

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. — IIIe Congrès International Technique et Chimique des Industries Agricoles. — Eindexamen der H.B. Scholen met 5-j. c. B. Scheikunde. — Aangeboden betrekkingen, werk, enz. — Programma Analyst-examen. — Ir. W. M. Nijhof, De bereiding van lignine, de nitreering ervan en eigenschappen der verkregen producten. — Dr. H. J. den Hertog Jr., Verslag van de vergadering der Sectie voor organische chemie, gehouden op 28 December 1933 te Amsterdam. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Den 1sten Februari is in den ouderdom van 65 jaar te Basel overleden Prof. Dr. Fritz Haber, eerelid der Nederl. Chem. Vereeniging.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 9 December 1933 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als (gewone of buitengewone) leden der Ned. Chem. Ver.

Candidaat-leden:

Dr. Ir. H. van Laarhoven, Roosendaal (N. Br.), Stationstraat 26, leeraar R.K. lyceum; voorgesteld door Drs. C. P. A. van Eck en Dr. Ir. J. P. M. van Gilse, beiden te Roosendaal.

Ir. A. L. Soesman, 's-Gravenhage, Juliana van Stolberglaan 14; voorgesteld door Mej. Ir. C. A. van de Weg en Ir. F. P. A. Tellegen, beiden te Delft.

Mej. J. C. de Quant, cand. scheik. ing., 's-Gravenhage, Buys Ballotstraat 64; voorgesteld door Ir. Jac. Stuurman en Ir. F. P. A. Tellegen, beiden te Delft.

Ir. C. Visser, 's-Gravenhage, Anthonie Duyckstraat 175; voorgesteld door Dr. H. de Graaf en Ir. J. C. Hoogerheide, beiden te Delft.

Adresveranderingen en -verbeteringen:

Ir. P. J. de Boer, Gorinchem, Nieuwe Hoven 63.

Ir. J. Lodder, Rotterdam, Avenue Concordia 124a.

Drs. W. P. M. Matla, Deventer, Binnensingel 17.

Drs. F. Stienstra, Groningen, Westerhavenstraat 4a.

Dr. M. J. van de Wal, Breda, Groote Markt 26/28, Hotel „du Commerce" (tijdelijk), scheik. a. d. N.V. Chem. Fabr. „Unifer" (Princenhage).

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.—.

IIIe Congrès International Technique et Chimique des Industries Agricoles.

Over dit congres, dat van 26 tot 31 Maart a.s. te Parijs zal worden gehouden, is op blz. 18 en 67 van dezen jaargang reeds een en ander medegedeeld.

Gevolg gevende aan het verzoek van den Heer M. G. Hummelinck, eere-voorzitter der Algemeene Technische Vereeniging van Beetsuikerfabrikanten en Raffinadeurs, deelt het Algemeen Bestuur mede, dat de Heer Hummelinck („Ockenrode", Loosduinen) den leden, die inlichtingen wenschen, gaarne van dienst zal zijn.

Mochten er leden zijn, die de Ned. Chem. Ver., buiten bezwaar van de kas, op dit Congres willen vertegenwoordigen, dan verzoekt het Algemeen Bestuur hun, hiervan mededeeling te doen aan den Secretaris.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,

Burgem. de Raadtsingel 23f, Dordrecht,

giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Eindexamen der H.B. Scholen met 5-j. c. B. (Scheikunde).

Door de Onderwijs-commissie der Nederlandsche Chemische Vereeniging is een speciale commissie ingesteld met het doel om na te gaan, of de eischen voor het eindexamen in Scheikunde aan de Hoogere Burgerscholen B wijziging behoeven.

De samenstelling der Commissie werd met goedkeuring van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging in overleg met de Inspecteurs van het M. O. vastgesteld en is als volgt:

Dr. F. E. C. Scheffer, hoogleeraar aan de Technische Hoogeschool, voorloopig voorzitter, Dr. A. J. Boks, leeraar M. O. te Rotterdam, voorloopig secretaris, Dr. H. Ph. Baudet, leeraar M. O. te 's-Gravenhage, Dr. H. C. Bijl, leeraar M. O. te Amsterdam, Dr. H. C. Germs, leeraar M. O. te Groningen, Dr. S. Postma, leeraar M. O. te Zutphen, Dr. J. P. Wibaut, hoogleeraar aan de Universiteit van Amsterdam, leden.

Aan hen, die voorstellen voor verandering van het bestaande programma van eischen aan de Commissie willen doen, wordt verzocht deze vóór 15 Maart 1934 te zenden aan den voorloopigen secretaris Dr. A. J. Boks, Heemraadsingel 138 te Rotterdam.

Mede namens zijne ambtgenooten

Dr. G. H. COOPS.

's-Gravenhage, Februari 1934.

Inspecteur M. O.

Aangeboden betrekkingen, werk, enz.

Een groote onderneming stelt in haar laboratorium een plaats beschikbaar voor een chemicus ter uitvoering van een speciaal onderzoek op phasentheoretisch gebied (zoutevenwichten), Toelage ongeveer f 130 per maand. Brieven met uitvoerige inlichtingen te adresseeren, onder het motto *zouten*, aan de Chem. Arbeidsbeurs, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18. (met ingesloten porto voor doorzending).

Zie verder blz. 100.

PROGRAMMA

voor het door de Nederlandsche Chemische Vereeniging ingestelde examen ter verkrijging van het diploma van Analyst.¹⁾

Dit examen bestaat uit de volgende onderdeelen: examen naar de algemeene ontwikkeling, analyst-examen eerste gedeelte en analystexamen tweede gedeelte; elk onderdeel wordt tenminste éénmaal per jaar afgenomen. Afhankelijk van het afgelegde analyst-examen tweede gedeelte, kan worden uitgereikt:

Diploma A: voor analysten in laboratoria voor toegepast chemisch onderzoek of in bedrijfslaboratoria;

Diploma B: voor analysten in laboratoria voor wetenschappelijk chemisch onderzoek;

Diploma C: voor analysten in laboratoria voor medisch-chemisch, biologisch-chemisch of bacteriologisch-serologisch onderzoek.

Het examen naar de algemeene ontwikkeling omvat de vakken: Nederlandsche taal, rekenen, algebra, aardrijkskunde en een der vreemde talen Fransch, Duitsch of Engelsch naar keuze van den candidaat.

De eischen zijn voor:

Nederlandsche taal. 1. Het maken van een opstel naar keuze uit twee of drie eenvoudige onderwerpen. Hierbij wordt gelet op logischen gedachtengang en de afwezigheid van grove spelfouten; buigingsuitgangen mogen worden weggelaten. 2. Het maken van een dictee en in verband hiermede het verklaren en verdedigen van de gebruikte vormen. 3. Het lezen en verklaren van een eenvoudig stuk proza.

Rekenen. De hoofdbewerkingen; kennis van de bewerkingen met gewone en tiendeelige breuken; evenredigheden; het oplossen van eenvoudige vraagstukken, ook met evenredigheden.

Algebra. De hoofdbewerkingen; eenvoudige toepassingen van de merkwaardige producten en quotiënten, waaronder ook eenvoudige ontbinding in factoren; vergelijkingen van den eersten graad met 1 en 2 onbekenden en toepassingen daarvan op eenvoudige vraagstukken.

Aardrijkskunde. Hoofdzaken van de aardrijkskunde van Nederland (waterwegen, hoofdverbindingen per spoor, grondsoorten, landbouw- en industriegebieden); eenige kennis van Indië, Europa en de andere werelddelen.

