NUMMER 1588 — 3 MAART 1934 — 31e Jaargang, No. 9

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18, (part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong, Dr. R. T. A. Mees, Dr. J. W. Terwen en Ir. F. G. Waller.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695, postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Contributie 1934. — Drogende oliën. — Explosie-symposium. — Snelle publicatie. — Ir. J. van Beynum, Ir. F. W. J. Boekhout †. — Dr. A. E. van Arkel, Dipoolmoment en physisch-chemische eigenschappen, I. — Prof. Dr. J. P. Wibaut, Katalytische methoden in de organische chemie. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Chemische Arbeidsbeurs. — Aangeboden betrekkingen, werk, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Sectie voor kolloidchemie. — Viscositeitsdag. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 30 December 1933 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als buitengewoon lid.

Candidaat-leden:

S. A. Posthumus, cand. scheik. ing., den Haag, de Perponcherstraat 129;

Ir. H. Hoog, Amsterdam (C.), Piet Heinkade 8;

beiden voorgesteld door Prof. Dr. F. E. C. Scheffer en Mej. Dr. Ir. A. E. Korvezee, beiden den Haag.

* * *

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst. [1])

Blz. 33, Corbeau (Mej. Ir. L.), den Haag, Wassenaarsche weg 140A.
„ 44, Heux (Dr. J. W. le), Utrecht, Maliebaan 41.
„ 48, Jacobs (Ir. G. H. W.), Venlo, Nieuwstraat 48.
„ 65, Petit (Ir. Th. P. L.), Maastricht, Victor de Stuersstraat 32.
„ 66, Prakke (Dr. Ir. F.), Eindhoven, H. Verrieststraat 13.
„ 77, Ultée (Dr. A. J.), Bussum, Jacob Obrechtlaan 9.

* * *

Contributie 1934.

De penningmeester verzoekt den leden, de voor 1934 verschuldigde contributie te voldoen, bij voorkeur door storting of overschrijving op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Dordrecht.

De contributie bedraagt:

voor leden in Nederland en in Ned. O.- en West-Indië *f* 15.—, met abonnement op het Recueil *f* 21.—;

voor leden in het buitenland *f* 18.—, met abonnement op het Recueil *f* 24.—.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,
Burgem. de Raadtsingel 23*f*, Dordrecht,
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Drogende oliën.

De „Delftsche Chemische Kring" heeft voor de maand Maart een serie van zes lezingen georganiseerd, verdeeld over drie avonden, alle betrekking hebbende op het onderwerp: „drogende oliën". Het programma is als volgt vastgesteld:

Maandag 12 Maart, 20 uur:

Prof. Dr. J. Böeseken: De kenmerkende zuren der drogende oliën.
Dr. Ir. J. van Loon: De polymerisatie van lijnolie en houtolie.

Maandag 19 Maart, 20 uur:

Prof. Dr. H. I. Waterman (mede namens Ir. C. van Vlodrop): De hydreering van chinese houtolie.
Dr. C. P. A. Kappelmeier: De middelen voor het verbeteren van oliefilmen en een vergelijking van de voornaamste eigenschappen van olie- en olielakfilmen met die van filmen van enkele andere organische stoffen.

Woensdag 28 Maart, 20 uur:

Dr. C. A. Lobry de Bruyn: Het houdbaarheidsonderzoek van verven.
Dr. R. S. Dantuma: Het physies onderzoek van verf- en lakfilms.

De lezingen zullen gehouden worden in een collegezaal van het scheikundig laboratorium der T. H. aan de Westvest.

Belangstellenden zijn gaarne welkom.

Eventueel gewenschte nadere inlichtingen en introducties worden verstrekt door den secretaris Dr. J. Hoekstra, Hof. v. Delftlaan 42, tel. 1743.

Explosie-Symposium.

Op blz. 69 van dit Weekblad is het programma opgenomen van dit Symposium over *explosieve reacties* en *explosieve stoffen*, dat 20 en 21 Maart a.s. te Leiden in het Anorganisch-chemisch Laboratorium (Hugo de Grootstraat 27) zal worden gehouden.

Dit symposium, hetwelk uitgaat van de Secties voor bedrijfschemie en physische chemie, is *voor a le belangstellenden* toegankelijk. Het zal den secretaris der Sectie voor physische chemie, Dr. J. P. Werre (Leiden, Lammenschansweg 20) echter aangenaam zijn, indien men thans reeds opgeeft, of men het Symposium denkt bij te wonen. (*Deze opgaaf is niet bindend*).

Snelle publicatie.

Dat het *Chemisch Weekblad* de gelegenheid biedt voor het zeer vlug publiceeren van een nieuwe vondst, is wel algemeen bekend. Een *kort* artikel, dat 's Maandags op het Redactiebureau aankomt en geen figuren bevat, kan in de aflevering van den eerstvolgenden Zaterdag verschijnen.

Maar ook in *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* kan men een beknopte verhandeling *zeer snel* opgenomen zien. Begrijpelijkerwijs moet zij dan geheel persklaar en in duplo (liefst in triplo) *getypt* inkomen. Hoe korter de mededeeling is en hoe eerder zij na de verschijning eener aflevering binnenkomt, des te grooter is de kans, dat zij in de eerstvolgende aflevering wordt opgenomen.

[1]) Van nu af zullen onder dit hoofd alle adreswijzigingen en veranderingen van titel en beroep, die ter kennis van den Secretaris komen, worden vermeld De bladzijden verwijzen naar het binnenkort verschijnende Chemisch Jaarboekje, deel I A.

637.0 : 92B

Ir. F. W. J. BOEKHOUT. †

Op den 5en Februari j.l. is te Voorburg op 64-jarigen leeftijd overleden F. W. J. Boekhout, scheikundig ingenieur en oud-directeur van de Bacteriologische Afdeeling van het Rijkslandbouwproefstation te Hoorn.

Reeds dadelijk na zijn op 21-jarigen leeftijd afgelegd examen voor technoloog te Delft trad Boekhout in dienst bij het Rijkslandbouwproefstation te Hoorn, aanvankelijk als scheikundige bij de contrôlewerkzaamheden ten behoeve van den landbouw, zooals deze destijds bij de oprichting dezer proefstations werden uitgevoerd. Het station te Hoorn onderscheidde zich toen reeds van de andere proefstations door de aanwezigheid van een bacteriologisch laboratorium, bedoeld voor het verrichten van bacteriologische onderzoekingen op het gebied der zuivelbereiding. Hier was het Dr. J. W. C. Goethart, die bij Boekhout belangstelling voor de bacteriologie wist te wekken, zoodat deze bij het vertrek van Goethart in 1897 tot bacterioloog werd benoemd, niet dan nadat hij eenige maanden in het laboratorium van Prof. Beijerinck had gewerkt.

Ruim 34 jaar is hij leider geweest van dit bacteriologisch laboratorium, totdat zijn gezondheidstoestand hem noopte op 1 November 1931 zijn ontslag uit den Rijksdienst te vragen.

In deze 34 jaren heeft Boekhout stap voor stap de bacteriologische zijde van het zuivelbedrijf doorvorscht en aan de aan dit bedrijf nauw verbonden problemen gearbeid, van het oogenblik af, waarop er practisch nog nauwelijks een zuivelbacteriologie bestond, tot in het tijdvak van thans, nu overal ter wereld de bacteriologie der zuivelproducten als een practisch hoogst belangrijk vak in tal van laboratoria bestudeerd wordt. Het belang van de studie van landbouwkundige vraagstukken werd in den loop van dit tijdperk steeds beter ingezien, hetgeen b.v. in ons land geleid heeft tot de splitsing der Rijkslandbouwproefstations in stations voor wetenschappelijk onderzoek (Groningen en Hoorn) en in stations voor contrôleonderzoek (Wageningen en Maastricht). Bij deze reorganisatie werd Boekhout in 1917 benoemd tot directeur der bacteriologische afdeeling.

De zuivelbacteriologie, zooals wij die thans kennen, is voor een groot deel mede opgebouwd door Boekhout. Zijn onderzoekingen volgden steeds logisch op elkander en het terrein werd stelselmatig doorzocht. Eerst werd het kernprobleem der kaasbereiding behandeld, de beteekenis der melkzuurbacteriënflora voor de Nederlandsche kaassoorten, daarop volgden de kaasgebreken, terwijl op het gebied der boterbereiding genoemd mogen worden de ontdekking der boteraromabacteriën en onderzoekingen over boterschimmels.

Typeerend is, dat Boekhout zich niet van zijn weg liet dringen, zich taai vasthield aan de taak, zooals hij die zichzelf streng stelde, zich daarom steeds uitsluitend bezig hield met kernproblemen, die de fundamenteele kennis over zuivelbacteriologie konden vergrooten, en steeds bewust kleinere onderzoekingen van slechts illustratieve waarde voorbij ging. Ten minste men vindt deze laatste niet onder zijn publicaties.

Toch heeft de zuivelpraktijk in ons land nooit tevergeefs een beroep gedaan op de bacteriologische afdeeling van het Rijkslandbouwproefstation te Hoorn, als het ging om hulp bij moeilijkheden. Op het gebied van verstrekking van adviezen is in die jaren een groote reeks belangrijke diensten verricht aan de zuivelbereiders hier te lande, waarbij het geldelijk voordeel voor dengene, die advies vroeg, dikwijls zeer groot was. Het vele werk, dat hierbij gedaan werd, kwam niet in het openbaar, maar is toch belangrijk genoeg geweest om hier gememoreerd te worden.

Volge hier nog, ter oriënteering van belanghebbenden, een lijst van publicaties, voor zoover deze in het Nederlandsch verschenen zijn.

Over lange wei. Landb. Tijdschr. **6**, 49, 145 (1898).
Bijdrage tot de kennis van het kaasrijpingsproces (met J. J. Ott de Vries), Verslag Proefzuivelboerderij Hoorn, 1900, 5.
Bijdrage tot de kennis der lebstremming (met J. J. Ott de Vries), Landb. Tijdschr. **8**, 314 (1900).
Onderzoek omtrent hooibroei, Verslag. Proefzuivelboerderij Hoorn, 1901, 49.
Over ruwvezelgisting in de pens, Ibid. 1901, 50.
Persvoer, Ibid. 1901, 54.
Kaasrijping, Ibid. 1901, 58.
Iets over de bereiding van kalfroom, Ned. Weekblad Zuivelber. Veeteelt **7**, No. 47 (1902).
Over het rijzen der kaas (met Ott de Vries), Verslag. Proefzuivelboerderij Hoorn 1903, 79.
Over hooibroei (met Ott de Vries), Ibid. 1903, 85.
Veranderingen, die in stalmest optreden bij bewaren, Ibid. 1903, 92.
Over „blauw" in de kaas, Ned. Weekblad Zuivelber. Veeteelt **9**, No. 38 (1903).
Over de Edammerkaasrijping, Verslag. Proefzuivelboerderij Hoorn 1904, 62.
Over hooibroei, Ibid. 1904, 83.
Over de Edammerkaasrijping, Ibid. 1905, 22.
Over hooibroei, Ibid. 1905, 32.
Over Edammerkaasrijping, Ibid. 1906, 76.
Over „korte" kaas, Ibid. 1906, 83.
Over hooibroei, Ibid. 1907, 45.
Over hooibroei, Ibid. 1908, 43.
Over „korte" kaas, Ibid. 1908, 49.
Over een tweetal kaasgebreken, Ibid. 1909, 84.
De gistingsproef en de reductaseproef, Off. Orgaan Alg. Ned. Zuivelbond **4**, No. 24 (1909).
Over hooibroei (met Ott de Vries), Verslag. landb. onderz. Rijkslandbouwproefstations **7**, 26 (1910).
Over tabaksfermentatie (met Ott de Vries), Ibid. **8**, 26 (1910).
Over den invloed van pathologische melk op het zuivel, Verslag. Proefzuivelboerderij Hoorn 1910, 122.
Over het gebrek „knijpers" in Edammerkaas, Ibid. 1911, 81.
Over korte kaas (met Ott de Vries), Verslag. landb. onderz. Rijkslandbouwproefstations **9**, 5 (1911).
Over het gebrek „knijpers" in Edammerkaas, Verslag. Proefzuivelboerderij Hoorn 1912, 92.
Over „boekelscheuren" in kaas (met Ott de Vries), Verslag. landb. onderz. Rijkslandbouwproefstations **11**, 5 (1912).

Over hooibroei (met Ott de Vries), Verslag. Proefzuivelboerderij Hoorn 1913, 99.
Over normale gasvorming in kaas (met Ott de Vries), Ibid. 1915, 73.
De methode-Duclaux (met Ott de Vries), Ibid. 1915, 86.
Het gebrek „knijpers" in Edammerkaas (met Ott de Vries), Ibid. 1915, 97.
Botergebreken, Ibid. 1917, 42.
Aromavormers bij de roomzuring (met Ott de Vries), Ibid. 1917, 48.
Over beschimmelde boter, Ibid. 1918, 31.
Onderzoek over den witten rand bij Goudsche- en Edammerkazen, Ibid. 1919, 34.
Over een kaasschimmel (met J. van Beynum), Ibid. 1922, 95.
Over het ontstaan van salpeterranden in kaas (met W. van Dam en J. van Beynum), Ibid. 1926, 1.
Aromabacteriën en botergebreken (met J. van Beynum), Ibid. 1926, 266.
Over het „laat optredend los" bij Goudsche kaas (met J. van Beynum), Ibid. 1928, 1.
Roode vlekken op beschimmelde boter (met J. van Beynum), Ibid. 1930, 1.
Over Röntgenologisch onderzoek van kaas (met E. Brouwer), Ibid. 1930, 241.

Vele dezer verhandelingen zijn ook verschenen in de Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations.

Hoorn. J. VAN BEYNUM.

541.56

DIPOOLMOMENT EN PHYSISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN, I

door

A. E. VAN ARKEL.

Inleiding.

