huidige stand van het kolenonderzoek door oxydatie. Fuel 9, 581—86 (1930).
 Herzog, De nieuwste geneesmiddelen gedurende de laatste 40 jaar. Metallbörse 21, 508—09 (1931).
 F. Haurowitz, Over de chemie der enzymen, hormonen en vitaminen. Pharm. Presse 1930, 161—65.
 Anon., Vitamine-B. Nature 127, 204—05 (1931).
 E. C. Negrete, De in de pharmacie gebruikte thiosulfaten of hyposulfieten. Rev. Centr. Estud. Farm. Bioq. 19, 486—93; 561—71 (1930).
 T. W. Hughes, Actieve kool, zijn bereiding en industriele toepassing. Chem. Engin. Mining Rev. 23, 113—16 (1930).
 H. N. Eavenon, Overzicht over de kolenindustrie in 1930. Min. Met. 12, 10—14 (1931).
 R. Lessing, Vooruitgang op het gebied der kolenzuivering. J. Soc. Chem. Ind. 50, 84—87 (1931).
 F. Prockat, De stand van het verwerken van steenkolen in de Vereenigde Staten van Amerika. Kohle u. Erz 28, 72—77; 106—11 (1931).
 Ch. Berthelot, De huidige stand van het vraagstuk der verkoksing bij lage temperatuur en de bereiding van kunstmatige anthraciet. Rev. metall. 27, 672—79 (1930).
 W. N. Ipatiew, De ontwikkeling der hydreering. Oil Gas J. 29, No. 38, 30, 126, 129, 130, 132 (1931).
 M. W. Boyer, Hydreering in de mineraalolie-raffinage. Chem. Met. Eng. 37, 741—45 (1930).
 R. Salmoni, Moderne opvattingen over detonatie in verbrandingsmotoren. Giorn. chim. ind. applicata 13, 12—19 (1931).
 A. Gillet, Overzicht over den huidige stand van de steenkolenchemie. Ind. chim. belge (2) 1, 535—44 (1930).

*) Zie ook blz. 339.

- Anon., Hydreering onder druk en haar toepassing in de Amerikaanse petroleumindustrie. Chem. Trad. J. 87, 403—04 (1930).
 W. T. Cooke, Het onderzoek van de verbranding in samenhang met den vooruitgang der chemie. Chem. Eng. Mining. Rev. 23; 122, 26 (1930).
 F. Fischer, Over de ontwikkeling van onze benzine-synthese uit CO en H₂ bij gewonen druk. Brennstoff-Chem. 11, 489—500 (1930).
 J. Gwosdz, Over nieuwe wegen om brandstofvergassing door middel van zuurstof van waarde te maken voor de industrie. Chem. Ztg. 54, 529—30; 550—51 (1930).
 R. Kissling, Nieuws in de petroleumindustrie. Erdöl u. Teer 6, 606—08. (1930); 7, 27—30 (1931).
 N. Mayer, Nieuws in de „cracking“-industrie. Petrol. 27, 56—59 (1931).
 Anon., De petroleum-industrie in 1930. Min. Met. 12, 27—30 (1931).
 F. P. Stroup, Zeventig jaren petroleum. Am. J. Pharm. 102, 631—51 (1930).
 O. Philipp, De vooruitgang op het gebied van vuurvaste materialen in Frankrijk in 1928—29. Feuerfest 6, 161—68; 177—79 (1930).
 C. R. Plattmann, De vooruitgang van het cementonderzoek in 1929. Zement 19, 722—24 (1930).
 Anon., De porcelain-industrie. Papermaker 80, 20—25 (1930).
 O. Knapp, De vooruitgang der glasindustrie in het vorige jaar. Glashütte 61, 73—75 (1931).
 H. Wiesenthal, Nieuws uit de „Quarzgut“- en glasindustrie. Ibid. 61, 91 (1931).
 W. Graulich, „Onbreekbaar“ glas. Chem. techn. Rundschau 45, 1021—23 (1930).
 W. Steger, Technische vooruitgang der „Feinkeramik“ in 1930. Keram. Rundschau 39, 47—53; 62—66 (1931).
 E. Lancaster—Jones, Het zoeken naar mineralen met wetenschappelijke instrumenten. J. Sci. Instr. 8, 34—44 (1931).
 W. F. Schoboen, Ammoniaksynthese volgens het Mont-Cenis-procédé bij lagen druk. Chem. Met. Engin. 28, 82—86 (1931).
 F. Muhlert, De waterstof en zijn betekenis voor gas-, cokes- en chemische industrie. Wasser u. Gas 21, 545—46 (1931).
 R. Becker, Het drogen der producten van de chemische fabriek. Chem. Met. Eng. 38, 94—96 (1931).
 C. G. Schwalbe, Moderne laboratoriuminrichting. Chem. Fabr. 4, 111—13 (1931).
 K. Geisler, Meer chemici in industrie en bedrijf. Isolatiemateriaal, een arbeidsveld voor den chemicus. Ibid. 4, 49—51 (1931).
 A. M. Thomas, De physica van isolatiemateriaal. World Power 15, 23—27; 113—15 (1931).
 A. Bourgain, De fabricage van photographische films. La Nature 1930, II, 385—89 (1930).