Fransch, Duitsch of Engelsch. Het lezen en vertalen van een eenvoudig stuk proza, zoo mogelijk met chemischen of chemisch-technischen inhoud; eenvoudige buigingsvormen uit den tekst kunnen verklaren.

Het examen naar de algemeene ontwikkeling kan slechts in aansluiting met het analystexamen 1e gedeelte voor de diploma's A en B worden afgelegd. Candidaten, die op grond van het examen in natuur- en scheikunde voor het analystexamen 1e gedeelte zijn afgewezen, worden niet tot het examen naar de algemeene ontwikkeling toegelaten.

Geheel vrijgesteld van het examen naar de algemeene ontwikkeling zijn zij, die één der volgende getuigschriften kunnen overleggen: 1. diploma eindexamen gymnasium of daarmee gelijkgesteld staatsexamen, 2. diploma eindexamen H.B.S. (5-jarige, 3-jarige of meisjes-H.B.S.), 3. bewijs van toelating tot de 4e klasse H.B.S. of gymnasium, 4. diploma (M.)U.L.O. B. of A., maar in dit laatste geval met algebra, 5. verklaring van het hoofd eener (M.)U.L.O. school, dat de candidaat deze school tot het einde toe en met vrucht heeft gevolgd (met algebra), 6. bewijs, dat de candidaat den voorbereidenden cursus, verbonden aan een middelbare technische school, met vrucht heeft gevolgd, 7. bewijs, dat de opleidingscursus van de School voor Suikerindustrie te Amsterdam met vrucht is gevolgd en 8. acte L. O.

Gedeeltelijk vrijgesteld zijn o.a. bezitters van het eind-diploma der school van het genootschap „Mathesis scientiarum genatrix” te Leiden (niet voor een vreemde taal), bezitters van het diploma apothekers-assistent (niet voor algebra) en candidaten, die den leeftijd van 30 jaar bereikt hebben (niet voor algebra en een vreemde taal).

Bezitters van andere getuigschriften kunnen geheel of gedeeltelijk van het examen naar de algemeene ontwikkeling wor-

¹⁾ In het gedeelte van het programma opgenomen in het Chemisch Weekblad van 3 Februari, zijn eenige fouten blijven staan (vooral in de omschrijving van rubriek 10), die in dit volledige programma verbeterd zijn. Bovendien zijn hierin nog enkele andere, meest kleine wijzigingen aangebracht.

den vrijgesteld, elk geval ter beoordeeling van het Bureau der Centrale Commissie.

Het analystexamen eerste gedeelte voor de diploma's A en B bestaat uit een theoretisch deel, dat zich uitstrekt over de vakken *Natuurkunde*, *Scheikunde* en *Warenkennis* en een practisch deel, waarbij de candidaat zijn be-drevenheid moet toonen in *algemeene practisch-analytische bewerkingen*.

De eischen voor het theoretische deel, dat schriftelijk en/of mondeling kan worden afgenomen, omvatten de volgende onderwerpen:

Natuurkunde. Algemeene eigenschappen der lichamen; iets over krachten; zwaartekracht; hefboomen; balans; eigenschappen van vloeistoffen; hydraulische pers; druk van een vloeistof op den bodem en op de zijwanden van het vat, waarin zij besloten is; opwaartsche druk; wet van Archimedes; bepaling van het soortelijk gewicht van vaste lichamen en van vloeistoffen (areometer, hydrostatische balans, pyknometer); communicerende vaten; capillariteit; diffusie en osmose van vloeistoffen; eigenschappen van gassen; dichtheid, drukking van de lucht; barometers; wet van Boyle; luchtpomp; luchtperspomp; hevel; zuig- en persomp; manometers; diffusie en osmose van gassen; uitzetting door warmte van vaste lichamen, vloeistoffen en gassen; thermometers; pyrometers; soortelijke warmte; calorimeters; smelten en stollen; oplossen en kristalliseeren; verdampen en condenseeren; koken; destilleeren; vochtigheidstoestand; hygrometers; geleiding van warmte; eenig begrip van de werking van het microscoop, den polarimeter en den refractometer; het oplossen van eenvoudige vraagstukken, op bovengenoemde onderwerpen betrekking hebbende.

Scheikunde. Algemeene begrippen; formules; voorkomen, bereiding en eigenschappen der belangrijkste elementen en hun voornaamste verbindingen; vergelijkingen van niet te ingewikkelde reacties; oxydatie en reductie; eenig begrip van de electrolytische dissociatie; enkele reacties op eenige veel voorkomende metalen en zuren; samenstelling, vormingswijzen en eigenschappen der voornaamste vertegenwoordigers van belangrijke groepen van organische verbindingen, zooals koolwaterstoffen, alcoholen, aldehyden, zuren, aethers, vetten en koolhydraten; algemeene beginselen der gewichts- en der maat-analyse; het oplossen van eenvoudige vraagstukken, op bovengenoemde onderwerpen betrekking hebbende, daaronder begrepen het uitrekenen van analyses.

Warenkennis. Het herkennen van eenige grondstoffen van algemeen technisch belang en van de voornaamste chemicaliën in het analytisch laboratorium in gebruik, of als grondstof voor de techniek van belang; eenige kennis van hun eigenschappen en eenige bekendheid met hun bereiding en toepassingen. De stoffen zullen worden gekozen uit de aan dit programma toegevoegde lijst.

De bovenbedoelde *algemeene practisch-analytische bewerkingen* zijn:

Wegen op een analytische balans; quantitatief affiltreeren, uitwasschen en bepalen der hoeveelheid van neerslagen; hanteeren van maatkolf en pipet; titreeren (acidi-, alkali-, oxydi- en jodometrie); bepalen van chloor volgens Mohr en volgens Volhard; destilleeren; bepalen van het soortelijk gewicht van vloeistoffen (met behulp van areometer, hydrostatische balans en pyknometer); aflezen van een polarimeter (nonius); bepalen van smeltpunt en kookpunt (aflezen thermometer en barometer); hanteeren en instellen van een microscoop; gebruik van de meest voorkomende soortelijk-gewichts-tabellen; in elkaar zetten van eenvoudige apparaten (waarvoor begrepen elementaire glasbewerking en behandeling van kurken, gummistoppen en gummislangen).

Om voor dit analystexamen eerste gedeelte te kunnen slagen, moet zoowel het theoretische als het practische deel van het examen met voldoende uitslag zijn afgelegd. De candidaten echter, die het theoretische deel met ruim voldoende uitslag hebben afgelegd, maar bij het onderzoek in algemeene practisch-analytische bewerkingen onvoldoende zijn bevonden, ontvangen daarvan een verklaring, na overlegging waarvan zij bij herhaling van het examen van het theoretische deel zijn vrijgesteld.

In bepaalde gevallen kan de Centrale Commissie algeheele vrijstelling van het analystexamen 1e gedeelte voor de diploma's A en B verleenen.

De Centrale Commissie regelt alle verdere bijzonderheden, het eerste gedeelte van dit examen betreffende.