Wanneer een electrische stroom door materie gaat, blijken daarbij meestal atomen of moleculen met electrische ladingen een rol te spelen. Zeer stabiel zijn deze ionen in oplossingen van bepaalde verbindingen; bijzonder uitvoerig bestudeerd zijn hierbij vooral de oplossingen in water. In hoeverre de physisch-chemische eigenschappen van dergelijke oplossingen bepaald worden door de electrische lading, die de ionen dragen, is in de laatste tientallen jaren veel duidelijker geworden door de electrolyt-theorie van Debije en Hückel, die een aantal moeilijkheden, waarmede de oudere theorieën (Arrhenius) te kampen hadden, opheft. Wij kunnen wel zeggen, dat wij op het oogenblik een vrij volledig inzicht hebben in de beteekenis van de electrische lading der ionen voor het physisch-chemisch gedrag van de oplossingen.

Wanneer wij uitgaan van een verdunde oplossing van NaCl in water en deze concentreeren, dan zullen de ionen zich tot de moleculen vereenigen. Nu is het merkwaardige, dat in de oudere theorie als haast vanzelfsprekend wordt aangenomen, dat bij deze vereeniging de ladingen van de ionen verdwijnen. Dit is echter heelemaal niet noodzakelijk; evenmin als de ionen hun lading afgeven aan de omringende watermoleculen, moeten zij noodzakelijk hun lading afgeven aan een tegengesteld geladen ion. Men kan de zaak ook anders zien: men kan ook zeggen, dat de lading der ionen de oorzaak is van de krachten, die de ionen naar elkaar drijven, en dat het juist deze krachten zijn, die de binding in het molecuul veroorzaken. Wij komen er dan toe, de chemische binding als een electrostatisch verschijnsel te beschouwen (Kossel). Nu berust echter de chemische binding zeker niet *alleen* op electrostatische aantrekking, maar bij de alkalihalogeniden bijvoorbeeld is deze kracht zeker wel de overheerschende; wij mogen gerust aannemen, dat bij deze verbindingen meer dan 95 % van de bindingsenergie electrostatische energie is (Born)*).

Het beeld van het molecuul NaCl wordt nu zeer eenvoudig; het bestaat uit twee ionen met tegengestelde ladingen, schematisch voor te stellen door figuur 1. Het heeft geen lading meer: dat beteekent echter niet, dat het ten opzichte van het electrisch veld ook volkomen indifferent zou zijn. Integendeel, het is duidelijk, dat dit lichaam in een electrisch veld, ook in een homogeen veld, gericht zal worden, omdat de positieve en de negatieve lading in verschillende richtingen gedraaid worden.

Denken wij ons in, dat er een terug drijvende kracht is, die zich tegen deze instelling verzet, dan zal het molecuul over een bepaalden hoek draaien, die bij een bepaalde veldsterkte des te grooter is, naarmate de lading grooter is en de afstand tusschen die ladingen grooter. De draaiing in het veld leert ons dus iets over de grootte van het *product* van *lading* en *afstand der ladingen*. Dit product heet dipoolmo-

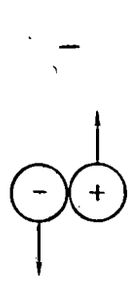


Fig. 1.

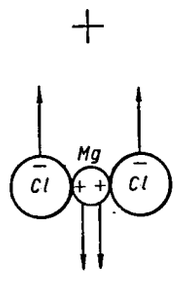


Fig. 2.

ment (μ). Zooals wij zullen zien, kunnen wij dit product gemakkelijk bepalen: hoe groot de afstand is, kan alleen in enkele gevallen, en nog maar bij benadering, uit andere gegevens worden afgeleid.

Het is gebleken, dat stoffen zonder dipoolmoment betrekkelijk zeldzaam zijn, daar bij de meeste bindingen tusschen atomen ladingsverschillen aanwezig zijn. Alleen bij volkomen symmetrischen bouw van het molecuul heffen de dipolen, die daarvan het gevolg zijn, elkaar op. Om dit te laten zien, kiezen wij het $MgCl_2$, waarvan het molecuul een bouw heeft, schematisch in figuur 2 aangegeven. Het is duidelijk, dat dit lichaam geen dipoolmoment heeft, want het electrisch veld zal geen draaiing teweeg-

---

*) Voor een samenvatting zie: A. E. v. Arkel en J. H. de Boer, Chemische binding als electrostatisch verschijnsel: Amsterdam, D. B. Centen, 1930.

brengen, aangezien de krachten op de drie ionen elkaar volkomen compenseeren.

Wij zouden ook kunnen zeggen: het $MgCl_2$-molecuul heeft twee dipoolmomenten, die tegengesteld gericht zijn en elkaar volkomen compenseeren. Van deze voorstelling zullen wij dikwijls gebruik maken. Het zal nl. blijken, dat het zeer vaak voorkomt, dat in een molecuul een aantal dipoolmomenten voorkomen, die bepaalde hoeken met elkaar maken. Ten opzichte van een electrisch veld gedraagt een dergelijk molecuul zich juist zoo, alsof het één enkel moment bezit, dat uit de aanwezige „partiaalmomenten" kan worden afgeleid door vectorieele samenstelling der dipolen, d. w. z. dezelfde wijze van samenstellen, die bij de samenstelling van krachten wordt toegepast. Grootte en richting van de „partiaalmomenten" worden door een pijl aangegeven. De bekende parallelogram-constructie levert dan het resulteerend moment (fig. 3). Zijn μ_1 en μ_2 twee momenten, dan is hun resultante

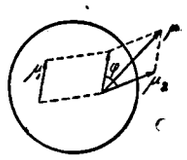


Fig. 3.

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\,\mu_1\mu_2 \cos\varphi}.$$

Een verbinding als CCl_4 zal geen moment hebben. Aannemelijk is, dat ieder der C-Cl-bindingen een moment heeft; wegens de symmetrie zal dit gericht zijn naar de hoekpunten van den tetraeder, waarvan het C-atoom het middelpunt is. De samenstelling van deze vier momenten levert echter de resultante nul. Dipoolvrijheid is om dezelfde reden te verwachten bij verbindingen als CH_4, C_2H_6, C_2Cl_6, C_2Cl_4, C_6Cl_6 en vele andere, die een dergelijken symmetrischen bouw hebben.

Wij zullen nu het electrisch veld gaan gebruiken om de grootte van de dipoolmomenten te bepalen. Maar voor wij dit doen, moeten wij ons eerst afvragen, wat er gebeurt, wanneer wij een verbinding, waarvan wij veronderstellen, dat ze *dipoolvrij* zal zijn, in een electrisch veld brengen.

Alle atomen bestaan uit een positief geladen kern met een of meer electronen, die niet volkomen star met elkaar gekoppeld zijn. De electronen bewegen zich om de kern in zoodanige banen, dat gemiddeld het atoom als geheel een symmetrisch geheel vormt en dus geen electrisch moment heeft [1]).

Brengt men een atoom of een molecuul, in een electrisch veld, b.v. tusschen de platen van een condensator, dan grijpen op hen electrische krachten aan, die kernen en electronen in de verschillende richtingen drijven. Aan de positieve zijde van het veld ontstaat een ophooping van negatieve electriciteit, doordat de electronen verschuiven en daar het geheel neutraal is, krijgt de andere helft van het molecuul een positieve lading. Het molecuul krijgt dus een dipool; daar de verschuiving evenredig is aan de veldsterkte E, zal het dipoolmoment gelijk zijn aan αE. De evenredigheidsconstante α, de polariseerbaarheid, hangt op eenvoudige wijze samen met de moleculairrefractie P

$$P = \frac{4\pi\alpha N}{3}$$

waarin N is het getal van Avogadro [2]); α is een typische atoomconstante, die van den aard der binding niet sterk afhankelijk is. Dat α met de refractie samenhangt, wordt begrijpelijk, wanneer men bedenkt, dat de refractie het gevolg is van de polarisatie der atomen door het electrische veld van het invallende licht.

Wat is nu in den condensator, die eerst geen materie tusschen de platen bevatte, veranderd, nadat wij er een materie, b.v. CCl_4, tusschen gebracht hebben?

In elk der moleculen ontstaan dipolen, eventueel samengesteld uit de dipolen, die in elk der atomen ontstaan. Al deze dipolen zijn parallel gericht.

Wij bekijken een dun laagje d van de stof op de negatieve plaat. Uit figuur 4 blijkt, dat hier door de polarisatie een overmaat aan positieve lading aanwezig is. Dit heeft het effect, alsof de lading op de platen (schijnbaar) verminderd is, dus alsof het veld tusschen de platen verminderd was. Bij dezelfde lading der platen is dus het veld kleiner geworden, laten wij zeggen in de verhouding ε, door in den condensator CCl_4 te brengen. Nu is echter ε de diëlectrische constante, zoodat er een verband moet bestaan tusschen de diëlectrische constante ε en de polariseerbaarheid α. Hoe grooter α, hoe grooter ε; exact wordt het verband gegeven door

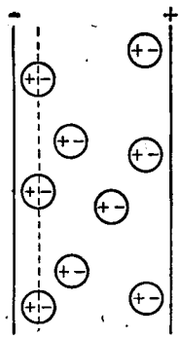


Fig. 4.

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\alpha$$

[Volgens de theorie van Maxwell is $\varepsilon = n^2$, waarin n de brekingsindex is. Hieruit volgt

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = P\,(\text{Mol. refractie}) = \frac{4\pi N}{3}\alpha\Big].$$

Wat verandert nu aan deze uitdrukking, wanneer de stof bovendien nog een vaste dipool heeft? Dan zullen behalve de door het veld geïnduceerde dipolen nog aanwezig zijn door het veld gerichte dipolen. Het aantal, dat gericht wordt, zal echter van de temperatuur afhankelijk zijn, want de temperatuurbeweging zal de oriëntatie door het veld tegenwerken en dus maken, dat bij hoogere temperatuur minder dipolen gericht zijn.

De exacte rekening leert, dat de bijdrage door de vaste dipolen evenredig is aan het quadraat van het dipoolmoment en omgekeerd evenredig aan de absolute temperatuur. Gevonden wordt:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3\,KT}\right) \quad . \quad . \quad II$$

Daarmede is dus de basis gelegd voor een meting van μ. Wij behoeven slechts de diëlectrische constante ε, de dichtheid d en de polariseerbaarheid α te meten om μ te kunnen bepalen. Daarbij is echter wel te bedenken, dat de uitdrukking alleen geldt

[1]) Hier wordt het beeld van Bohr's atoomtheorie gebruikt: de nieuwe golfmechanica geeft deze symmetrie nog duidelijker.

[2]) Zie voor de juiste afleiding van deze uitdrukking en voor die der volgende P. Debije, Polare Molekeln. Leipzig, 1929.

voor kleine concentratie der dipoolhoudende moleculen. Exact geldt zij voor gassen en ook voor verdunde oplossingen van een dipoolhoudende stof in een dipoolvrij oplosmiddel. In het laatste geval ondergaat de uitdrukking een wijziging, omdat tot het lid $\frac{4\pi N}{3}\alpha$ oplosmiddel en opgeloste stof beide bijdragen Laten van de N-deeltjes, die per grammolecuul aanwezig zijn, Nf_1 behooren tot het oplosmiddel, Nf_2 tot de opgeloste stof, dan dragen in het eerste lid Nf_1 deeltjes met een polariseerbaarheid α_1, Nf_2 deeltjes met een polariseerbaarheid α_2 bij, en in het lid $\frac{\mu^2}{3KT}$ alleen de Nf_2 deeltjes van de opgeloste stof. Inplaats van M komt het gemiddelde moleculairgewicht $M_1f_1 + M_2f_2$. Zoo krijgen wij dus

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\,\frac{M_1f_1+M_2f_2}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(f_1\alpha_1 + f_2\alpha_2 + f_2\,\frac{\mu_2}{3KT}\right)$$

Meestal mag men de volumen-contractie bij de menging verwaarloozen; dan kan men d berekenen uit de dichtheden der componenten met behulp van

$$\frac{M_1f_1}{d} = \frac{M_1f_1}{d_1} + \frac{M_2f_2}{d_2}$$

De gewone en meest betrouwbare gang is deze: ε wordt gemeten; daarna bepaalt men α_1 en α_2 uit de moleculaire refractie van de D-lijn; deze refractie kan dikwijls al voldoende nauwkeurig door additieve samenstellings van de atoomrefractie verkregen worden.

Bepalingen van het dipoolmoment zijn reeds voor honderden van stoffen, voor het meerendeel organische verbindingen, uitgevoerd. Het resultaat van deze metingen kan in het kort aldus worden samengevat:

1e. De verzadigde koolwaterstoffen zijn dipoolvrij, hoe gecompliceerd hun bouw ook moge zijn. Dit bewijst niet noodzakelijk, dat bij de bindingen C—C en C—H geen ladingsverschillen optreden. Debije toont aan, dat ook dan het resulteerend moment nul is, wanneer maar steeds de valentiehoeken precies dezelfde zijn als bij de regelmatig tetraedrische rangschikking. Voor deze opvatting pleit, dat ook C_3Cl_8 dipoolvrij is; want wij weten, dat ieder der C—Cl bindingen wel degelijk een moment heeft.

2e. Een alkylgroep gebonden aan een onverzadigde binding geeft aanleiding tot een dipoolmoment van ongeveer $0.5.10^{-18}$. Dit schijnt altijd het geval te zijn, onafhankelijk wat de onverzadigde binding is.

3e. Iedere groep (NO_2, halogenen, OH, NH_2) geeft een moment, dat van den overigen bouw van het molecuul weinig afhankelijk is, zoodat men in eerste benadering aan iedere groep een constant moment kan toekennen.

4e. Bij benzeen, aetheen, verder bij naphtaleen, is de richting van het moment der groepen C—F, C—Cl, C—Br, C—NO_2, C—CH_3 (wij zullen deze in het vervolg aanduiden als de groepen Cl, NO_2, CH_3 etc.) nagenoeg constant. Bij benzeen en naphteen-derivaten liggen de dipoolmomenten in het vlak van den benzeenring en gericht naar het middelpunt van dezen, zoodat de momenten in den ortho-stand hoeken van 60° met elkaar maken, in den meta- en para-stand hoeken van resp. 120° en 180°. Dit volgt hieruit; dat men de momenten van deze verbindingen tennaastebij kan berekenen door de momenten volgens den vectorregel samen te stellen.