C. GROENEVELD.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

S. te A. Voor zoover ons bekend, bestaat hier te lande geen instelling, waar men *photocopies* van verhandelingen, verschenen in chemische tijdschriften, kan bestellen.

De Geschäftsstelle der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin W10, Sigismundstr. 4, deelt echter in het Chem. Zentralblatt het volgende mede:

„Photokopien von Original-Arbeiten aus Zeitschriften, die in der Gesellschaftsbibliothek vorhanden sind, oder von eingesandten Originalen, werden zu folgenden Preisen geliefert:

Preise pro Blatt in Reichsmark

Format	Mitglieder d. Deutschen Chem. Gesellschaft 1)		Chemische Hochschul-Institute 2)		Nichtmitglieder	
	weisse Schrift	schwarze Schrift	weisse Schrift	schwarze Schrift	weisse Schrift	schwarze Schrift
12×18 cm	0.30	0.90	0.15	0.45	0.60	1.80
18×24 cm	0.60	1.80	0.30	0.90	1.20	3.60
24×32 cm	0.90	2.70	0.45	1.35	1.80	5.40

Bestellungen mit dem Kennwort „Beschleunigte Ausführung“ werden tunlichst umgehend gegen einen Zuschlag von 100 % geliefert.

1) Der Name des Mitgliedes muss bei der Bestellung angegeben werden (Fabriken, Institute usw. können satzungsgemäss nicht Mitglieder sein).

2) Die Preise für chemische Hochschul-Institute haben nur Gültigkeit, wenn der Direktor persönlich bescheinigt, dass die Photokopie für die Unterrichts- oder Forschungszwecke des Instituts gebraucht wird.

Bestellungen mit genauen Angaben (Verfasser, Titel, Literaturstelle der Veröffentlichung, Stelle des Referats im Zentralblatt, gewünschte Ausführung und Format) sind an die unterzeichnete Geschäftsstelle zu richten.

Falls nähere Angaben fehlen, wird die Ausführung in dem zweckmässig erscheinenden Format geliefert. Sollte das vom Besteller gewünschte Format eine zu starke Verkleinerung ergeben, durch welche die klare Lesbarkeit der Kopie beeinträchtigt wird, so behalten wir uns vor, das nächst grössere Format zu verwenden.

Die Zustellung erfolgt durch die Geschäftsstelle unter Nachnahme zuzüglich Verpackungs- und Postgebühren.

* * *

Overdrukjes. Men geve liefst op het handschrift reeds het aantal gewenste overdrukjes op en vulle op de drukproef dit aantal nog eens in. Over bijzonderheden (bedrukt omslag, enz.) correspondeere men rechtstreeks met de drukkerij.

* * *

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

* * *

Formulieren voor het voorstellen van nieuwe leden zijn op aanvraag verkrijgbaar aan het Secretariaat der Nederl. Chem. Vereniging: Graaf Florisstraat 36, telef. 30972, Rotterdam.

* * *

Niet-leden der Nederl. Chem. Vereniging. De Redactie zou gaarne een zooveel mogelijk volledige lijst aanleggen van Nederl. chemici, die niet-lid onzer Vereniging zijn. Zij roept de medewerking van alle leden in, om haar daarbij behulpzaam te zijn. Opgaven zende men, liefst spoedig, aan het Redactie-bureau, Zoeterwoudsche Singel 15, Leiden.

* * *

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

* * *

Vertraging. Mededeelingen, bestemd voor het Chem. Weekblad, zende men rechtstreeks aan de Redactie, Zoeterwoudsche Singel 15, Leiden. Verzending aan het Secretariaat der Nederl. Chem. Vereniging, geeft begrijpelijkerwijs eenige vertraging. Daarheen zende men echter wel de gegevens, die onder „Mededeelingen van het Alg. Bestuur“ vermeld worden.

* * *

Omvang van het Chem. Weekblad. Ten einde het mogelijk te maken, dat de omvang van de afleveringen, voor zoover nodig, op 16 blz. wordt gehouden, is versterking der inkomsten gewenscht. Door uitbreiding van het aantal *donateurs* en *leden*, waaraan ieder lid kan medewerken, zal het mogelijk zijn, ons orgaan hoe langer hoe meer aan de wenschen der lezers te doen beantwoorden.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming aangeboden:

A. ten Bosch, Viertalig technisch woordenboek, 5 deelen.
 M. L. Fisher, Laboratory manuel of organic chemistry.

Ter overneming gevraagd:

Chem.-Kalender 1930 of 1929.

Balans, gevoeligheid ca. 0.5 mg, draagkracht 50 g.