Het getuigschrift van het analystexamen eerste gedeelte voor diploma C wordt verkregen door hen, die het eerste gedeelte van het examen voor de diploma's A en B met gunstig gevolg hebben afgelegd en daarna voldaan hebben aan een aanvullend examen in:

Algemeene beginselen der physiologische chemie (kennis aangaande de spijsvertering, het bloed, de urine en de faeces; formulekennis wordt slechts geëischt, voorzover zij noodig is voor een goed chemisch inzicht betreffende klinische onderwerpen), der bacteriologie en serologie, der sterilisatie- en desinfectieeler (kennis van de voornaamste morphologische en cultureele eigenschappen der micro-organismen, van de belangrijkste voorwaarden voor den groei der organismen, van de meest gebruikelijke kweek- en ophoopingsmethoden, van de voornaamste desinfectantia en van de gebruikelijke sterilisatiemethoden; eenige ervaring in het herkennen van belangrijke pathogene micro-organismen, b.v. streptococci, staphylococci, diplococci, diphtheriebacteriën, tuberkelbacteriën). Vereischt wordt voorts eenig elementair begrip van de beteekenis der micro-organismen in de natuur, in de techniek en in de pathologie. Als praktische eischen worden daarbij o.a. gesteld: het hanteeren van het microscoop met olie-immersie, het maken van uitstrijkpreparaten en steekcultures, het kleuren, hangende druppel, overenten, het gieten van platen, anaërobe cultuur, het maken van verdunningen voor het tellen van bacteriën.

Voor toelating tot het analystexamen tweede gedeelte voor de diploma's A en B is verplicht een geregelde werkzaamheid gedurende tenminste twee jaren onder deskundige leiding dagelijks en regelmatig in één of meer voor het doel geschikte laboratoria. De geschiktheid staat ter beoordeeling van de Centrale Commissie met beroep op het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Het analystexamen tweede gedeelte voor diploma A duurt tenminste 2 dagen en omvat de praktische uitvoering en uitrekening van analyses, waarbij het theoretische inzicht niet mag ontbreken. Deze analyses worden, behoudens hierna te noemen uitzonderingen, door de examencommissie gekozen uit drie rubrieken van onderstaande lijst, welke rubrieken volgens opgave van den candidaat voldoende door hem zijn doorgewerkt; zoo mogelijk worden twee analyses uit ieder der opgegeven rubrieken genomen. Verder kan hem het onderzoek op identiteit en zuiverheid van één of meer der bij die analyses benodigde chemicaliën worden opgedragen. De candidaten kunnen door hen meegebrachte boeken en/of aantekeningen raadplegen. Indien de examencommissie voor één of meer der opgedragen analyses bepaalde methoden voorschrijft, verstrekt zij den candidaat de hiervoor noodige voorschriften.

Van de in a en b gesplitste rubrieken kan een onderdeel a uit één rubriek met een onderdeel b uit een andere rubriek naar keuze van den candidaat worden gecombineerd tot een nieuwe rubriek. Het vormen van nieuwe rubrieken op andere wijze is niet geoorloofd.

De volgende combinaties van rubrieken zijn niet toegestaan: 3 en 15b; 4b en 5a; 10 en 11a.

Rubriek 25 telt (behalve in het geval, bedoeld in de volgende alinea) voor twee rubrieken, maar kan slechts gekozen worden naast een der rubrieken 1, 3 of 23.

Zij, die gedurende 6 jaar in een daartoe door de Centrale Commissie geschikt geacht laboratorium als analyst werkzaam zijn geweest en den leeftijd van 25 jaar bereikt hebben, kunnen desgewenscht voor het examen volstaan met de opgave van twee rubrieken.

Lijst van rubrieken voor het analystexamen tweede gedeelte voor diploma A.

1. a. *Melk en melkproducten*; de fysische en chemische bepalingen, voorkomende in het Melkbesluit ingevolge de Warenwet, voor de waren, welke in genoemd besluit zijn opgenomen, alsmede bepaling van draaiingsvermogen, asch, chloor en kaasstof; de voornaamste bepalingen in gecondenseerde melk, melkpoeder, enz., zooals vocht, vet, eiwit, suiker(s), asch, conserveermiddelen, zware metalen.
- b. *Consumptiejs en kaas*; de chemische bepalingen, voorkomende in het Consumptiejsbesluit ingevolge de Warenwet; de bepalingen, voorkomende in het Kaasbesluit ingevolge de Warenwet, benevens die, welke worden toegepast bij de kaascontrolestations, alsmede bepaling van zuur, alkali, eiwit en asch.
2. a. *Spijsvetten en oliën*; de bepalingen, voorkomende in de van toepassing zijnde Kon. besluiten ingevolge de Warenwet, alsmede s.g., smeltpunt, stolpunt en stolverschil v. Polenske, stolpunt (titer) van vetzuur, refractie, draaiingsvermogen, kritische ontmengings-temperatuur (b.v. met aniline), verzeepingsgetal, Hehnergetal, joodadditiegetal, hexabromidegetal, onverzeepbare bestanddeelen, kwalitatief onderzoek op diverse oliën (voor zoover niet reeds in een der bovenbedoelde Kon. besluiten opgenomen), zuren en alkaliën, zeep, vreemde kleurstoffen, zware metalen.
- b. *Vleeschwaren en vleeschextracten*; de chemische bepalingen, voorkomende in de van toepassing zijnde Kon. besluiten ingevolge de Warenwet.
3. *Water*; de voornaamste chemische bepalingen, zooals verdampingsrest, chloor, oxydeerbaarheid, ammonium, organisch ammonium, nitriet, nitraat, vrij koolzuur, bicarbonaat, hydroxylion, phosphorzuur, kiezelzuur, ijzer, aluminium, mangaan, calcium, magnesium, hardheid, sulfaat, zwavelwaterstof, zuurstof, alkaliën, lood, koper, zink, tin.
4. a. *Meel en brood*; de chemische bepalingen, voorkomende in de van toepassing zijnde Kon. besluiten ingevolge de Warenwet, alsmede bepaling van ruw-eiwit, ruwe celstof en diastatisch vermogen.
- b. *Suikers, stropen, honig*; de bepalingen, voorkomende in de van toepassing zijnde Kon. besluiten ingevolge de Warenwet.
5. a. *Vruchtensappen, jams en limonades*; de bepalingen, voorkomende in het Jam-limonadebesluit ingevolge de Warenwet.
- b. *Alcoholhoudende dranken en azijn*; de bepalingen, voorkomende in de van toepassing zijnde Kon. besluiten ingevolge de Warenwet, benevens wijnsteenzuurbepaling in wijn, alsmede bepaling van alcohol en eigeel in advocaat.
6. a. *Cacao en chocolade, koffie (-surrogaten) en thee*; de chemische bepalingen, voorkomende in de van toepassing zijnde Kon. besluiten ingevolge de Warenwet.
- b. *Specerijen*; de chemische bepalingen, voorkomende in het Specerijenbesluit ingevolge de Warenwet.
7. a. *Voederstoffen*; de methoden voor het chemisch onderzoek van veevoeder, in gebruik bij de rijkslandbouwproefstations.
- b. *Voederstoffen*; de methoden voor het microscopisch onderzoek van veevoeder, in gebruik bij de rijkslandbouwproefstations.
8. *Meststoffen*; de methoden voor het chemisch onderzoek van meststoffen, in gebruik bij de rijkslandbouwproefstations.
9. *Gesteenten en ertsen*; de quantitative bepaling van de hoofdbestanddeelen van een 6-tal ertsen van uiteenlopende samenstelling, b.v. kalksteen, dolomiet, magnesiet, bauxiet, kryolieth, galmei, zinkblende, loodglans, koperkies, cinnaber, ijzerertsen, pyriet, nikkelkies, tinsteen, bruinsteen.
10. *Grondstoffen voor en bijproducten van de gasfabricage*.
Vaste brandstoffen: b.v. bepaling van water, asch, zwavel, vluchtige stoffen, cokes, calorische waarde, bakkend vermogen, smeltverloop v. d. asch;
lichtgas: b.v. bepaling van het s.g., zwavel, ammoniak, gasanalyse (Bunte, Hempel of Orsat), calorische waarde;
teer: b.v. bepaling van s.g., viscositeit, water, vrije koolstof, phenol, naphtaline, asch;
pek: b.v. bepaling smeltpunt volgens Kraemer-Sarnow en ring en kogel, penetratie, ductiliteit, bepaling van vaste koolstof, zwavel, asch en onderzoek van de asch;
ijzeroer: b.v. bepaling van het gehalte;
afgewerkte ijzeraarde: b.v. bepaling van het gehalte aan zwavel en Berlijnsch blauw;
ammoniumsulfaat: gehalte en vrij zwavelzuur.
11. a. *Vaste en vloeibare brandstoffen*.
Vaste brandstoffen: b.v. water, asch (onderzoek en smeltverloop), vluchtige stof, zwavel, calorische waarde, bakkend vermogen;
vloeibare brandstoffen: b.v. bepaling van s.g., vlampunt (open en gesloten apparaten), viscositeit, asch en watergehalte, stolpunt, Conradson-proef, zwavelgehalte, calorische waarde, hard asphalt-gehalte, gefractioneerde destillatie (voor de lagere fracties).
- b. *Smeermiddelen*, b.v. minerale oliën, compoundoliën en consistentvetten; verschillende fysische „constanten”, alsmede de samenstelling en verontreinigingen.
12. a. *Metaallegeringen*, als messing, brons, witmetaal; nieuw zilver, lettermetaal, soldeer, enz.; b.v. bepaling van de voornaamste samenstellende elementen.
- b. *Ijzer en staal*; b.v. vrij en gebonden koolstof, phosphorus, zwavel, silicium, mangaan, nikkel en chroom.
13. a. *Vaste verfstoffen en bereide verf*; het splitsen van bereide verf in haar bestanddeelen en het onderzoek van vaste verfstoffen, b.v. loodwit, zinkwit, lithopoon, chromaatgeel, chromaatgroen, Berlijnsch blauw, ijzermenie, loodmenie, titaanwit; bepaling van het gehalte en beoordeeling van de zuiverheid.