Bij de CH_3-groep blijkt de richting 180° van de anderen af te wijken. Als bij de Cl-groep de negatieve pool naar buiten gekeerd is, is bij de CH_3-groep de positieve pool naar buiten gekeerd. Uitvoerige gegevens vindt men in een overzicht [3]) in dit Weekblad.

Dezelfde regels gelden met eenige beperking ook voor de naphtaleen-derivaten [4]).

Bij de aetheenverbindingen schijnen groepen in den trans-stand een hoek van 180° met elkaar te maken: de p-dihalogeen-aethenen althans vertoonen een moment nul. In den cis-stand schijnt deze hoek te liggen in de buurt van 60°; daaruit volgt, dat bij de 1.1 dichlooraethenen de hoek tusschen de Cl-groepen ongeveer 120° is, dus nog niet zeer sterk afwijkend van den normalen valentiehoek (109°). Wat de grootte van het totale moment betreft, is dus een trans-diaetheenderivaat te vergelijken met een p-dibenzeenderivaat, een cis-derivaat met een o.benzeenderivaat, terwijl het m.benzeenderivaat analoog is aan een 1.1.diaetheenderivaat.

5e. De groepen OH, NH_2, COOH, CN en hun derivaten als OCH_3, $HNCH_3$, $COOCH_3$, COCl gedragen zich niet zoo eenvoudig. Zeer waarschijnlijk ligt hier het moment niet in het vlak van den benzolring. Zoo kunnen wij begrijpen, waarom de p.dioxybenzeenen niet een moment nul hebben; blijkbaar wijzen bij deze verbindingen de momenten naar dezelfde zijde van het molecuul.

Bij deze groepen kunnen wij dus het totale moment niet vooruit berekenen, zoolang de ligging niet exact bekend is. Het is ook niet geheel zeker, dat bij deze verbindingen de hoeken, die de dipolen met de benzolringen maken, altijd dezelfde zijn.

6e. Hebben wij twee groepen in een aliphatische verbinding en wel aan verschillende koolstofatomen, dan zal volgens de klassieke chemie een vrije draaibaarheid der groepen te verwachten zijn. Het blijkt echter, dat deze draaibaarheid beperkt is; in het $ClCH_2CH_2Cl$ heeft een belangrijk deel der moleculen een configuratie, waarbij de Cl-atomen zoover mogelijk van elkaar verwijderd zijn. Het totale moment zal afhangen van het percentage der moleculen, dat dezen stand inneemt en daar dit voor stof tot stof verschillend is en bovendien van de temperatuur en het oplosmiddel afhangt, zal het totale moment eveneens van deze factoren afhankelijk zijn. Over deze kwestie raadplege men het artikel van Cohen Henriques [5]) in dit weekblad.

Later komen wij op de groep van lichamen nog terug.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 17 Januari 1934.

---

[3]) A. W. H. Aten, Chem. Weekblad **27**, 98, 235 (1930).

[4]) A. E. van Arkel en J. L. Snoek, Rec. trav. chim. **52**, 719 (1933).

[5]) Chem. Weekblad **31**, 2 (1934).

542.97

KATALYTISCHE METHODEN IN DE ORGANISCHE CHEMIE *)

door

J. P. WIBAUT.

Omzettingen tusschen verbindingen van koolstof verloopen meestal langzaam, de reacties hebben plaats tusschen moleculen ,welke niet ionogeen zijn gesplitst; in het bijzonder verloopen die reacties traag, waarbij typisch homopolaire atoombindingen moeten worden verbroken. Vandaar de groote beteekenis van katalyse, in den meest algemeenen zin, — invloed van waterstof- en van hydroxyl-ionen, invloed van het oplosmiddel, toevoeging van speciale katalysatoren — in het geheele gebied der praeparatieve organische scheikunde. Hoewel dus in een voordracht over de katalytische methoden in de organische chemie bijna alle typen van organisch-chemische reacties zouden kunnen worden besproken, wil ik mij beperken tot eenige groepen van additie- en substitutiereacties, waarbij de beteekenis van katalytische methoden bijzonder duidelijk is, omdat de daarmede verkregen resultaten veel beter zijn wat opbrengst en zuiverheid der eindproducten betreft dan vóór de ontwikkeling der katalyse mogelijk was.

Bij de additie van waterstof aan aliphatische en aromatische dubbele bindingen merkt men op, dat de zoogenaamde chemische reductiemiddelen, waarbij volgens een ouderwetsche uitdrukking waterstof in statu nascendi ontstaat, niet algemeen kunnen worden toegepast. Derivaten van alkenen, waarin een polaire groep voorkomt, dus onverzadigde alkoholen, aldehyden of zuren kunnen meestal door middel van zure of alkalische reductie waterstof aan de dubbele binding opnemen; de onverzadigde koolwaterstoffen zelve kunnen op deze wijze niet worden gereduceerd. Zeer opvallend was de weerstand tegenover reduceerende agentia bij het benzeen en bij vele andere cyclische verbindingen.

De onderzoekingen van Sabatier en Senderens [1]), welke uitmunten zoowel door de eenvoudige, doch meesterlijk uitgevoerde experimenten als door den zeer oorspronkelijken opzet, hebben den weg geopend voor de groote ontwikkeling der katalytische reductie.

De methodiek der Fransche onderzoekers, waarbij in de verdunde gasphase en bij verhoogde temperatuur werd gewerkt, is in twee richtingen verbeterd. Het thermisch effect van de additie van waterstof aan een dubbele binding is altijd exótherm; voor een geïsoleerde aetheenbinding bedraagt het ongeveer 30 k.cal. Aangezien deze reacties omkeerbaar zijn, zal men het beste resultaat kunnen bereiken bij gewone of weinig verhoogde temperaturen, waarbij het evenwicht geheel aan de zijde van het additeiproduct ligt. Actieve katalysatoren, fijn verdeeld platina, palladium, ook echter op geschikte wijze geprepareerd nikkel en juiste keuze van het oplosmiddel maken het inderdaad mogelijk, reducties bij kamertemperatuur uit te voeren.

Dit is van groot belang bij meer gecompliceerde verbindingen, waar bij verhoogde temperatuur nevenreacties kunnen optreden; afsplitsing van zijketens, ringopening, isomerisaties, welke bij lage temperatuur geheel of grootendeels kunnen worden vermeden. Als willekeurig gekozen voorbeelden noem ik de reductie van onverzadigde alkoholen met hoog moleculair gewicht, bijv. het phytol uit chlorophyll, van sterk onverzadigde zuren als linoleenzuur, van pyrrolen tot pyrrolidinen, van vele verbindingen uit de groep der terpenen en der alkaloïden, van de koolwaterstof uit het caoutchouc, die bij katalytische reductie met platina bij gewone temperatuur juist één molecule waterstof per groep C_5H_8 opneemt.

Heeft men meer resistente stoffen en is de reactiesnelheid bij gewone temperatuur gering, ook in tegenwoordigheid van actief platina, zooals bij benzeen en vele zijner derivaten, dan zal men bij hoogere temperatuur werken en door verhoogden waterstofdruk de omkeerbare reactie in de gewenschte richting doen verloopen. Immers alle addities van waterstof verloopen onder afneming van het volume.

De eerste belangrijke technische toepassing van de door het werk van Sabatier en Senderens nieuw geschapen mogelijkheden was de reductie van onverzadigde glyceriden, het harden van vetten, volgens vindingen van Normann. Hier zien we echter reeds, dat de reactie, althans bij de door de techniek gebezigde methode, niet zoo eenvoudig is als men oorspronkelijk dacht. Er heeft niet alleen een additie van waterstof aan de dubbele binding plaats, doch ook andere reacties, isomerisaties, waarbij isomeren der oorspronkelijke onverzadigde vetzuren, resp. hun glyceriden ontstaan, treden op. Waterman heeft hierover verleden jaar interessante mededeelingen gedaan, waarnaar zij verwezen [2]).

Doch ook vele andere, vroeger zeer moeilijk toegankelijke verbindingen, ik denk bijv. aan cyclohexaan en cyclohexanol, aan de gehydreerde naphtalenen, worden thans door katalytische reductie van de overeenkomstige aromaten op groote schaal en voor lage prijzen bereid.

Voor de toepassing voor synthetische doeleinden is het interessant, dat men de katalytische reductie, door juiste keuze van de experimenteele voorwaarden, dikwijls selectief kan doen verloopen. De reductie der aetheenbinding verloopt makkelijker dan de reductie van een aromatische kern. Zoo kan kaneelzuur bij 100° en waterstof van 15 at. tot phenylpropionzuur worden gereduceerd met behulp van een nikkelkatalysator [3]); bij 300° en 100 at. wordt volgens Ipatiew cyclohexyl-propionzuur gevormd. De hydreering van naphtaleen kan zoo geleid worden, dat in hoofdzaak of 4 of 10 waterstofatomen worden opgenomen. Telkens wordt een benzeenring dus volledig gehydreerd.

Ook bij chinoline [4]) en zijn derivaten is trapsgewijze reductie mogelijk; meestal neemt de pyridinehelft van het molecule het eerst vier waterstofatomen op.

Bij de katalytische reductie van monocyclische aromatische of heterocyclische ringen kunnen daarentegen lagere reductieproducten niet worden geïsoleerd. Ook bij reductie van aliphatische stoffen met geconjugeerde dubbele binding worden meestal alle bindingen gereduceerd, zonder dat een verandering

*) Voordracht, gehouden voor de 73e vergadering der Ned. Chem. Ver. op 28 Dec. 1933 te Amsterdam.

[1]) Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation, Paris (1905); Sabatier, La catalyse en chimie organique, Paris (1920).

[2]) Chem. Weekblad **30**, 174 (1932).

[3]) Brochet en Bauer, Bull. soc. chim. **17** (4), 50 (1915).

[4]) Zie b.v. Skita en Meyer, Ber. **45**, 3591 (1910); Willstätter en Jacquet, Ber. **51**, 778 (1918); von Braun en medewerkers, Ber. **55**, 3779 (1922), **56**, 1338 (1923); Overhoff en Wibaut, Rec. trav. chim. **50**, 957 (1931).

in de reductiesnelheid intreedt. Dat hier partieele reductie toch mogelijk is, vonden Böeseken, van Krimpen en Blanken, [5]) die bij de katalytische reductie bij gewonen druk van eleostearinezuur (in den vorm der ethylester) successievelijk een en twee moleculen waterstof konden doen opnemen. De reactie verloopt volgens den regel van Thiele:

$CH_3(CH_2)_3.CH{=}CH.CH{=}CH.CH{=}CH.(CH_2)_7COOH$
$CH_3(CH_2)_3.CH_2CH{=}CH.CH{=}CH.CH_2(CH_2)_7COOH$
$CH_3(CH_2)_3.CH_2CH_2.CH{=}CH.CH_2CH_2(CH_2)_7COOH$

vacceenzuur van Bertram.

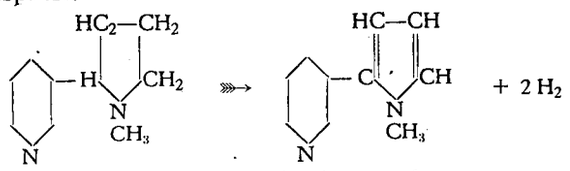
Selectieve reducties zijn ook gevonden in de groep der onverzadigde aldehyden. De aldehydegroep wordt met een platina-katalysator veel langzamer gereduceerd dan de aetheenbinding; men verkrijgt dus door reductie van acroleïne eerst propionaldehyde en daarna propylalkohol, uit kaneelaldehyde eerst het dihydrokaneelaldehyde en daarna den overeenkomstigen alkohol. Met platina, dat kleine hoeveelheden ijzer- en zinkzouten bevat, wordt echter de aldehydegroep sneller gereduceerd dan de aetheenbinding. Op deze wijze kon bijv. de reductie van kaneelaldehyde tot kaneelalkohol bijna quantitatief worden uitgevoerd. [6])

Van de analytische toepassingen der katalytische reductie noem ik de bepaling van het waterstofgetal, die door Waterman en zijn medewerkers tot een methode voor de controle op de zuiverheid van onverzadigde koolwaterstoffen is uitgewerkt [7]) of als een voorbeeld uit een heel ander gebied het onderzoek van Orthner en Gerisch, [8]) die het mengsel van suikers, dat bij condensatie van formaldehyde met loodhydroxyde ontstaat, door reductie bij hoogen druk overgevoerd hebben in de stabielere polyalkoholen, welke makkelijker te scheiden zijn en op deze wijze o.a. konden aantoonen, dat in het condensatieproduct erythrose aanwezig was.

Er werd reeds op gewezen, dat al deze reducties in principe omkeerbaar zijn. Bij de aliphatische koolwaterstoffen heeft dit weinig beteekenis, daar bij die temperaturen, waarbij waterstof afgesplitst wordt, ook reeds verder ingrijpende ontledingen plaats vinden. De dehydreering van primaire alkoholen over koper bij ongeveer 350° is echter een zeer goede bereidingswijze voor aldehyden.

Bij cyclische verbindingen, waarvan de dehydreeringsproducten bij hoogere temperaturen stabiel zijn, heeft de katalytische afsplitsing van waterstof tot interessante resultaten geleid. Zelinsky vond, dat cyclohexaan bij 300° over platina of palladium glad in benzeen en waterstof wordt gesplitst $C_6H_6 + 3\,H_2$ in benzeen en waterstof wordt gesplitst: $C_6H_6 + 3\,H_2 \rightleftarrows C_6H_{12} + 47$ k.cal; de evenwichtsverhoudingen van deze reactie zijn later door Pease bepaald. Zelinsky vond verder, dat methylderivaten van cyclohexaan op dezelfde wijze worden ontleed, mits een aromatisch ringsysteem kan ontstaan; cyclopentaan en cycloheptaan worden onder dezelfde omstandigheden niet gedehydreerd. [9]) Men kon derhalve op deze wijze in aardolie-fracties of in distillaten van bij lage temperatuur verkregen koolteer de daarin aanwezige hydroaromatische verbindingen bepalen.