- b. *Drogende oliën, terpentijn en surrogaten*; het afscheiden daarvan uit bereide verf, onderzoek op eigenschappen en zuiverheid.
14. a. *Desinfectie- en plantenziektenbestrijdingsmiddelen*, b.v. ruwe carbol, carbolineum, formaldehydpreparaten, enz. (bepaling van het gehalte), tabaksextracten (bepaling van het nicotinegehalte), ijzervitriool, kopersulfaat, zwavel (bepaling van het gehalte en de kwaliteit), Californische en Bordeauxsche pap enz., Schweinfürter groen (onderzoek op zuiverheid, bepaling van koper en arsenicum).
- b. *Looi- en taanmiddelen*; onderzoek van plantaardige looi-materialen, looistofextracten en taanmiddelen, o.a. looistofbepaling, extractbepaling en suikergehalte; chroomgehalte van chroomvuchten; onderzoek van carbolineum, kopersulfaat en houtteer.
15. a. *Waschmiddelen*; de bepalingen, voorkomende in het Waschmiddelenbesluit ingevolge de Warenwet, alsmede bepaling van actieve zuurstof en van kiezelzuur.
- b. *Water*; bepaling van hardheid, chloor-, ijzer- en mangaangehalte en oxydeerbaarheid.
16. *Mortelstoffen* enz. (chemisch onderzoek), als cement; b.v. bepaling van het gloeiverlies, onoplosbaar deel, kiezelzuur, sesquioxiden, calcium- en magnesiumoxyde; kalk: b.v. bepaling van het onoplosbaar deel, water, calciumoxyde, carbonaat; klei en kleiprodukten: b.v. bepaling van kiezelzuur, aluminium- en ijzeroxyde, calciumoxyde, alkaliën, sulfaat, pyriet, koolzure kalk.
17. *Explosiestoffen*, b.v. rookgevend en rookzwak kruit, schietkatoen, trotyl, licht- en rooksassen (bepaling van samenstelling en gehalte).
18. *Rubberartikelen*, b.v. ruwe rubber, balata, gutta percha, ge vulcaniseerde rubber; de voornaamste methoden van chemisch onderzoek, toegepast door den Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den rubberhandel en de rubbernijverheid.
19. *Aetherische oliën, kunstmatige reukstoffen en essences*; bepaling van het gehalte aan de voornaamste bestanddeelen van aetherische oliën, onderzoek op zuiverheid van kunstmatige reukstoffen, bepaling van het gehalte aan alcohol in aetherische olie en onderzoek op zuiverheid van essences.
20. *Technische chemicaliën en grondstoffen*; onderzoek op zuiverheid en gehalte van tenminste 20 uiteenlopende anorganische en/of organische producten.
21. *Papier*; sterkte, rek en vouwweerstand, vochtbepaling, aschbepaling en bepaling van aard en hoeveelheid der aschbestanddeelen (bariumsulfaat, gips, kaoline), bepaling van het gehalte aan zuur, hars, glycerine, glucose en arsenicum, bepaling van cellulose en kopergetal, bepaling van lijmvastheid, aard der lijming en gehalte aan dierlijke lijm, microscopisch vaststellen der vezelsamenstelling en benaderende schatting van de hoeveelheid der voornaamste vezelsoorten.
22. *Pharmaceutische producten*; de voornaamste methoden van chemisch onderzoek op zuiverheid en gehalte, voorkomende in de Nederlandsche Pharmacopee, Ed. V.
23. *Grond: slibanalyse* (methode Atterberg of pipet-methode), s.g. met pyknometer, vochtgehalte, humusbepaling door gloeiverlies, door reductievermogen ten opzichte van permanganatoplossing en door koolstofbepaling (methode ter Meulen), gehalte aan stikstof (Kjeldahl) en CO₂, bepaling van het in water oplosbare chloride, sulfaat, Ca, Mg en K, het in water, citroenzuur en salpeterzuur oplosbare fosforzuur (het in water oplosbare colorimetrisch), bepaling van de in geconcentreerd zoutzuur oplosbare bestanddeelen (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ enz.), gehalte aan Ca, Mg, K en Na, dat uitwisselt bij extractie met keukenzoutoplossing of salmiakoplossing, electrometrische bepaling van den zuurgraad met de chinhydronelectrode.
24. *Microscopie der voornaamste voedingsmiddelen en specerijen en van cacao*; b.v. het herkennen van verschillende zetmeelsoorten, zoowel afzonderlijk als in mengsels en eventueel schatting der hoeveelheden, onderzoek van specerijen en cacao op zuiverheid, bepaling der hoeveelheid schillen volgens het Cacao- en Chocolatebesluit ingevolge de Warenwet.
25. *Technische microbiologie*; behandeling van het microscop, het maken van bacteriën-, gist- en schimmelpreparaten, zoowel levend als gekleurd volgens eenvoudige kleurmethoden, het maken van reïncultures langs verschillende wegen, de bereiding der meest gebruikelijke voedingsmedia voor de genoemde organismen (instelling

op bepaalde pH), methodiek van het bacteriologisch onderzoek van melk en melkproducten en van water en afvalwater; kennis van de beginselen der morphologie, physiologie en systematiek der bacteriën, in het bijzonder van die, welke algemeen in water en melk voorkomen.

De candidaat dient zijn praktische kennis niet te beperken tot de methoden, in gebruik op het laboratorium, waar hij zijn opleiding heeft genoten, maar behoort ook van elders gebruikelijke methoden op de hoogte te zijn.

Op het door de Commissie aan de geslaagde kandidaten uit te reiken diploma wordt aangegeven, in welke rubrieken van toegepaste analyse zij zijn geëxamineerd. Het staat aan de geslaagden vrij, door zich later opnieuw aan een examen te onderwerpen, te trachten een aantekening op hun diploma voor bekwaamheid in andere rubrieken te verkrijgen. Dit examen wordt hetzij voor rubriek 25 alleen, hetzij voor twee andere rubrieken tezamen afgenomen. De gevraagde aantekening wordt alleen verstrekt, indien het examen in elk dezer rubrieken ruim voldoende was.

Het analystexamen tweede gedeelte voor diploma B duurt tenminste 2 dagen en omvat algemeene vaardigheid en kennis, alsmede quantitatief en preparatief werk.

De kandidaten moeten op de hoogte zijn van de theoretische grondslagen van het door hen verrichte praktische werk. Het is hun geoorloofd om boeken en/of aantekeningen te raadplegen en om zelf instrumenten voor dit werk mede te brengen, zooals spatel, pipetten en gewichten. De kandidaten geven op, in welke analyse-methoden zij geroutineerd zijn.

De algemeene eischen zijn:

I. *Algemeene vaardigheid en kennis.* a. *Glasbewerking.* De candidaat moet één of meer eigen werkstukken medebrengen en op het examen zijn vaardigheid toonen in de bewerking van glas (maken van T- en kruisstukken, verbindingen van verschillende diameter, kolfjes, dichtsmelten van Cariusbuizen, koelbuis en koelermantel, buigen in de gewone en in de blaasvlam). b. *Behandeling van gassen.* Bereiding, zuivering en herkenning van de meest gebruikte gassen; verschillende manipulaties als doorleiden, opvangen, meten. c. *Behandeling* en eenige praktische kennis van de meest gebruikte chemicaliën (basen, zuren, zouten, organische oplosmiddelen), waaronder begrepen eenvoudig onderzoek op zuiverheid. d. Eenige praktische bekendheid met het gebruik van elektrische hulpwerktuigen en stroomsoorten.

II. *Quantitatief onderzoek.* Naar keuze van den candidaat één van de drie volgende groepen:

a. Anorganische analyse (metalen, zuurresten).

b. Organische analyse (C, N, S, Cl, eventueel O).

c. Physische metingen op een gebied ter keuze van den candidaat, mits van voldoende omvang en van zoodanigen aard, dat daarin examen kan worden afgenomen.

III. *Preparatief werk.*

Bereiding van één preparaat, volgens een door de Commissie te verstrekken voorschrift. In plaats van dit preparaat kan de Commissie geheel of gedeeltelijk een physische of chemische bewerking stellen. Bij de keuze van de opgave zal sterk rekening worden gehouden met de richting, waarin de candidaat is opgeleid.

Op het analystexamen tweede gedeelte voor diploma C, waarvoor een praktische werkzaamheid van tenminste één jaar wordt vereischt, wordt de candidaat geëxamineerd in de twee volgende rubrieken:

Rubriek I. Chemisch en microscopisch onderzoek van pathologische producten (pathologisch-chemische analyse), waarvoor de eischen zijn: chemisch en microscopisch onderzoek van o.a. bloed, urine, maaginhoud, sputum, waarbij het onderzoek gericht is op de pathologische afwijkingen en op de diagnose. Het kwalitatief onderzoek zonder boek uit te voeren; bij het quantitatief onderzoek, tevens het onderzoek van excrementen, is het gebruik van boeken geoorloofd. Als toelichting zij nog vermeld, dat in het bijzonder wordt verlangd o.a. het bepalen van bloed-suiker en urinesuiker, zoowel polarimetrisch als titrimetrisch, urinezuur in bloed en urine, ureum in bloed en urine, ammoniak in urine.

Rubriek II. Bacteriologie en serologie, waarvoor de eischen zijn:

algemeene bacteriologische techniek: het bereiden der gebruikelijke voedingsbodems, het maken van reïncultures, het maken van bacteriologische preparaten; bijzondere bacteriologische techniek, o.a. onderzoek van keel- en neusslijm op diphtheriebacteriën, van bloed, urine en faeces op bacteriën der typhus-

coli-groep, van pus op de meest voorkomende etterbacteriën, van cerebrospinaalvocht op meningococcen; tevens wordt verlangd het maken van gekleurde en ongekleurde bloedpreparaten voor microscopisch onderzoek;

serologische techniek: het verrichten van agglutinatiëproeven (microscopisch zoowel als macroscopisch) bij typhus en paratyphus, het verrichten van eenvoudige complementbindingsreacties.

Aan die kandidaten, welke een verklaring kunnen overleggen, waaruit blijkt, dat zij in een naar het oordeel der examencommissie daarvoor geschikt laboratorium hebben gewerkt in physiologische chemie en histologische techniek, kan hiervoor een aantekening op het behaalde diploma C worden verstrekt.

Uit de overgelegde verklaring moet blijken, dat de candidaat in zooverre van de physiologische chemie op de hoogte is, dat hij kwalitatieve reacties op physiologisch belangrijke stoffen kan uitvoeren en de kwantitatieve bepaling van enkele daarvan kan verrichten.

Voor histologische techniek moet de candidaat bedreven zijn in het vervaardigen van microscopische preparaten van verschillende dierlijke weefsels, zoowel door middel van bevroren als na insluiten in celloïdine en paraffine. De candidaat moet de voor- en nadeelen van elk dezer methoden in een bepaald geval weten te beoordeelen. De candidaat moet zoowel aan bevrorescoupes als aan ingesloten materiaal verschillende kleurmethoden kunnen toepassen, bovendien onder het microscoop kunnen beoordeelen of deze kleuringen al dan niet zijn gelukt en technische onvolkomenheden kunnen aanwijzen. Er wordt een bijzondere vaardigheid vereischt in het hanteeren van het microscoop. Indien de candidaat een eenvoudig preparaat kan teekenen, zal dit tot aanbeveling strekken.

Aanmelding voor het examen.

De oproepingen voor het examen worden in het Chemisch Weekblad geplaatst. Bij de aanmelding voor elk onderdeel moet het daarvoor verschuldigde, in de oproeping vermelde bedrag, op postrekening 173900 van de Centrale Commissie worden gestort, tenzij in de oproeping anders staat vermeld. Voorts is voor elk onderdeel de overlegging noodig van:

1. mededeeling, of hetzelfde onderdeel van het examen reeds eerder is afgelegd en zoo ja, wanneer en waar;

2. opgave van de betrekking, die men eventueel vervult.