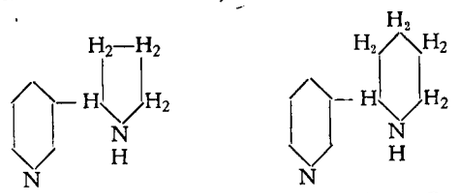
Daar ook piperidine katalytisch kon worden gedehydreerd, meende Zelinsky, dat deze reactie karakteristiek was voor zesringen. Uit een met Overhoff verricht onderzoek [10]) bleek, dat ook de pyrrolidinering kan worden gedehydreerd, daar nicotine over platina bij 310° glad in nicotyrine en waterstof wordt gesplitst.



Daarna werd door Zelinsky en door mijn medewerkers dezelfde reactie bij methylpyrrolidine en pyrrolidine zelve gevonden. De analogie tusschen de systemen benzeen-cyclohexaan en pyrrool-pyrrolidine blijkt ook nog op andere wijze. Böeseken en Sillevis [11]) en vooral Zelinsky [12]) en zijn medewerkers hebben gevonden, dat cyclohexeen onder den invloed van platina reeds bij gewone temperatuur omgezet wordt in een mengsel van benzeen en cyclohexaan:

$$3\,C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2\,C_6H_{12} + 22 \text{ k.cal.}$$

Deze gekoppelde reactie, waar een gedehydreerd naast een gehydreerd systeem ontstaat, is bij een aantal partieel gehydreerde benzenen en naphtalenen waargenomen. Volkomen analoge verschijnselen treden op in de groep der partieel gehydreerde pyrrolen. Het eerste voorbeeld werd in samenwerking met Hackmann gevonden [13]) bij dihydronicotyrine, dat door een kleine hoeveelheid platina omgezet wordt in een mengsel van racemisch nicotine en nicotyrine. De bij nicotyrine — dat door de katalytische dehydreering van nicotine makkelijk toegankelijk is geworden — gewonnen ervaringen, leiden tot de met Oosterhuis verrichte synthese van het α-nicotine [14]). Ehrenstein [15]) maakte van katalytische dehydreering gebruik bij de structuurbepaling van twee nevenalkaloïden van de tabak, welke een 3-pyridyl-pyrrool en een 3-pyridyl-2-piperidine bleken te zijn:



Het laatste is identiek met het door Orechoff en Menschikoff [16]) ontdekte anabasine, het alkaloïde uit Anabasis aphylla.

Een andere praeparatieve toepassing der katalytische dehydreering is de bereiding van 2-2'-dipyridyl uit pyridine volgens Tjeenk Willink; [17]) ook de vorming van biphenyl uit benzeen wordt volgens nog niet gepubliceerde waarnemingen van Romeyn en Tjeenk Willink door nikkel katalytisch beïnvloed. Interessant is, dat voor beide reacties jodium een goed dehydree-

[5]) Rec. trav. chim. **49**, 247 (1930).
[6]) Vergel. Faillebin, Compt. rend. **175**, 1077 (1922); Tuley en Adams, J. Am. Chem. Soc. **47**, 3061 (1925).
[7]) Zie o.a. Chem. Weekblad **28**, 462 (1930); Rec. trav. chim. **48**, 1097, 1048, 1191 (1929); J. Soc. Chem. Ind. **47**, 363 (1928).
[8]) Biochem. Z. **259**, 30 (1933).
[9]) Zelinsky en medewerkers, Ber. **44**, 3121 (1911); **45**, 3677 (1912); **56**, 787, 1249, 1716 (1923); **59**, 2580, 2591 (1926); **64**, 183 (1931).
[10]) Rec. trav. chim. **47**, 935 (1928).
[11]) Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **22**, 441 (1913).
[12]) Ber. **57**, 1066, 2055 (1924); **58**, 185 (1925).
[13]) Rec. trav. chim. **51**, 1157 (1932).
[14]) Rec. trav. chim. **52**, 941 (1933).
[15]) Arch. Pharm. 1931, 627.
[16]) Ber. **64**, 266 (1931); **65**, 232 (1932).
[17]) Rec. trav. chim. **50**, 287 (1931).

rend agens is, mits het in kleine hoeveelheden wordt gebruikt.

Zooals algemeen bekend is, heeft Wieland vele gevallen onderzocht, waarbij onder invloed van een katalysator waterstof wordt afgesplitst, welke waterstof door een reduceerbare verbinding wordt opgenomen.[18]) Hierbij kan zoowel een metaal- als een ferment-praeparaat als katalysator dienst doen; Wieland heeft dan ook uitvoerige onderzoekingen verricht over biochemisch belangrijke dehydreeringen; Kluyver heeft de algemeene beteekenis van gekoppelde dehydreerings- en reductie-reacties voor biochemische problemen in het licht gesteld. Het komt me voor, dat hier nog plaats is voor zorgvuldig onderzoek van chemisch eenvoudige systemen. Het onderzoek van Guillepie en Tsun Hsien Liu,[19]) die aantoonden, dat de dehydreering van hydrochinol tot chinon door middel van palladium bij afwezigheid van zuurstof onder de door Wieland gekozen omstandigheden thermodynamisch onmogelijk is en ook inderdaad niet plaats vindt, is een waarschuwing om niet te snel conclusies te trekken uit dergelijke subtiele proeven.

Nadat de toepassing van hooge drukken en speciale katalysatoren geleid had tot de technische verwezenlijking der ammoniak-synthese, heeft men de hierbij gewonnen ervaringen ook op organische reacties toegepast. Omstreeks 1925 deden Patart[20]) eenerzijds en Mittasch en zijn medewerkers anderzijds verrassende mededeelingen over de synthese van methanol uit koolmonoxyde en waterstof.

De reactie $CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3OH + 21{,}7$ k.cal is chemisch zeer eenvoudig; voor de uitvoering bij circa 400° en 200 at. is echter het gebruik van zeer speciale katalysatoren noodig. Patart gebruikte zinkoxyde, daar reeds bekend was, dat zinkstof een goede katalysator was voor de omgekeerde reactie.

Andere onderzoekers, Frolich[21]) Morgan[22]), gebruiken mengsels van metaaloxyden, bijv. van de oxyden van chroom, koper en zink en aluminium, welke onder hoogen druk worden gereduceerd, waarbij echter niet precies bekend is, welke oxyden of suboxyden in de tenslotte werkzame contactmassa aanwezig zijn. Men vindt hier analoge verschijnselen als bij de ammoniaksynthese; de beste opbrengst wordt verkregen bij een zeer bepaalde verhouding van de bestanddeelen van het als katalysator dienst doende mengsel. Interessant is, dat de reductie van koolmonoxyde onder de condities der methanol-synthese ook kan leiden tot de vorming van aethanol en van hoogere alkoholen; het chemisme van die synthese kan men nog niet bevredigend verklaren.[23])

Zinkoxyde is blijkbaar een specifieke katalysator voor de reductie met waterstof onder hoogen druk van de carbonyl-binding, bijv. ook van aceton tot isopropylalkohol. Daarentegen kan zinkoxyde de reductie van alkenen onder dezelfde omstandigheden niet doen plaats hebben.[24])

Indien de reductie van koolmonoxyde bij hoogen druk en ongeveer 400° in tegenwoordigheid van een contact bestaande uit ijzer en potasch wordt uitgevoerd, ontstaat een samengesteld mengsel van alkoholen, aldehyden, ketonen, vetzuren, esters en koolwaterstoffen der aliphatische reeks, zooals Fischer en Tropsch vonden.[25]) Dezelfde onderzoekers[26]) vonden een heel ander verloop der reductie, indien bij 250°—300° en bij gewonen druk gewerkt wordt in tegenwoordigheid van contacten, bestaande uit mengsels van ijzer en cobalt gemengd met chroomoxyde of zinkoxyde; er ontstaat dan een heele reeks verzadigde, aliphatische koolwaterstoffen, waaronder met kookpunten tot 300° toe.

Met actief nikkel daarentegen werd bijna alleen het methaan gevormd, het thermodynamisch stabiele eindproduct der reactie tusschen kooloxyde en waterstof; volgens een nieuwere mededeeling van Fischer[27]) kan echter ook dit metaal op thoriumoxyde als drager de vorming van hoogere koolwaterstoffen veroorzaken.

$CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3OH$
400°, 200 at.
zinkoxyde; mengsels van oxyden van zink, chroom, koper e.a.

$nCO + m\,H_2 \rightarrowtail$ (400°, 200 at, alkalisch ijzer-contact) → alkoholen, aldehyden, ketonen, zuren, esters, koolwaterstoffen enz.

$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrowtail nH_2O + C_nH_{2n+2}$
contact: Fe, Co, Cu, Ni
1 at. 250°—300°

Voor men deze zeer ingewikkelde verschijnselen van het standpunt der theorie zal kunnen overzien, zal nauwkeurig onderzoek van de eenvoudigste reacties moeten worden verricht. Scheffer en zijn medewerkers[28]) vonden bij nadere studie van de vaak onderzochte vorming van methaan uit koolstof en waterstof, dat bij gebruik van nikkel als katalysator, deze stof bij temperaturen boven 420° zuiver katalytisch werkt, doch beneden 420° aan de reactie deelneemt onder vorming van een nikkelcarbide. Ook de vorming van methaan uit aethaan en waterstof is door Scheffer volgens dezelfde methode onderzocht.[29])

Een andere nieuwe vondst betreft de reductie van esters van vetzuren tot de overeenkomstige alkoholen, welke reactie volgens O. Schmidt[30]) zoowel bij gewonen als bij verhoogden druk kan worden uitgevoerd. Bij deze reactie, die tegelijkertijd ook door Schrauth c.s.[31]) en door Adkins c.s.[32]) is bestudeerd, worden bij voorkeur koperchromiet-contacten gebruikt. Adkins verkreeg op deze wijze ook glycolen uit tweebasische zuren. De hoogere alkoholen, die volgens deze methode uit de esters van hoogere vetzuren kunnen worden verkregen, worden voor de fabricage van waschmiddelen toegepast.

---

[18]) Zie bijv. Ber. **45**, 484, 2606 (1912); **46**, 3327 (1913).
[19]) J. Am. Chem. Soc. **53**, 3969 (1931).
[20]) Chimie & industrie **13**, 179 (1925); zie ook Audibert, ibidem **13**, 186 (1925).
[21]) Ind. Eng. Chem. **20**, 285, 961, 1327 (1928); **21**, 1052 (1929).
[22]) J. Soc. Chem. Ind. **47**, 117 (1928).
[23]) Frolich en Cryder, Ind. Eng. Chem. **22**, 1051 (1930).
[24]) Vaucher en Larier, J. Am. Chem. Soc. **53**, 3719 (1931).
[25]) Ber. **56**, 2428 (1923); vergelijk ook Mittasch, Ber. **59**, 13 (1926).
[26]) Brennstoff-Chem. 1926, no. 7; Ber. **59**, 830 (1926).
[27]) Brennstoff-Chem. **12**, 225 (1931).
[28]) Rec. trav. chim. **45**, 803 (1926).
[29]) Bull. soc. chim. Belg. **42**, 266 (1933).
[30]) Ber. **64**, 2051 (1931).
[31]) Ber. **64**, 1314 (1931).
[32]) J. Am. Chem. Soc. **53**, 1095 (1931); **54**, 1145 (1932).

Uit het hier medegedeelde blijkt, hoe de katalytische reductie-methoden, uitgaande van eenvoudige en overzichtelijke reacties, waarbij alleen een aetheenbinding werd verzadigd, ontwikkeld zijn tot zeer specifiek werkende methoden, waarbij door speciale samenstelling en eigenschappen van het contact het reactie-verloop in zeer verschillende richtingen kan worden geleid.

Het moet worden erkend, dat dit alles geheel empirisch is gevonden [33]) en dat men nauwelijks eenige werkhypothese heeft, waarop men kan steunen. Zeer waarschijnlijk is, dat voor de reductie van carbonylbindingen andere factoren beslissend zijn dan voor de reductie van een aetheenbinding.

O. Schmidt,[34]) die uitvoerige onderzoekingen gedaan heeft over de katalytische werking van de metalen der 8e groep bij de reductie van aetheen, concludeert hieruit, dat de reactie *in* het metaal plaats heeft, waarbij de waterstof op een of andere wijze zou worden geïoniseerd. De actieve plekken van het katalysator-oppervlak in den zin van Taylor [35]) zouden zoo begrepen moeten worden, dat vanuit deze plekken diffusie in het inwendige van het metaal gemakkelijker plaats vindt dan vanuit minder actieve plaatsen. Men zal verwachten, dat kleine moleculen als aetheen makkelijker in het metaal diffundeeren dan grootere, zooals benzeen en dat dus de reductie van aetheen ceteris paribus sneller zal verloopen, hetgeen ook in overeenstemming is met de ervaring. Terwijl de metalen der 8e groep actieve katalysatoren zijn, zoowel voor de reductie der aetheenbinding als voor de carbonylgroep of de nitrogroep, zijn metalen als zilver en lood wel katalysatoren voor de reductie van nitrobenzeen tot aniline, niet echter voor de reductie der aetheenbinding. Behalve door de metalen der 8e groep kan de reductie der aetheenbinding ook gekatalyseerd worden door koper, zooals reeds Sabatier vond. Schmidt toonde aan, dat ook metalen der 2e groep, fijn verdeeld calcium of barium, reductie-katalysatoren voor de aetheenbinding zijn. Deze onderzoeker wijst er op, dat het chemisme der katalytische reductie van aetheen voor deze verschillende groepen van metalen verschillend zal zijn.

Het best onderzochte voorbeeld van katalytische reductie is tevens het meest eenvoudige geval; de synthese van ammoniak.[36]) Men neemt aan, dat de adsorbtie van stikstof en waterstof in de grenslaag gevolgd wordt door oplossing van de componenten in het metaal, waarbij met actieve metaalatomen in het oppervlak een nitride wordt gevormd, dat over een geadsorbeerd metaalimide en metaalamide tenslotte tot ammoniak wordt gereduceerd, die gedesorbeerd wordt en ontwijkt. Volgens een dergelijk schema wordt verklaard, dat de activeeringsenergie der katalytische reactie veel kleiner kan zijn dan die der ongekatalyseerde reactie.