Bovendien moeten worden overgelegd door de kandidaten: voor het examen naar de algemeene ontwikkeling:

1. volledige inlichtingen omtrent genoten onderwijs met eventuele inzending van getuigschriften, die recht geven op gedeeltelijke vrijstelling van het examen;

2. een opgave van de vreemde taal, waarin men geëxamineerd wensch te worden;

voor het analystexamen eerste gedeelte voor de diploma's A en B:

1. geboortebewijs;

2. verkregen getuigschriften (of gewaarmerkte afschriften daarvan), op grond waarvan men is vrijgesteld van het examen naar de algemeene ontwikkeling;

3. opgave van de personen, die den candidaat voor het examen hebben opgeleid, gewaarmerkt door de opleiders;

4. verklaring omtrent den duur der practische opleiding, ondertekend door degenen, onder wier onmiddellijke leiding men heeft gewerkt;

voor het aanvullend examen voor het analystexamen eerste gedeelte voor diploma C:

1. bewijs, dat men het analystexamen eerste gedeelte voor de diploma's A en B met gunstig gevolg heeft afgelegd;

2. opgave van de personen, die den candidaat voor het examen hebben opgeleid;

3. een verklaring omtrent den duur der practische opleiding, ondertekend door degenen, onder wier onmiddellijke leiding men heeft gewerkt;

voor het analystexamen tweede gedeelte voor diploma A:

1. bewijs, dat men het analystexamen eerste gedeelte voor de diploma's A en B met gunstig gevolg heeft afgelegd;

2. opgave van de rubrieken, waarin men geëxamineerd wensch te worden; hierbij dient een lijst gevoegd te worden van de verrichte analyses, voor zoover deze betrekking hebben op de opgegeven rubrieken, gewaarmerkt door degenen, die het dagelijksch en onmiddellijk toezicht op den candidaat hebben uitgeoefend; van iedere analyse moet zijn aangegeven, of zij een enkele maal, eenige of vele malen zelfstandig door den candidaat is uitgevoerd, waarbij een lijst gevoegd kan worden van verrichte analyses, die in verband staan met de opgegeven rubrieken, maar in het programma niet zijn vermeld;

3. een als onder 2. gewaarmerkte opgave omtrent den tijd

(tenminste 2 jaar), gedurende welken men geregeld in een voor het doel geschikt laboratorium heeft gewerkt;

voor het analystexamen tweede gedeelte voor diploma B:

1. als voren onder 1;

2. opgave van twintig chemische preparaten, door den candidaat gemaakt en waarvan hij de voorschriften op het examen medebrengt, gewaarmerkt door degenen, die het dagelijksch en onmiddellijk toezicht op den candidaat hebben uitgeoefend; in plaats van een deel dezer preparaten kan een aantal chemische en/of physische bewerkingen gesteld worden.

3. een als onder 2. gewaarmerkte opgave omtrent den tijd (tenminste 2 jaar), gedurende welken men geregeld in een voor het doel geschikt laboratorium heeft gewerkt;

voor het analystexamen tweede gedeelte voor diploma C:

1. bewijs, dat men het analystexamen eerste gedeelte voor diploma C met gunstig gevolg heeft afgelegd;

2. een verklaring omtrent den opleidingsduur (tenminste één jaar) en den aard der verrichte werkzaamheden, ondertekend door degenen, onder wier onmiddellijke leiding men heeft gewerkt.

Aldus onder goedkeuring van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging door de Centrale Commissie voor het Analystexamen vastgesteld (Februari 1934).

Lijst van grondstoffen en chemicaliën.

(Behoort bij de eischen voor het examen in Warenkennis).

Anorganische stoffen:

1. Aluminium (blad en poeder)
2. Ammonia
3. Ammoniumcarbonaat
4. Asbest
5. Beenderkool
6. Boorzuur
7. Bromium
8. Bruinsteen
9. Calciumoxyde (stukken)
10. Chloorkalk
11. Ferriammoniumsulfaat
12. Ferrichloride
13. Ferricyaankalium
14. Ferroammoniumsulfaat
15. Ferrocyaankalium
16. Ferrosulfaat
17. Glaswol
18. Houtskool (stukken)
19. Jodium
20. Kaliumbichromaat
21. Kaliumchloraat
22. Kaliumchromaat
23. Kalium-(natrium-)hydroxyde (pijpjes)
24. Kalium-(natrium-)nitriet (pijpjes)
25. Kaliumpermanganaat
26. Keukenzout
27. Koper (blik en draad)
28. Kopervitriool
29. Lood
30. Loodglit
31. Loodmenie
32. Magnesium (lint en poeder)
33. Mercurioxyde
34. Natriumthiosulfaat
35. Salpeterzuur (rookend)
36. Soda (kristal-)
37. Talkpoeder
38. Tin (blad, gegranuleerd en staven)
39. Zand
40. Zink (gegranuleerd en staven)
41. Zoutzuur (geconcentreerd en ruw)
42. Zwavel (bloem en pijp-)
43. Zwavelkoolstof
44. Zwavelzuur (geconcentr.)

Organische stoffen:

45. Aardappelmeel
46. Acetaldehyde
47. Aceton
48. Aether
49. Aethylacetaat
50. Aethylalcohol
51. Amylacetaat
52. Amylalcohol
53. Aniline
54. Benzaldehyde
55. Benzol
56. Boterzuur
57. Brandspiritus
58. Cacaoboter
59. Celluloïd
60. Chloroform
61. Cocosvet
62. Formaline
63. Gelatine (blad en poeder-)
64. Glycerine
65. Houtteer
66. Jodoform
67. Kamfer
68. Koolteer
69. Lijm (stukken)
70. Lijnolie
71. Machineolie
72. Massé
73. Melksuiker
74. Methylalcohol
75. Naphtaline
76. Nitrobenzol
77. Oliezuur
78. Paraffine (vast en -olie)
79. Petroleum
80. Petroleumather
81. Phenol
82. Pikrinezuur
83. Stearinezuur
84. Suiker (basterd- en witte)
85. Terpentijnolie
86. Tetrachloorkoolstof
87. Vaseline
88. Wijnsteenzuur
89. Ijsazijn
90. Zeep (harde en zachte)

547.458.84

DE BEREIDING VAN LIGNINE, DE NITREER- RING ERVAN, EN EIGENSCHAPPEN DER VERKREGEN PRODUCTEN

door
W. M. NIJHOF.

De naam lignine. Schulze ¹⁾ paste dezen naam in 1857 het eerst toe bij het gebruik van zijn maceratiemengsel. Aanvankelijk verstond men onder incrusterende stoffen of lignine alles, wat geen cellulose was. Later merkte men, dat de cellulose in de houtvezels nog door een reeks hydrolyseerbare koolhydraten (hemicellulosen) begeleid werd, en noemde lignine toen datgene, wat geen koolhydraat was.

De practische kant van het vraagstuk. Volgens gegevens van de Firma van Gelder Zonen, worden per jaar 5½ miljoen ton van deze stof bij de celstof-fabricage volkomen nutteloos weggegooid. Ook bij de versuikering van hout komen tamelijk groote hoeveelheden lignine vrij, die tot nog toe wegens de vrij hooge stookwaarde — en bij gebrek aan een meer doelmatige toepassing — als brandstof wordt gebruikt.

Toch zijn de talrijke pogingen, de lignine voor het een of ander doel te gebruiken, niet geheel en al vruchteloos gebleven. K. Kürschner ²⁾ heeft — zij het ook met een tot dusverre schraal practisch succes — uit de sulfiet-afvalloogen vanilline weten te bereiden. De I. G. Farben heeft een octrooi ³⁾, waarbij de lignine (van de houtversuikering) door middel van halogeenhoudende organische oplosmiddelen, b.v. aethyleen-chloorhydrine, van kleurende bestanddeelen wordt bevrijd. Het kleurlooze residu dient dan als vulstof voor kunstmassa's, en uit het verdampings-residu van het extract kan men vanilline sublimeeren, terwijl de daarbij overblijvende bitumineuse producten dienen ter bereiding van kunstharsen. Volgens C. Harnist ⁴⁾ kunnen uit de sulfiet-afvalloogen zoowel looistoffen als een voortreffelijke meststof worden gewonnen. Heuser, Roesch en Gunkel ⁵⁾ maken oxaalzuur uit de sulfiet-afvalloogen met salpeterzuur, waarbij het rendement tot 20 % van de lignine kan bedragen. En eindelijk heeft F. Fischer ⁶⁾ uit de lignine een kunsthars — de modestof van dezen tijd — weten te maken (Kolinit), welke buitengewoon goede mechanische eigenschappen moet bezitten, en last not least niet meer dan 8 à 9 ct. per kilo kost.