Dohse en Schuster verrichtten kinetische onderzoekingen [37]) over de ontleding van isopropylalkohol in monomoleculaire lagen aan bauxiet. Het bleek, dat zoowel isopropylalkohol als water aan bauxiet sterk worden geadsorbeerd, propeen daarentegen veel minder. Indien nu méér propanol-2 door het bauxiet wordt geadsorbeerd, dan door de „actieve plekken" van het katalysator-oppervlak kan worden opgenomen, wordt deze niet aan actieve plekken geadsorbeerde alkohol niet ontleed, doch moet eerst naar een vrijgekomen actieve plek diffundeeren, vóór ontleding kan intreden.

Dezelfde schrijvers verrichtten een onderzoek over de reductie van aetheen aan actieve kool, die voor 5 % van het oppervlak met nikkel was bedekt; indien een waterstofmolecule een met nikkel bedekte plaats treft, wordt het geactiveerd en treedt in reactie; de kool, die als „drager" gebruikt wordt, heeft de functie als reservoir te dienen voor aetheen, dat sterk aan kool wordt geadsorbeerd en ook voor het gevormde aethaan, dat eveneens sterk wordt geadsorbeerd.

Bij elke heterogene katalyse heeft achtereenvolgens plaats: adsorptie, chemosorbtie en de daarmede gepaard gaande chemische reactie en tenslotte desorbtie der reactieproducten. De snelheidsverhoudingen van deze processen bepalen voor een goed deel het eindresultaat. Bij alle onderzoekingen, die nader op het wezen der katalyse ingaan, komt men tenslotte tot het resultaat, dat de katalysator door middel van chemische krachten aan de reactie deelneemt, hoewel een tusschenverbinding van stoechiometisch bepaalde samenstelling meestal niet ontstaat.

Böeseken heeft reeds jaren geleden uit zijn onderzoekingen over de reactie van Friedel en Crafts geconcludeerd, dat de vorming van additieverbindingen tusschen één der reageerende stoffen en aluminiumchloride niet essentieel is voor de werking van dezen katalysator; bepaalde atoombindingen der reageerende stoffen worden door den invloed van het aluminiumchloride geactiveerd; het ontstaan van een additieverbinding belemmert de katalytische werking.[38])

Ook H. J. Prins [38a]) heeft de beteekenis van de wisselwerking tusschen katalysator en reageerende stoffen in het licht gesteld.

De opvatting van Ostwald, dat een katalysator een stof is, die een reactie versnelt, welke ook zonder katalysator zou verloopen, al is het dan ook met een uiterst kleine snelheid, is juist, als men deze definitie zoo opvat, dat een katalysator alléén die reacties kan teweeg brengen, welke onder de omstandigheden van het experiment thermodynamisch mogelijk zijn. Voor het voorspellen van specifieke katalysen, waarbij de aard der reactieproducten bepaald wordt door de bijzondere eigenschappen van den katalysator, heeft de formeele opvatting van Ostwald geen waarde. Men is hier vooralsnog aangewezen op het experiment en op gevolgtrekkingen naar analogie; in elk bijzonder geval kan slechts een experimenteel onderzoek uitmaken, welke processen zich tusschen reageerende stoffen en katalysator afspelen, als gevolg waarvan de waargenomen eindproducten ontstaan.

Vergeleken bij waterstof, is halogeenwaterstof een reactieve stof ten opzichte der dubbele binding; toch is ook hier het gebruik van katalysatoren dikwijls van beslissende beteekenis. Zoo wordt aethylchloride glad gevormd uit $C_2H_4 + HCl$ in tegenwoordigheid van bismuthchloride als katalysator, zooals Diekmann en

[33]) Men leze de mededeelingen van Mittasch over de ammoniaksynthese, Z. Elektrochem. **36**, 569 (1930).

[34]) Z. physik. Chem. **118**, 193 (1925); **133**, 263 (1928); **165**, 133, 209 (1933).

[35]) Zie bijv. H. S. Taylor, Z. Elektrochem. **35**, 542 (1929).

[36]) Zie voor een samenvattend overzicht: Frankenburger, Z. Elektrochem. **39**, 45, 97 en 269.

[37]) Z. Elektrochem. **39**, 677 (1933).

[38]) O.a. Rec. trav. chim. **29**, 85 (1910); zie voor een samenvatting van zijn theorie J. Böeseken, Chem. Weekblad **25**, 135 (1928).

[38a]) O.a. J. prakt. Chem. **89**. 425 (1914).

Rutgers [39]) in dit laboratorium vonden, terwijl ook $AlCl_3$ een goede katalysator is, voornamelijk bij zeer lage temperatuur, —78°, zooals door Tulleners [40]) in het laboratorium van Waterman is ontdekt.

De vorming van vinylchloride uit $HCl + C_2H_2$ in tegenwoordigheid van kwikchloride is reeds lang uit de octrooi-literatuur bekend; van Dalfsen [41]) vond, dat bij de volgende reacties:

$$C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$$
$$CH_2 = CHCl + HCl \rightarrow CH_3CHCl_2$$

kwikchloride voor de eerste omzetting een krachtige katalysator is, voor de tweede reactie echter een zeer zwakke; daarentegen wordt deze tweede omzetting door zinkchloride gekatalyseerd. Terwijl in dit geval alleen 1,1-dichlooraethaan ontstaat, worden bij de reactie $HBr + CH_2 = CHBr$ beide dibroomaethanen gevormd in zeer verschillende hoeveelheden, als men bij constante temperatuur en stroomingssnelheid werkt.[42])

Ik heb de vorming van het eene of het andere isomeer toegeschreven aan specifieke katalysatorwerking. Intusschen is uit een onderzoek van Karrasch [43]) gebleken, dat de al of niet aanwezigheid van kleine hoeveelheden zuurstof of van peroxyden voor de richting, waarin de additie plaats vindt, van groote beteekenis is in deze en in analoge reacties.

Bij de additie [44]) van HCl aan propeen bij temperaturen tusschen 20° en 140° en bij verschillende katalysatoren ontstaat, afgezien van kleine hoeveelheden condensatieproducten, alleen 2-chloorpropaan (regel van Markonikow), terwijl met HBr onder dezelfde voorwaarden een zeer geringe hoeveelheid van het 1-broompropaan wordt gevormd. Brouwer kon het evenwicht $CH_3CHBrCH_3 \rightleftarrows CH_3CH_2CH_2Br$ bepalen, dat bij 250° van beide kanten, zij het zeer langzaam, bereikt wordt.

Leidt men daarentegen in een stroomingsproef propeen en HBr bij 250° over glaswol, dan bestaat het additieproduct alleen uit 2-broompropaan. De vormingssnelheid van 1-broompropaan is dus onder deze omstandigheden zeer gering, niettegenstaande het in het evenwicht voor 30 % aanwezig is. Een gehalte aan zuurstof der reageerende gassen heeft geen invloed. Echter konden wij wel het resultaat van Karrasch over den invloed van benzoylperoxyde bij de reactie tusschen vloeibaar propeen en vloeibare broomwaterstof volkomen bevestigen.

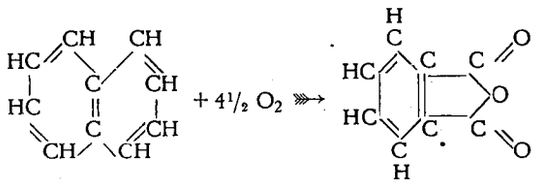
Laat men deze stoffen bij gewone temperatuur in een toegesmolten buis op elkaar inwerken, dan ontstaat 2-broompropaan; is echter van tevoren een kleine hoeveelheid benzoylperoxyde toegevoegd, dan bestaat het reactieproduct voor minstens 80 % uit 1-broompropaan. Ook hier blijkt weer, dat het verloop van dergelijke schijnbaar eenvoudige additie-reacties van meer factoren afhangt, dan men vroeger meende.

Trouwens ook het stereochemische verloop van de additie aan de aetheenbinding, hetzij van waterstof, van halogeen of van hydroxylgroepen, hangt af van de omstandigheden der proef: aard van het reagens, oplosmiddel, eventueel aard van den katalysator. Uit de molecuulmodellen kunnen wij alleen afleiden, welke isomeren er mogelijk zijn, niet welke er ontstaan. Zoowel de door de klassieke stereochemische theorie voorspelde cis-additie als de door haar verboden trans-additie heeft plaats.

Technisch belangrijke resultaten zijn ook verkregen bij partieele oxydaties van aromatische verbindingen, waarbij het gelukt is, door keuze van een specifieken katalysator en een goede regeling van temperatuur en stroomingssnelheid de reactie zoo te leiden, dat meer belangrijke producten kunnen worden geïsoleerd dan koolzuur en water.

Zoo wordt maleïnezuur-anhydride bereid door oxydatie van benzeendamp met lucht bij 400°—500° over vanadiumoxyde als katalysator. Wellicht ontstaat hier eerst phenol én daarna chinon, dat verder wordt gesplitst.

Belangrijker is de oxydatie van naphtaleen tot phtaalzuur-anhydride, die op soortgelijke wijze wordt uitgevoerd; oxyden van vanadium en van molybdeen zijn wederom specifieke katalysatoren.



Ook de oxydatie van anthraceen tot anthrachinon is op deze wijze mogelijk [45]).

Over deze methoden, waaraan de namen der Amerikaansche onderzoekers Gibbs, Weiss en Downs zijn verbonden, is weinig gepubliceerd, behalve in octrooien. Zeker is, dat het gebruik van geschikte katalysatoren essentieel is. Het komt blijkbaar daarop aan, dat een korte aanrakingstijd van het gasmengsel voldoende moet zijn om een bepaalde partieele oxydatie te doen plaats hebben, zoodat de oxydatieproducten de reactieruimte verlaten vóór zij verder worden afgebroken.

De toepassing der halogeniden van aluminium, ijzer, antimoon e.a. bij de chloreering en bromeering van koolwaterstoffen is één der oudst bekende katalytische reacties in de organische chemie. Zeer kleine hoeveelheden van een katalysator zijn hier vaak voldoende om de reactie in een bepaalde richting te leiden. Zoo vond Van der Laan [46]), dat met 0.004 mol aluminiumbromide op 1 mol broom bij de bromeering van tolueen in het donker uitsluitend substitutie in de kern plaats vindt, terwijl zonder katalysator ook de zijketen wordt gesubstitueerd.

Specifieke werkingen van metaalbromiden zijn gevonden door den Hertog [47]) bij de bromeering van gebromeerde pyridinen in de gasphase bij 300°; een contact, dat koperbromuur bevat, doet de volgende broomatomen intreden op 2- en 6-plaatsen, terwijl ferrobromide de broomatomen naar 3- en 5-plaatsen richt. In tegenstelling met het zoo even genoemde voorbeeld van de bromeering van tolueen, heeft men hier weer met de zeker meer gecompliceerde heterogene katalyse te maken.

[39]) Rec. trav. chim. **47**, 477 (1928).
[40]) Proefschrift Delft, 1933.
[41]) Rec. trav. chim. **51**, 636 (1932).
[42]) Rec. trav. chim. **50**, 313 (1931).
[43]) J. Am. Chem. Soc. **55**, 2468, 2521 en 2531 (1933).
[44]) L. G. Brouwer, proefschrift Amsterdam, 1933.
[45]) Geciteerd naar Marek en Hahn, Catalytic oxydation of organic substances in the vapor phase (1933).
[46]) Rec. trav. chim. **26**, 1 (1905).
[47]) Rec. trav. chim. **51**, 940 (1932).

De invloed van kwiksulfaat bij oxydaties met sterk zwavelzuur is algemeen bekend: stikstofbepaling volgens Kjeldahl; oxydatie van naphtaleen tot phtaalzuuranhydride. Bij sulfoneeringen kent men één zeer merkwaardig geval van de richtende werking van een katalysator: de sulfoneering van anthrachinon. Deze reactie leidt met rookend zwavelzuur tot anthrachinon-β-sulfozuur; bevat het zwavelzuur echter een weinig kwiksulfaat, dan ontstaat het voor de kleurstoffenindustrie eveneens zeer belangrijke anthrachinon-α-sulfozuur, zooals indertijd door verschillende in deze industrie werkzame chemici ongeveer gelijktijdig werd ontdekt [48]).

Coppens [49]) heeft in mijn laboratorium den invloed van kwiksulfaat bij deze reactie quantitatief onderzocht; met zuiver rookend zwavelzuur ontstaat slechts 1 à 2 % van het α-sulfozuur van anthrachinon, met 0,035 % kwiksulfaat — berekend op het anthrachinon — ontstaat reeds 38 % α-zuur, terwijl met 1 % of meer kwiksulfaat het gehalte van het α-zuur in het reactieproces is gestegen tot 84 %. Kwiksulfaat werkt onder de omstandigheden dezer proeven ook substitueerend op anthrachinon; de hierbij ontstaande kwikverbinding fungeert waarschijnlijk als tusschenproduct bij de α-substitutie. Kwiksulfaat werkt eveneens katalyseerend bij de omzetting van anthrachinon-α-sulfonzuur in het β-zuur, die bij 190° in zwavelzuurmilieu plaats vindt en bij afwezigheid van kwiksulfaat niet verloopt.[50]) De omgekeerde reactie $\beta \rightarrow \alpha$ heeft niet plaats, ook niet in tegenwoordigheid van kwiksulfaat. Ook de hydrolyse van het α-sulfozuur door sterk zwavelzuur, waarbij anthrachinon teruggevormd wordt, wordt door kwiksulfaat gekatalyseerd; zonder deze katalysator vindt de reactie niet plaats.[51])

Hoewel men bij andere sulfoneeringen, bijv. bij de sulfoneering van pyridine [52]) wel aanduidingen heeft gevonden, dat ook hier kwiksulfaat invloed kan uitoefenen op het verloop der substitutie, is toch deze invloed nergens zóó duidelijk als in het zoo even besproken voorbeeld.

Tenslotte mogen nog enkele nieuwere onderzoekingen over de synthese van ketonen volgens de reactie van Friedel en Crafts worden vermeld. De reactie van zuurchloriden met aromatische koolwaterstoffen onder den invloed van watervrij aluminium- of ferrichloride gold tot voor korten tijd als typisch voor de aromatische reeks. Nenitzescu en Jonescu [53]) hebben echter gevonden, dat acetylchloride in tegenwoordigheid van aluminiumchloride met cyclopentaan langzaam reageert, waarbij cyclopentyl-methylketon ontstaat.

Een eenvoudiger voorbeeld is de reactie van acetylchloride met n-pentaan en aluminiumchloride, waarbij volgens Hopf [54]) 2-acetylpentaan gevormd wordt. Ook de invoering der carbonylgroep in alipatische koolwaterstoffen is mogelijk door inwerking van koolmonoxyde onder druk in tegenwoordigheid van aluminiumchloride. Bij deze reactie ontstaan ketonen; het verloop is echter ingewikkeld, daar uit het reactieproduct o.a. ook carbonzuren werden geïsoleerd.

Zooals reeds lang bekend was, kan benzaldehyde uit benzeen en koolmonoxyde in een eenvoudig verloopende reactie bereid worden, indien met aluminiumchloride en koolmonoxyde onder druk wordt gewerkt.

Deze voorbeelden bewijzen, dat ook op het zoo intensief bewerkte gebied der reactie van Friedel en Crafts nog nieuwe vondsten kunnen worden gedaan.

Amsterdam, Laboratorium voor Organische Scheikunde der Universiteit, Januari 1934.

[48]) Iljinski, Ber. **36**, 4194 (1903); R. E. Schmidt, Ber. **37**, 66 (1904); Dünschmann, Ber. **37**, 331 (1904).

[49]) Rec. trav. chim. **44**, 906 (1925).

[50]) A. Meyer, Bull. soc. chim. 1927, 1662.

[51]) W. F. Spiers heeft hierover in 1928—1929 in mijn laboratorium een nog niet gepubliceerd onderzoek verricht; inmiddels is een onderzoek over dit onderwerp gepubliceerd door Lauer, J. prakt. Chem. **130**, 199 (1931). Zie ook British Patent 200, 851 van de Scottish Dyes Ltd.

[52]) A. J. P. v. Gastel, Dissertatie Amsterdam 1930.

[53]) Ber. **65**, 807 (1932); zie ook Ann. **419**, 189 (1931).

[54]) Ber. **64**, 2739 (1931).

BOEKAANKONDIGINGEN.

663.12 : 576.343(022)

N. Nielsen, Investigations on the Effect of Age upon the Nitrogen Content of Yeast. Compt. Rend. Lab. Carlsberg **19**, no. 16. Kopenhagen, H. Hagerup, 1933, 11 pp., 15 × 24 cm, Kr. 0.60.

In deze korte verhandeling wordt een methode beschreven voor het enten met gelijke hoeveelheden gist, met behulp waarvan in verschillende proeven de gistgroei in wort en het stikstofgehalte der gist gedurende den groei werden bestudeerd. Het stikstofpercentage bleek aanzienlijk te varieeren; het was zeer hoog voor het begin van den groei, waarna het snel afnam, om later weer te stijgen, toen de groei verminderde.

E. Elion.

* * *

338 : 661.5(022)

J. E. Zanetti, The Significance of Nitrogen. The Chemical Foundation, New-York, 1932, 101 pp., 16 × 24 cm.

Niet de chemische kant van het stikstofprobleem, doch de economische en zelfs politieke zijden van dit vraagstuk worden door den schrijver in dit boekje belicht. Het is zeer belangwekkend, te lezen, hoe de voor en in den wereldoorlog zoo machtige Chilisalpeterexploitatie door de ontwikkeling der stikstofbindingsindustrieën in vele landen na het sluiten van den vrede en vooral na het intreden der economische depressie, volkomen op den achtergrond is gedrongen. Dat we hier wellicht kennismaken met een specifiek Amerikaansche beschouwing van deze feiten, maakt het lezen echter zeker niet minder interessant.

Chr. W. Raadsveld.

* * *

778.3 : 535.61—15(022)

S. O. Rawling, Infra-Red Photography. Blackie & Son, London, 1933, 56 pp., 3/6.

Een alleraardigst boekje, gewijd aan de theorie en praktijk van de ultrarood-fotografie, geschreven door een bij uitstek bevoegd deskundige, werkzaam in het Research Laboratorium der Ilfordfabrieken.

Na een algemeene inleiding worden achtereenvolgens behandeld het sensibiliseeren voor ultrarood, de eigenschappen der diverse handelsplaten, het practisch werken daarmede en ten slotte een aantal interessante toepassingen.

Aan alle fotografen, astronomen, medici, chemici en physici kan dit boekje warm worden aanbevolen, temeer daar zij vroeg of laat een geval kunnen tegen komen, waar zij met succes de ultrarood-fotografie kunnen gebruiken.

J. A. M. van Liempt.

* * *

669(05)

The Journal of the Institute of Metals, Vol L, Metallurgical Abstracts, edited by G. Shaw Scott, secr. Inst. of Metals. London, 1932, No. 3. 962 pp., 13 × 21 cm, geb. £ 4.—

Sedert het jaar 1930 is aan de Abstracts zooveel uitbreiding gegeven, dat deze als een afzonderlijk derde deel verschijnen.

Het bovenvermelde deel is de bijeenvoeging der voor de leden van het Institute maandelijks verschijnende afleveringen, aangevuld met 99 blz. onderwerpen en 77 blz. auteurs-register voor de drie deelen.

Zonder overdrijving kan gezegd worden, dat men in dit deel alles vinden kan, wat de wereldliteratuur in het afgeloopen jaar gebracht heeft en geclassificeerd in een 20-tal rubrieken t. w.: 1. Properties of metals; 2. Properties of alloys; 3. Corrosion and protection; 4. Structure, metallography, macrography, crystal structure; 5. Analysis; 6. Laboratory apparatus, instruments; 7. Physical and mechanical testing and radiology; 8. Pyrometry; 9. Electrometallurgy and electrochemistry; 10. Industrial uses and applications; 11. Heat-treatment; 12. Joining; 13. Working; 14. Finishing; 15. Foundry practice; 16. Furnaces and Fuels; 17. Refractories; 18. Miscellaneous; 19. Bibliography; 20. Book reviews. De laatste twee zijn voor iedereen belangrijk.

Met nooit genoeg groote dankbaarheid kan de metaalwereld het werk aanvaarden van de 43 medewerkers, die dat alles telken jare voor belanghebbenden en belangstellenden vergaren en ordenen.

A. Vosmaer.

* * *

669(05)

Journal of the Institute of Metals. Vol LI. No. 1, edited by G. Shaw Scott. London, Inst. of Metals 1933, 363 pp., 27 pl., 13 × 21 cm, geb. 31/6.

Dit deel bevat de verslagen van 13 voordrachten, gehouden in genoemd Institute en dat van de traditioneele Mei-vergadering.

Als altijd zijn de voordrachten deels van meer theoretischen, deels van meer practischen aard zooals bijv. een van Field en Dirkin over het electrisch geleidingsvermogen van aluminium, terwijl we als voorbeeld voor het eerstgenoemde die van Bradley en Phyllis Jones vermelden, n.l. het onderzoek van Cu-Al-alliages door Röntgenstralen.

Van bizondere beteekenis is de voordracht van den zeer bekenden Franschen metallurg, Prof. A. Portevin, over de verschijnselen van snelle afkoeling en ontlaten van alliages.

Portevin haalt een uitspraak van Claude Bernard aan, luidende: dat de taak, welke de wetenschap te vervullen heeft, niet zoozeer die is van verklaring der verschijnselen dan wel die om ze te leeren beheerschen, een uitspraak welke in dezen tijd van neiging naar „verklaring" wel eens herhaald mag worden.

A. Vosmaer.

* * *

547.94(022)

Reinhard Seka, Alkaloïde. 2. Nachtrag zu Abt. I, Teil 9, Abderhalden's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lieferung 417, 1933. Urban u. Schwarzenberg, Berlin u. Wien, 355 pp., 18 × 25 cm, RM. 19.—.

In het Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abteilung I, Chemische Methoden, verscheen jaren geleden als Teil 9, Lfg. 1: Alkaloïde. In 1927 verscheen hiervan van Seka als Lfg. 246 een eerste aanvullende aflevering, die tezamen met Lfg. 117, 211, 306, 308 en 417, Teil 11 van Abt. I van genoemd handboek vormt.

In deze aflevering No. 417 wordt besproken de voortgang van de Alkaloïdchemie in de jaren 1927 tot en met 1932. De systematiek, die hierbij gevolgd wordt, is dezelfde als die van aflevering 246. In deze jaren werden — in enkele gevallen uitgezonderd — geen nieuwe onderzoekingsmethoden gevolgd. Om deze reden worden geen recepten uitvoerig weergegeven. Al hetgeen gevonden werd in 1927—1932 op analytisch, synthetisch en ander gebied, wordt op een zeer nauwkeurige en systematische wijze behandeld. Vooral op het gebied der lupine-alkaloïden (lupinine, sparteïne, lupanine), kina-alkaloïden, strychnos-alkaloïden (strychnine, brucine, vomicine, kolubrine, etc.), der opium-alkaloïden en talrijke aanverwante basen, der zéér talrijke basen van het type van berberine, der kalabar-alkaloïden en der basen van het type van oxyakanthine wetd interessant werk verricht. Deze aflevering is onmisbaar voor dengene, die de bovengenoemde afleveringen over alkaloïden (1 en 246) reeds bezit; maar ook voor wie van de alkaloïdchemie van de laatste jaren op de hoogte wil zijn, vormt deze aflevering een uitstekend overzicht. Aan het eind geeft Seka nog een groot aantal aanvullingen van de laatste literatuurgegevens, zoodat deze aflevering nauwkeurig tot 31 Dec. 1932 is bijgewerkt.

Helaas ontsieren een vrij groot aantal drukfouten dit werk.

J. Ruttink.

* * *

663.67 : 663.63(022)

Treatment of Water for Ice Manufacture, Part. II, by Dana Burks Jr., 34 pp., 15 × 23 cm. Illinois Engineering Experiment Station, 1933, Bulletin no. 253, $ 0.45.

Uitvoeriger dan in deel I, Bulletin no. 219, worden hier de resultaten vermeld van een experimenteel onderzoek naar den invloed, dien sommige natrium-, calcium- en magnesiumzouten hebben op de kernvorming bij de ijsfabricage. Niet alleen, dat deze invloed in getallen wordt vastgelegd, maar ook de opgenomen foto's der ijsblokken geven hiervan een duidelijken indruk. Daar de resultaten in de „experimental plant" overeenstemden met die, welke in de practijk werden verkregen, mag aan deze onderzoekingen groote waarde gehecht worden. Zeer terecht wordt op kalkontharding en hierop volgende neutralisatie gewezen als het middel, om watersoorten met hooge hydrocarbonaathardheid toch voor ijsfabricage geschikt te maken.

G. J. Tiessens.

* * *

628.54(058)

Report of the Water Pollution Research Board 1932, 56 pp., 15 × 24 cm. London, H. M. Stationery Office, 1933, 9 d.

Voor hen, die met afvalwater of waterreiniging te maken hebben, bevatten deze jaarrapporten altijd belangrijke onderwerpen. Ook nu weer zijn kostbare gegevens vermeld op het gebied van afvalwaterreiniging voor suiker-, gas- en zuivelfabrieken. Eveneens verdienen zeer de aandacht de vergelijkende onderzoekingen over natuurlijke en synthetische zeoliethen. Na uitgebreide literatuurstudie zijn onderzoekingen over de behandeling van corrosieve en loodoplossende waters begonnen.

G. J. Tiessens.

* * *

628.54 : 664.12(022)

E. H. Richards and D. W. Cutler, The Purification of Waste Waters from Beet Sugar Factories. London, Department of Scientific and Industrial Research; Water Pollution Research Technical Paper no. 3, X en 157 pp., 15 × 24 cm. 7/6.

Men kent het probleem: het afvalwater van een fabriek van één millioen kg biet-verwerking per 24 uur geeft 6—9 millioen liter afvalwater, verontreinigd met modder, kleine wortelvezeltjes en suiker. Nu zijn de modder en de wortelvezeltjes door bezinkingsputten voldoende af te zonderen, doch de door de gisting in de bezinkingsputten ontstane oplosbare, organische stof en de kleine

hoeveelheden suiker van diffusiewater en pulpperswater geven in een rivierloop een zoo groote ontwikkeling van microörganismen, die lucht noodig hebben, dat de lucht uit het water verdwijnt en de visschen sterven aan verstikking. In dit boekje wordt nu een methode beschreven, om in een filter van 2000 m³ inhoud een microbiologische verwijdering van deze ongewenschte opgeloste stoffen uit diffus e- en pulpperswater (1.5-2 millioen liter) te bewerkstelligen. Het is gelukkig voor de suikerindustrie, dat tevens wordt vermeld, dat men ook door eene verandering van de installatie van de fabriek, n.l. door een „diffusion-continue" te plaatsen, de moeilijkheid van afvalwaterzuivering kan ontgaan.

In de tweede helft van het boekje worden de microorganismen, welke op het biologische filter zijn gevonden, nader beschreven.

A. L. van Scherpenberg.

* * *

632.951 : 615.779(022)

W. Spoon en P. A. Rowaan, Grondstoffen voor het insecticide rotenon in Ned. Oost- en West-Indië. Berichten van de Afd. Handelsmuseum van de Kon. Ver. Koloniaal Instituut No. 79, 1933, 17 pp., 15 × 22 cm, f 0.40.

In aansluiting op een publicatie in dit blad (No. 30, Rubriek voor Handel en Industrie, pag. 174 (1933)), verscheen reeds (ibid. pag. 192) een referaat van bovenstaande mededeeling, welke een overdruk is van de Ind. Mercuur 31 Mei 1933.

In het korte bestek vonden we betrekkelijk veel literatuuropgaven over dit nieuwe onderwerp, hetgeen bij oriënteering gemakkelijk zal zijn.

Uit de gegeven tabellen, over omzet en gehalte van de diverse grondstoffen, bleek, dat voor onze landbouwkundigen een terrein open ligt, aangezien onze koloniën veel, maar weinig rotenon-houdende grondstof leveren.

De toegepaste rotenon-bepalingen lijken ons nog gebrekkig.