Het isoleeren van lignine. Wanneer men in de literatuur een bereidingsmethode tracht te vinden, is dat niet zóó lastig; men vindt de procédés bij dozijnen tegelijk! Evenwel is het isoleeren van de echte, gave lignine, zooals die in het hout voorkomt, waarschijnlijk nog niemand gelukt, al heeft men dit ideaal de laatste jaren al dichter en dichter benaderd.

De verschillende methoden, die voor de bereiding van lignine worden toegepast, kan men in drie groote groepen verdeelen, n.l. a) Methoden, waarbij de cellulose en andere koolhydraten worden opgelost, en de lignine achter blijft; b) die, waarbij juist de lignine wordt opgelost, en de overige houtbestanddeelen achter blijven en c) methoden, waarbij beide worden opgelost. Tot c) behoort alleen de methode van Karrer ⁷⁾ met acetyl bromide, welke nogal eens wordt toegepast, niet zoozeer voor de bereiding van lignine uit hout, dan wel om de lignine van de humusstoffen te scheiden ⁸⁾ — doch altijd op bescheiden schaal door den hoogen prijs (ruim f 10.— per 100 g).

Daar er zoo'n ontzaglijk aantal methoden zijn om een lignine uit het hout te isoleeren, rijst natuurlijk de vraag, hoe we nu kunnen zien, welke daarvan de ware lignine — zooals die in het hout voorkomt — het meest nabij komt. De weinige positieve kenmerken die we hebben, zijn op zichzelf niet karakteristiek. De prachtige roodkleuring met phloroglucine-zoutzuur? Eugenol, saffrol, vanilline enz. doen het ook ⁹⁾. Het verkleuren van couranten en ander niet houtvrij papier aan het licht wordt veroorzaakt door de lignine. Ja zeker, maar vrijwel elke organische stof is min of meer gevoelig voor licht. Bij elementairanalyse blijkt de lignine uit te blinken door een hoog koolstof-percentage, doch de eerste de beste cyclische organische stof — b.v. phenol — heeft een nog veel meer koolstofgehalte, enz. enz. Het is dus meer een complex van eigenschappen, dat karakteristiek is voor de lignine.

Het methoxylgehalte als kenmerk voor de echte lignine. Dat hout gebonden methylalcohol bevatte, is het eerst ontdekt door Benedikt en Bamberger ¹⁰⁾. Th. von Fellenberg ¹¹⁾ toonde in 1914 aan, dat ook in pectine — in jonge houtsoorten aanwezig — methylalcohol gebonden was, doch als ester en derhalve door verdunde loog afsplitsbaar ¹²⁾, terwijl hij in lignine als aether gebonden is. De bepaling ervan gebeurt meestal volgens de methode van Zeisel ¹³⁾.

Het is nu gebleken, dat het methoxylgehalte van de lignine belangrijk achteruit gaat, indien deze stof niet zoo zachtvaardig mogelijk uit het hout wordt geïsoleerd. Fuchs ¹⁴⁾ heeft uitgerekend, dat naaldhout-lignine, indien ze geheel geen methoxyl verloren had, een methoxylgehalte moest hebben van 17.3 % (loofhout meer). E. Ungar ¹⁵⁾ kwam op 18.5 % gemiddeld. We hebben dus in het methoxylgehalte van de lignine althans eenig houvast, om na te gaan, of deze

¹⁾ K. Hess, *Chemie der Cellulose*, 1928, p. 30.

²⁾ K. Kürschner, *Technologie und Chemie der Papier- und Zellstofffabrikation* 30, 1 (1933).

³⁾ Ref. *Kunststoffe* 1933, 15.

⁴⁾ C. Harnist, *Chem.-Ztg.* 56, 529 (1932).

⁵⁾ E. Heuser, H. Roesch en L. Gunkel, *Cellulosechem.* 2, 13 (1921).

⁶⁾ Franz Fischer, *Brennstoff-Chem.* 15, 468 (1932).

⁷⁾ Karrer, *Helv. Chim. Acta.* 4, 700 (1922); 6, 817 (1923).

⁸⁾ Springer, *Z. Pflanzenernähr. Düngung* A 12, 309 (1928) en Grosskopf, *Brennstoff-Chem.* 10, 161, 213 (1929).

⁹⁾ F. Czapek, *Z. physiol. Chem.* 27, 141 (1899).

¹⁰⁾ K. Hess, *Chemie der Cellulose*, Leipzig, 1928, 177, 188.

¹¹⁾ Th. von Fellenberg, zie K. Hess, *Chemie der Cellulose*, 64 en 180.

¹²⁾ C. G. Schwalbe en R. Sieber, *Die chemischen Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papier-Industrie*, 3. Auflage, 1931, 103. A. C. Sloep, *Onderzoekingen over pectine-stoffen en hare enzymatische ontleding*, Dissertatie Delft, 1928, p. 62—64.

¹³⁾ Methode van Zeisel, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien* 6, 989 (1885); ook in G. Klein, *Handbuch der Pflanzenanalyse* II 2, 221 (1932); micromethode in I, 222 (1931); ook in Gattermann, *Die Praxis des organischen Chemikers* (1930), 73.

¹⁴⁾ W. Fuchs, *Die Chemie des Lignins*, Berlin, J. Springer, 1926, 76.

¹⁵⁾ E. Ungar, *Beiträge zur Kenntnis der verholzten Faser*, Diss. Zürich, 1914, 75.

stof al dan niet sterke veranderingen heeft ondergaan.

Enkele bereidingsmethoden van ligninen. De voorname bereidingsmethoden van groep a en b zullen we thans — in expres tempo — de revue laten passeeren. Bij alle procédés — voor wetenschappelijke onderzoekingen tenminste — wordt het hout fijn gemalen, en door extractie met een of meer vloeistoffen van de hars en vetbestanddeelen ontdaan. Wijzelf gebruikten — in navolging van de meeste literatuuropgaven — een mengsel van alcoholbenzeen (1 : 1). Men heeft daar den laatsten tijd terecht critiek op uitgeoefend, omdat de alcohol ook wat lignine oplost, opneming van alcohol onder vorming van methoxyl het gevolg kan zijn, enz. enz. Het beste en goedkoopste middel schijnt volgens Kalb en Lieser te zijn E 13 van de I. G. Farben.

Groep a. De methode met de oudste brieven is ongetwijfeld die met 72 %ig zwavelzuur, welke al door E. Frémy ¹⁶⁾ in 1876 werd toegepast, doch pas na het onderzoek van J. König ¹⁷⁾ goed in gebruik kwam. Ze berust hierop, dat door 72 %ig zwavelzuur de cellulose en andere koolhydraten worden versuikerd — en dus na verdunning met water opgelost — terwijl de lignine onaangetast (?) blijft. Een bezwaar is echter, dat bij te lange inwerking of te hooge temperatuur humusachtige verbindingen uit de koolhydraten ontstaan, die bij verdunnen met water neerslaan. Bij te korte inwerking of bij te lage temperatuur blijven nog onopgeloste koolhydraten achter. Peterson, Walde en Hixon ¹⁸⁾ vinden dan ook verschillende uitkomsten al naarmate de ligninebepaling 's zomers of 's winters wordt uitgevoerd, en stellen naar aanleiding hiervan voor de bepaling altijd bij 4° C uit te voeren. Een recente critische studie is nog die van L. Paloheimo ¹⁹⁾.