W. van Gennip.

* * *

616—073 : 53.08(022)

Méthodes physiques en biologie et en médecine, par P. Lecomte du Noüy. Paris, Baillière, 1933, 194 pp., 14 × 21 cm, frs. 25.—.

Nu steeds meer physisch-chemische methoden in de biologie worden gevolgd, heeft de schrijver besloten voor een bescheiden prijs een handig werkje uit te geven, waarin de voornaamste bepalingen worden uiteengezet.

Achtereenvolgens worden behandeld: soortelijk gewicht, vriespuntsdaling, oppervlaktespanning, viscositeit, waterstofionenconcentratie, electrisch geleidingsvermogen, brekingsindex, colorimeter, polarimeter, fotometer en spectrofotometer. In het bijzonder worden de toestellen beschreven, die door hem zelf zijn geconstrueerd. Het boek bevat aardige gedachten en wenken en het is zeker de moeite waard gelezen te worden, om een indruk te krijgen van hetgeen op het biologisch laboratorium gebeurt.

J. M. G. Henrar.

* * *

541.18 : 61(022)

Medizinische Kolloidlehre, herausgegeben von Prof. Dr. L. Lichtwitz, Dr. Raph. Liesegang, Prof. Dr. Karl Spiro †. Lieferungen 4—7, pp. 233—528 Theodor Steinkopff. Dresden und Leipzig, 1933; 18 × 26 cm; per Lief. RM. 5.—. II. Medizin.

Van dit boek werden de eerste drie afleveringen besproken op blz. 246 van jaargang 1933. Na beëindiging van het artikel over immuniteit door A. Klopstock, begint in de vierde aflevering het hoofdgedeelte van dit werk: „Medizin", met een artikel van O. Gans en F. Herrmann over de huid en een uitvoerige verhandeling van F. P. Fischer over het oog. De afleveringen 5, 6 en 7 geven het slot van Fischer's artikel en vervolgens bijdragen van R. Bucher: Knochensystem; C. Häbler: Kolloidchemische Physiologie und Pathologie der Gelenke; W. Praeger: Zähne; K. Klinke: Blut, Blut-Hämolyse, Kolloidchemie der Gerinnung; H. Lampert: Thrombose und Embolie (Synärese); K. Klinke: Lymphe; H. Bennhold: Vehikelfunktion der Bluteiweisskörper; R. E. Liesegang: Wasserhaushalt.

Bij de verschillende verhandelingen vindt men een ruime literatuuropgave.

J. Postma.

* * *

668.44(021)

A. Tschirch und Erich Stock, Die Harze, Band I. Gebr. Borntraeger, Berlin, 1933, XV + 418 pp., 17 × 27 cm, RM. 47.25, geb. RM. 52.—.

Dit werk vormt het eerste deel van den derden omgewerkten druk van A. Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter, het erkende standaardwerk voor de harschemie, waarvan de tweede druk van 1906 dateert en reeds vele jaren uitverkocht is. Het oudere werk was verdeeld in een chemisch gedeelte (dat weer gesplitst was in een algemeene behandeling van de ontwikkeling der harschemie en een bijzondere behandeling der afzonderlijke harsen) en een botanisch gedeelte. Bij de nieuwe bewerking achtten de schrijvers een scheiding van chemie en botanie niet meer gewenscht, omdat botanische factoren zoo goed als chemische invloeden de vorming en de eigenschappen van de harsen beheerschen en de diepere inzichten op dit gebied eerst mogelijk zijn geworden door de ontwikkeling der kolloidchemie, die hier niet zou kunnen worden toegepast zonder kennis van de botanische verhoudingen. Het nu verschenen eerste deel van het werk bevat dan ook het algemeen gedeelte in chemischen, zoowel als in botanischen zin en vertoont daardoor een grootere eenheid. Voor wie den ouderen druk kent, zal het onnoodig zijn in een kritische beoordeeling te treden van de wijze, waarop de materie in historischen en wetenschappelijken zin behandeld is. Die behandeling is degelijk, diepgaand, nauwkeurig en gedocumenteerd en maakt het boek tot een rijke bron van kennis en inzicht. Dat het spoedig gecompleteerd moge worden door de verschijning van het bijzondere gedeelte.

R. T. A. Mees.

* * *

621.74

Die Formsande und Formstoffe. Vorkommen, Eigenschaften, Aufbereitung und Prüfung, von Karl Schiel, Giesserei-ingenieur. Halle, Wilhelm Knapp, 1933, 155 pp., 87 Abb., 16 × 23 cm, RM. 8.80, geb. RM. 10.—.

In het voorwoord van dit werkje, Heft 18 van de serie: „Die Betriebspraxis der Eisen-, Stahl- und Metallgiesserei", wordt gezegd, dat een poging gedaan is, uit de vele wetenschappelijke onderzoekingen, in de laatste jaren uitgevoerd, het voor de praktijk belangrijkste naar voren te brengen, teneinde den praktijkman den weg te wijzen om zijn vormzand op geschiktheid te onderzoeken en daardoor het uitschot en dus de onkosten te verminderen.

Er wordt evenwel veel meer gegeven dan uit deze voorrede te verwachten is; zoo worden o. a. ontstaan, indeeling, bereiding, aanwijzingen voor het gebruik uitvoerig besproken, terwijl ook de vele onderzoekingsmethoden voor de bepaling der verschillende eigenschappen, die voor goed vormzand van belang zijn, zooals de doorlaatbaarheid voor de bij het gieten optredende gassen, in den breede worden behandeld. Veel wetenswaardigs is hierbij te lezen. In de praktijk zal het echter wel eens moeilijk zijn tusschen het vele, dat gegeven wordt, datgene te vinden, wat men voor een bepaald doel wil weten.

Uitvoering en druk zijn uitstekend.

W. J. van Heteren.

* * *

347.77.043(022)

Der Lizenzvertrag in rechtsvergleichender Darstellung, von Dr. Harold Rasch. Carl Heymanns Verlag, Berlin, 1933, VIII + 131 pp., 15 × 23 cm, RM. 7.—.

Tot de moeilijkste gebieden van het octrooirecht behoort de licentie. De meeste licentieverdragen blijven geheim en beslissingen in verband met licenties worden meestal ten gevolge van arbitrage-clausules in contracten aan den gewonen rechter en daardoor aan de openbaarheid onttrokken.

Het was een gelukkig denkbeeld van den schrijver om zijn groote ervaring op het gebied van licentieverdragen in een werk neer te leggen. Op grondige wijze behandelt de schrijver critisch o.a. de plichten van den licentiegever (gevolgen o.a. van nietigheid van het octrooi, afhankelijkheid, voorgebruiksrecht enz.), van den licentienemer, de licentie als zakelijk recht, de beteekenis van beperkingen bij licenties den licentienemer opgelegd tegenover derden.

Bovendien heeft de schrijver zich niet beperkt tot het Duitsche recht, al vormt dit de hoofdschotel, doch ook in voldoende mate aandacht geschonken aan het Fransche, Engelsche en Amerikaansche en nog enkele andere buitenlandsche opvattingen.

Het doet weldadig aan, dat ook de Nederlandsche opvattingen behandeld zijn en de schrijver voor vele problemen betreffende het licentierecht oplossingen voorstaat, zooals die in de Nederlandsche wet zijn neergelegd.

Ik kan dit werk, dat tevens van de zoo verspreide literatuur over licentierecht en van de jurisprudentie een volledig overzicht brengt, zonder eenig voorbehoud aanbevelen. Het kan Nederlandsche fabrikanten, die over het algemeen van de mogelijkheden van licenties veel te weinig begrip hebben, voor vergissingen behoeden, welke hen duur te staan zouden kunnen komen.

C. M. R. Davidson.

* * *

621.892 : 621.43(022)

Symposium on Motor Lubricants. American Society for Testing Materials, Philadelphia, Pa., 1933; 121 pp., 23 × 15 cm, $ 1.25, geb. $ 1.50.

Dit symposium werd in Maart 1933 gehouden door de A. S. T. M. en the Metropolitan Section of the Society of Automotive Engineers, en was georganiseerd door Committee D—2 on Petroleum Products and Lubricants. Het omvat de volgende „techical papers": W. A. Gruse, Carbon deposits in gasoline engines; J. L. Mc Cloud, Present concepts of the relation of A. S. T. M. pour test to service requirement of oils; E. W. Upham, Viscosity of automobile crankcase oils as related to service requirements; M. A. Dietrich, Service changes in crankcase lubricating oils; W. H. Graves, Oil consumption in motor car engines; A. L. Clayden, Factors in engine design which affect oil performance; A. Nuss, Aircraft engine lubrication.

Behalve door een aantal tabellen en grafieken wordt de waarde van deze verhandelingen verhoogd door de toegevoegde discussies, waarin men bekende namen aantreft (Rogers, Mougey, Larson, e. a.).

Men streeft er naar, een duidelijk verband te leggen tusschen de karakteristieke constanten van een smeerolie en het gedrag in den motor. Daar echter andere factoren, zooals de constructie van den motor, de toestand waarin deze verkeert, de omstandigheden waaronder men werkt, een belangrijke rol spelen, is het begrijpelijk, dat de meeningen dikwijls uiteenloopen. Voor allen, die op dit gebied werkzaam zijn, is het van belang de meeningen van vooraanstaande vakmenschen uit de petroleum- en automobielindustrie te vernemen. De prijs is zeer laag.

H. A. van Westen.

* * *

Das Protein und seine stereoisomeren Modifikationen, chemische Physik und Biochemie, von Dr. Oskar Huppert. Wien, 1933, Eigenverlag, 32 pp., 24 × 17 cm, 10 Sch.

In dit werkje ontwikkelt de schrijver een sterk persoonlijke visie op de eiwitstoffen als sterische complexen, uitgaande van het proteyl-radicaal in den normalen

$$=N-\underset{|}{CH}-\underset{\|}{COH}$$ en den pseudo $$\equiv C-\underset{|}{NH}-\underset{\|}{COH}$$ vorm,

toegelicht met tal van figuren. De taal is moeilijk, en de zinsbouw lastig, wat het werkje niet gemakkelijk leesbaar maakt, maar het blijft even interessant.

T. W. A. Borgesius.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op Maandag 19 Februari sprak Prof. Dr. O. Diels, uit Kiel, over het onderwerp: *„Dien"-Synthesen als Aufbauprinzip und Hilfsmittel moderner organisch-chemischer Forschung"*. De met enthousiasme gehouden voordracht mocht zich in een aandachtig gehoor verheugen en gaf aanleiding tot een levendige discussie. In verband met de groote beteekenis van het voorgedragene moge een verslag — ontleend aan het Handelsblad — volgen.

De talrijke in het laborium bereide organische producten, wier aantal in de honderdduizenden loopt, worden in den regel bereid op wijzen, die zeer ver af staan van de vorming dier stoffen in het organisme. Van de in het laboratorium gebruikte hulpmiddelen als hooge temperaturen, sterke basen en zuren enz. is in de natuur geen sprake.

Om dus inzicht te kunnen krijgen in de wijze, waarop de plant en het dier zijn syntheses uitvoert, is het noodig, dat men over methoden beschikt, die onder analoge omstandigheden verloopen. Een der allerbelangrijkste hiervan is Diels' diëensynthese.

Het bleek Prof. Diels in 1912, dat azodicarboonzure ester, een stof met een dubbele stikstofbinding, zich met diëenen, waarin twee dubbele bindingen tusschen twee paar opeenvolgende koolstofatomen (een z.g. geconjugeerd systeem van Thiele) voorkwamen, konden verbinden tot een cyclisch systeem.

Eerst in 1925 werden deze onderzoekingen hervat met addities van koolstofverbindingen aan diëenen. Het bleek, dat stoffen als maleïnezuuranhydride, citraconzuuranhydride, acroleïne, acetyleendicarboonzure ester etc. aan diëenen als butadiëen, cyclopentadiëen vlot gecondenseerd konden worden. De reacties hadden plaats bij gewone temperatuur en zonder eenig agens als sterke zuren, basen etc., volkomen dus onder omstandigheden, analoog aan die, welke in de natuur aanwezig zijn. Bovendien is de opbrengst aan reactie-product steeds 100 % of benadert dit, een feit, dat bij organische reacties weinig voorkomt.

Door de diëensynthese ontstaan, zooals gezegd, gemakkelijk uit alifatische verbindingen cyclische systemen. Ook bicyclische systemen als naphtaline en anthraceenderivaten kunnen ontstaan door reactie, b.v. van chinon met een of twee moleculen butadiëen. Ook de interessante, in de natuur veel voorkomende systemen met koolstofbruggen worden met behulp van Diels' methode gemakkelijk en in goede opbrengst verkregen. Deze stoffen, waartoe vele aetherische oliën, terpenen, camphers behooren, waren tot dusver synthetisch zeer moeilijk toegankelijk.

Ook het heterocyclische piraan heeft een diëenstructuur en geeft de Diels-reactie. Pyrrol evenwel reageert niet onder vorming van een nieuwen ring, maar de reageerende stof wordt gesubstitueerd onder verlies van de dubbele binding, een z.g. additioneele substitutie. Bij additie van acetyleen-derivaten ontstaat op deze wijze een nieuwe diëenconfiguratie, die verder reageert en aanleiding geeft tot het ontstaan van een indol. Indolen zijn physiologisch van groot belang, daar ze bouwsteenen der eiwitten en van vele alcaloïden zijn.

Ook pyridine reageert met acetyleen-ester, zij het op iets andere wijze, waarbij stoffen van het lupinine-type ontstaan. Pyridine-derivaten zelf ontstaan weer uit imidazolen.

Al deze producten, die op buitengewoon eenvoudige wijze en onder milde omstandigheden ontstaan, zijn in de natuur voorkomende of daaraan nauw verwante stoffen. Een en ander maakt het dus zeer waarschijnlijk, dat de reacties in het organisme van denzelfden aard zijn.

Behalve uit synthetisch oogpunt bezien, is de diëensynthese ook interessant als hulpmiddel bij de constitutie-bepaling. De spr. geeft verschillende voorbeelden van stoffen, die een „geconjugeerd systeem", volgens Thiele bevatten, wat bewezen werd, omdat bleek, dat ze de Diels-reactie gaven.

Niet alle stoffen reageeren even vlot; van de homologen van het maleïnezuur-anhydride b.v. neemt het reactieve vermogen af met toenemend aantal methylgroepen naast de dubbele binding; terwijl aan den anderen kant ook de diëenen een verschil in reactiviteit toonen. Windaus maakte hiervan gebruik bij de opwerking van het synthetische vitamine D.

Ook voor het onderzoek van kleine verschillen tusschen analoog gebouwde stoffen is de diëensynthese belangrijk. Zoo hebben cyclopentadiëen, furaan, pyrrol en thiopheen eenzelfde structuurtype, en wel komt in elk een geconjugeerd systeem voor. Nu is het eerste zeer reactief, furaan reeds veel minder; pyrrol reageert nog wel maar niet meer onder ringvorming. Thiofeen daarentegen is ontoegankelijk voor de diëensynthese.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer E. Willems.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E de heer C. E. Mulders en voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mevrouw E. M. Loot—de Bas en de heer C. W Verbaarsschot.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heeren G. J. Logger en P. F. M. Mutsaers.

* * *

Dr. Chr. W. Raadsveld, onlangs benoemd tot rijksdeskundige belast met het toezicht ingevolge het Bijzonder Vetbesluit, is gedetacheerd aan de fabriek der W. O. V. I. te Schiedam.

* * *

Leidsche Vereeniging voor Wetenschappelijke Voordrachten Voordracht van Professor Henry Hérissey, van de Universiteit te Parijs, op Maandag 5 Maart 1934, des avonds om 8 uur, in het Klein-Auditorium der Universiteit (Rapenburg). Onderwerp: „Études dans le groupe des hétérosides (glucosides) naturels". Toegankelijk voor alle belangstellenden.

* * *

De lezing, door Prof. Dr. D. van Os gehouden voor het departement Groningen van de Nederlandsche Maatschappij van Nijverheid en Handel, over „De toekomstige ontwikkeling van de nijverheid in het noorden van ons land", is thans in druk verschenen (bij M. de Waal te Groningen).

* * *

Op 12, 13 en 14 April 1934 houdt in Exeter College te Oxford de Faraday Society een algemeene discussie over „The determination and interpretation of dipole moments". De inleiding wordt gegeven door Prof. Dr. P. Debije (Leipzig). Tot de sprekers behoort uit ons land Dr. A. E. van Arkel (Eindhoven).

Nadere inlichtingen verstrekt de secretaris, 13 South Square, Fray's Inn, Londen, W. C. 1.

* * *

Voor het Genootschap voor Kunsten en Wetenschappen te Veendam heeft verleden week Prof. Dr. H. R. Kruyt (Utrecht) een lezing gehouden over „De natuurwetenschap en haar grenzen".

* * *

Dr. P. A. Meerburg, directeur van het Centraal Laboratorium voor de Volksgezondheid en Dr. A. Massink, hoofd der chemisch-bacteriologische afdeeling van het Rijksbureau voor Drinkwatervoorziening hebben, bij P. Noordhoff N.V., Groningen—Batavia, een boek doen verschijnen over „Methodiek voor chemisch en bacteriologisch drinkwateronderzoek".

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

P. A. Meerburg en A. Massink, Methodiek voor chemisch en bacteriologisch drinkwateronderzoek. Groningen, Noordhoff, 1934, 119 pp., f 3.25, geb. f 3.90.

Free radicals, A general discussion held by the Faraday Society, September 1933. 248 pp., 12/6.

W. H. Keesom, Thermodynamische theorie van het rectificatieproces. Amsterdam, D. B. Centen, 1933, 96 pp., 64 fig., f 2.60.

Z. Kertész, Rechnerische Betrachtungen über Verbrennungsvorgänge und Abgasverluste bei Feuerungen, insbesondere bei Kalk- und Zementöfen. Halle, W. Knapp, 1934, 72 pp., 25 fig., RM. 4.80, geb. R.M. 6.—.

S. Kiesskalt, Ingenieur und Verbrauchsgütertechnik. Berlin, VDI-Verlag, 1934, 28 pp., RM. 1.80.

Report of the National Screw Thread Commission, 4th ed. Washington, Bureau of Standards, 1933, 171 pp., $ 0.15.

C. J. West and C. Hull, Industrial research laboratories of the United States, including consulting research laboratories. Washington, Bull. National Research Council nr. 91, 1933, 223 pp., $ 2.—.

R. Schneidewind and A. E. White, The malleabilization of white cast iron. Ann Arbor, Univ. of Michigan, 1933, 73 pp., 40 fig., $ 1.—.

C. Upthegrove, Scaling of steel at heat-treating temperatures. Ann Arbor, Univ. of Michigan, 1933, 34 pp., $ 0.50.

The phenomenon of superconductivity, edited by E. F. Burton. Toronto, Univ. of Toronto Press; London, H. Milford, 1934, 112 pp., geb. 8/6.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

L. te R. „Californische pap" bevat calciumpolysulfiden en is een mengsel van zwavel, kalk en water.

* * *

Wie levert lanette-was?

* * *

Men zoekt fabrikanten van glazen zalfpotjes en flesschen voor luxeverpakking.

* * *

Men vraagt den titel van een *eenvoudig* boekje over zeepbereiding, liefst in het Nederlandsch.

* * *

De Redactie van een bekend buitenlandsch weekblad schrijft, dat zij het *Recueil* niet meer als ruilexemplaar wenscht te ontvangen, omdat geen van de leden der Redactie de Nederlandsche taal voldoende machtig is!

* * *

De biologie op scholen van voorbereidend hooger en middelbaar onderwijs. Wij ontvingen een afschrift van een zeer uitvoerigen brief, door den Biologischen Raad van Nederland gericht tot den Onderwijsraad. Aan belangstellenden zenden wij hem gaarne ter lezing.

* * *

Pli cacheté. Eenige malen heeft de Redactie voor een lid der Nederl. Chem. Vereeniging een verhandeling bewaard, die hij nog niet wenschte te publiceeren, doch met het oog op mogelijke prioriteitsrechten reeds wilde deponeeren. Daar onlangs weder een vraag dienaangaande tot ons werd gericht, zij hier op de mogelijkheid van het in bewaring geven van een handschrift, al dan niet verzegeld, gewezen.

* * *

Wij ontvingen eenige circulaires aangaande de „Achema", die in de Pinksterweek te Keulen wordt gehouden. Belangstellenden kunnen deze op aanvraag van ons ontvangen.

* * *

Wij vestigen hierbij nog eens de aandacht op de „Mededeelingen van het Rijksinstituut voor Pharmacotherapeutisch Onderzoek", waarin geregeld de analyses van talrijke geheimmiddelen voorkomen.

* * *

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

Sommige schrijvers verzuimen blijkbaar hun handschriften, ook indien deze getypt zijn, nog eens door te lezen en brengen

dan in de drukproeven allerlei *veranderingen* aan, die zij reeds in het handschrift behoorden verbeterd te hebben. Dergelijke veranderingen zullen den schrijvers in 't vervolg als *extra-correctie in* rekening worden gebracht.

* * *

Afkortingen van tijdschriftnamen. Men gebruike de afkortingen vermeld in Chem. Jaarboekje II op blz. 12—14. Indien men andere gebruikt, moeten zij op het Redactiebureau veranderd worden, hetgeen vertraging veroorzaakt.

* * *

Bibliographie néerlandaise. Hun, die chemische verhandelingen publiceerden in andere tijdschriften dan het Recueil, wordt verzocht na te zien, of in de lijsten, welke in genoemd tijdschrift werden opgenomen, ook hun publicaties voorkomen. Overdrukjes of een opgaaf van ontbrekende titels worden gaarne verwacht.

Chemische Arbeidsbeurs.

Sedert de instelling der Chem. Arbeidsbeurs in December 1931 werden 216 personen ingeschreven. Van hen konden 28 wegens aanvaarding eener betrekking weder worden geschrapt.

Van de overige *188* zijn 71 scheikundig ingenieur (al dan niet gepromoveerd, gedeeltelijk met buitenlandsche opleiding), 2 landbouwk. ing., 23 doctoren in de scheikunde, 29 doctorandi, 3 candidaten, 3 gediplomeerden M.O., 14 gediplomeerden M.T.S., 15 suikerchemici en 28 analysten.

Van de 125 ingeschrevenen met academische opleiding is een 40-tal geheel zonder werk (de anderen wenschen van betrekking te veranderen. vervullen een volontairsplaats, bewerken een dissertatie of verrichten ander werk).

Onder de ingeschrevenen bevinden zich chemici, die *in zeer verschillende* richtingen werkzaam zijn of zijn geweest.

Aan lezers van deze mededeeling, die werk mochten kunnen aanbieden (ook van tijdelijken aard), wordt dringend verzocht zich te wenden tot de Chemische Arbeidsbeurs, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden. Bemiddeling gratis.

Aangeboden betrekkingen, werk, enz.

Aan het Kennemer Lyceum te Bloemendaal zijn te vervullen een zevental uren natuurkunde. Verzoeke schriftelijke aanmelding met uitvoerige toelichting bij den rector Dr. A. de Vletter, Post Overveen.

Gevraagde betrekkingen. *)

(*plaatsing gratis voor leden*).

No. 140. Scheik. ing., diploma Delft 1927, verantwoordelijke positie bekleed hebbende bij groote concerns, over de beste getuigschriften beschikkend, zoekt leidende functie in chemisch bedrijf. Financieele deelneming op den duur niet uitgesloten.

No. 148. Scheik. ing., diploma Delft 1924, 32 jaar, gehuwd, werkzaam geweest in gasbedrijf, stikstofbindingsindustrie, olie- en veevoederfabriek (8 jaar), zoowel in lab. als in bedrijf, spec. bekend met olieraffinage, zoekt betrekking.

No. 174. Dr. in de scheikunde vraagt researchwerk en bereiding van organisch-chemische praeparaten Goed ingericht organisch-chemisch laboratorium in eigen bezit. Ook ervaring inzake literatuurrecherche.

Men raadplege steeds ook de advertentierubriek en wende zich voor gewenschte werkkrachten bovendien tot de Chem. Arbeidsbeurs, Leiden, 18 Zoeterwoudsche Singel.

Sectie voor Kolloidchemie.

Het bestuur verzoekt den leden de voor het loopende jaar verschuldigde contributie (f 1.—) te voldoen door storting of overschrijving op postrekening 212571 ten name van Dr. A. Weidinger, N. Prinsengracht 134, Amsterdam.

Na 1 April a.s. zal over de dan nog openstaande bedragen — verhoogd met 15 cent inningskosten — per postquitantie worden gedisponeerd.

Namens het Bestuur der Sectie,
A. WEIDINGER, Secretaris.

Viscositeits-dag.

Vanwege het Bestuur van de Stichting voor Biophysica zal op 17 Maart a.s. te Amsterdam een Viscositeits-dag worden gehouden, waarop verschillende vraagstukken behandeld zullen worden betreffende viscositeit en plasticiteit. Behalve algemeene gezichtspunten zullen ook speciaal biologische problemen besproken worden. Het programma luidt als volgt:

10 u. Prof. Dr. J. M. Burgers (Delft): Theoretische beschouwingen.
11 u. Prof Dr. H. G. Bungenberg de Jong (Leiden): Viscositeitsmetingen bij hydrophile solen.
11 u. 30 Drs. G. M. Philippi (Leiden): Viscositeit en monomoleculaire lagen.
ca. 12 uur—2 uur: gemeenschappelijke koffiemaaltijd.
2 u. Dr. ir. A. van Rossem (Delft): Plastische en elastische verschijnselen van rubber.
2 u. 45 Prof. Dr. H. J. Jordan (Utrecht): Viscositeit en plasticiteit bij spieren.
3 u. 45 Dr. A. M. Frederikse (Utrecht): Viscositeit van het protoplasma.

De voordrachten zullen worden gehouden in Restaurant Krasnapolsky, Warmoesstraat 173, Amsterdam.

Zij, die deze voordrachten wenschen bij te wonen, gelieven zich aan te melden bij ondergeteekende, secretaris van de Stichting voor Biophysica. Men wordt verzocht tevens op te geven, of men wenscht deel te nemen aan den gemeenschappelijken koffiemaaltijd. De kosten hiervan bedragen *f* 1.25 per persoon. De toegang tot de voordrachten is kosteloos.

A. C. S. VAN HEEL,
Delft, Laboratorium voor Technische Physica.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

In verband met den beperkten omvang van het Recueil is het noodig de in te zenden verhandelingen *zoo beknopt mogelijk* te maken.

Gewezen zij hier nog eens op het besluit van de Redactie, dat verhandelingen, die den inhoud eener dissertatie weergeven, *hoogstens* 24 blz. druks van het Recueil mogen beslaan.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming aangeboden:

Dissertaties van C. van Rossem, Hogervorst, Boks, Winter, Cocheret (deze dissertaties en die genoemd op blz. 116, zijn afzonderlijk verkrijgbaar).
F. Lafar. Handbuch der techn. Mykologie, 5 dln., geb.
Abderhalden, Biochem. Handlexicon, 11 dln., geb.
Meyer & Jacobson, Organ. Chemie (2 dln. aliphatische verb., 2 dln. cyclische verb., 2 dln. heterocyclische verb.).
Tammann, Metallographie, 1914.
Chem. Weekblad 1927 tot en met 1932, geb.
Meyer & Jacobson, Organ. Chemie, II, erster, zweiter u. dritter Teil (1921).
Arch. Javasuiker-cultuur 1893—1908, geb.

Ter overneming gevraagd:

O. Kausch, Handbuch der plastischen Massen, 1931.
Gebruikte saccharimeter.
Schönfliess-Nernst, Mathematik der Naturwissenschaften.
Gildemeister-Hoffmann, Aetherische Oelen.
Bakhuis-Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte.
Van der Waals, Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 1899—1900.
Schottky, Thermodynamik.
Rutgers, Analytische meetkunde, deel 2: De ruimte.
Mellor, Chemical statics and dynamics.
Lewis-Randall, Thermodynamics
Michaelis, Wasserstoffionenkonzentration, deel 2.
Hinshelwood, Chemical change in gaseous systems.

*) Brieven te richten tot de Chemische Arbeidsbeurs, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18 (*met ingesloten porto voor doorzending*).