Een van de later meest gebruikte methoden is stellig die met behulp van oververzadigd zoutzuur ²⁰⁾, welke ook bij de technische houtversuikering, o.a. in Mannheim-Rheinau, wordt toegepast. Het bezwaar van dit procédé is, dat de lignine nog polyoson bleek te bevatten ²¹⁾, waar weer talrijke wijzigingen het gevolg van zijn. Verder was het maken van oververzadigd zoutzuur nogal langdradig, daar dit onder voortdurende koeling met ijs moet gebeuren, terwijl het werken ermee nu niet tot de aangenaamste bezigheden behoort. Een verbetering was dan ook de werkwijze van H. Urban ²²⁾, die een mengsel gebruikte van gewoon sterk zoutzuur en fosforzuur.

Een aparte manier om lignine te isoleren bestaat hierin, het hout beurtelings met koperoxyde-ammoniak en verdund zoutzuur te behandelen. Ze is eigenlijk al door E. Frémy in 1882 beschreven, doch door K. Freudenberg, H. Zocher en W. Dürr ²³⁾ opnieuw

ontdekt. Onder andere de zeer belangrijke beschouwingen van K. Freudenberg ²⁴⁾ over de constitutie van de houtstof zijn voor een groot deel op deze lignine gebaseerd.

Groep b. Hiertoe behoort al dadelijk de technisch belangrijke koking met loog onder druk (125° tot 130° C), welke in 1885 vrijwel geheel verdrongen werd door koking met NaOH en Na₂S (sulfaatprocédé). Men kan uit de afvalloog de lignine winnen, door aanzuren en affiltreeren. Een alkali-lignine is het eerst onderzocht door G. Lange ²⁵⁾; voor andere zie tabel I. Men bemerkte later, dat zulke krachtmaatregelen als koking onder druk niet eens noodig waren, en dat men zelfs bij gewone temperatuur met loog wat lignine in oplossing kon doen gaan. De eerste, die op die wijze uit ampas een lignine maakte, was Langguth-Steuerwald ²⁶⁾, die het verkregen product den naam van saccharetine gaf, en het aanzag voor het aromatische bestanddeel van de lignine. Dat het hiermee identiek is, is feitelijk pas in 1932 door G. van Iterson Jr. geconcludeerd uit de verschillende onderzoekingen, die hij inmiddels met deze stof heeft laten verrichten ²⁷⁾.

Onafhankelijk hiervan werd door E. Beckman uit roggestroo lignine gemaakt ²⁸⁾ op een analoge wijze. A. Hillmer ²⁹⁾ geeft nog enkele verbeteringen en komt na electrodialyse zelfs tot een in water oplosbaar product.

Een heele serie bereidingsmethoden berust verder op het feit, dat de lignine gemakkelijk in oplossing gaat, indien het houtmeel gekookt wordt met alcoholen en andere organische vloeistoffen, waaraan een spoortje zoutzuur is toegevoegd. De eerste mededeeling dienaangaande stamt van Grüss ³⁰⁾. Vooral Friedrich ³¹⁾ heeft zich beijverd om verschillende verbeteringen aan te brengen. De zoo gemaakte lignine bleek namelijk — volgens de methode van Zeisel bepaald — een hoog methoxylgehalte te hebben, wat moest worden toegeschreven aan de opneming van alcohol, onder vorming van aethoxyl. Door het gebruik van azijnzuur, chloroform, aceton, enz. heeft Friedrich dit bezwaar ondervangen. De zoo verkregen lignine was oplosbaar in allerlei organische vloeistoffen. Dat dit inderdaad een heele vondst is geweest, kan het beste geïllustreerd worden door de definitie aan te halen, die Willstätter en Zechmeister ²⁰⁾ in 1913 van lignine gaven: „Lignin ist der in allen Lösungsmitteln unlösliche, nicht hydrolysierbare Bestandteil verholzter pflanzlicher Gewebe.“

E. Hägglund en H. Urban ³²⁾ gebruikten amyl- en butylalcohol met wat zoutzuur en kregen door de hogere kookpunten dier alcoholen een grootere opbrengst; doch ook hun lignine bleek deze alcoholen te hebben vastgehouden. A. Hillmer ³³⁾ gebruikte phenol en kwam zoo tot phenollignine. B. Rassow en H. Gabriël ³⁴⁾ namen glycol en een spoortje zoutzuur,

¹⁶⁾ E. Frémy, Ann. sci. nat. (6) 13, 351 (1876).

¹⁷⁾ J. König, Chem.-Ztg. 36, 1101 (1912).

¹⁸⁾ Peterson, Walde en Hixon, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 261 (1932).

¹⁹⁾ L. Paloheimo, Biochem. Z. 165, 463 (1925).

²⁰⁾ R. Willstätter en L. Zechmeister, Ber. 46, 2401 (1913); 64, 854 (1931).

²¹⁾ R. Willstätter en L. Kalb, Ber. 55, 2637 (1922); K. Kürschner, Zur Chemie der Ligninkörper, Stuttgart, 1925, 38—42; L. Kalb en Th. Lieser, Ber. 61, 1007 (1928); B. Rassow en P. Zickmann, J. prakt. Chem. 123, 189 (1929).

²²⁾ H. Urban, Cellulosechem. 7, 73 (1926).

²³⁾ K. Freudenberg, H. Zocher, W. Dürr, Ber. 61, 1814 (1929).

²⁴⁾ K. Freudenberg, Cellulosechem. 12, 263 (1931).

²⁵⁾ G. Lange, Z. physiol. Chem. 14, 15 (1890).

²⁶⁾ Langguth-Steuerwald, Arch. Suikerind. 19, 1542 (1911); zie ook H. C. Prinsen-Geerlings, Ibid. 1897, 359.

²⁷⁾ Onderzoekingen op het laboratorium voor technische Botanica te Delft.

²⁸⁾ E. Beckman, Z. angew. Chem. 32, 81 (1919).

²⁹⁾ A. Hillmer, Ber. 64, 1288 (1931).

³⁰⁾ J. Grüss, Ber. 41, 48 (1923).

³¹⁾ A. Friedrich, Z. physiol. Chem. 168, 50 (1927).

³²⁾ E. Hägglund en H. Urban, Cellulosechem. 8, 69 (1927).

³³⁾ A. Hillmer, Ibid. 6, 169 (1925).

³⁴⁾ B. Rassow en H. Gabriël, Ibid. 12, 227, 249, 290, 318 (1931).

waarmee ze hout slechts enkele minuten op 165° tot 170° hoefden te verhitten om een belangrijke hoeveelheid lignine in oplossing te doen gaan. Deze lignine zou geen glycol bevatten en uitmunten door een hoog methoxylgehalte, uitstekende houtstofreacties, goede oplosbaarheid (in organische oplosmiddelen) enz. K. Freudenberg, en W. Dürr zijn van meening, dat bij al deze methoden naast de lignine ook koolhydraten in oplossing gaan, en ze dus zijn te veroordeelen ³⁵⁾.

In 1911 bracht P. Klason wat lignine in oplossing, door het hout afwisselend met alcohol en water te koken — *dus zonder toevoeging van zuur!*

Astrid Clève van Euler, bemerkte, dat ook alcohol alleen een stof uit het hout kon extraheeren, die de houtstof reacties gaf. Mej. A. C. Sloep ²⁷⁾ kon door verdunnen met water van een alcohol-water mengsel, waarin een groote hoeveelheid suikerriet langen tijd had gestaan, een niet onaanzienlijke portie lignine door verdunnen met water neerslaan, welke in eigenschappen voor de beste in de literatuur beschreven producten — wat betreft goede oplosbaarheid en intensieve houtstof-reacties, niet onder deed. Het ge-

lukte mijzelf om door extractie met heeten alcohol 1 % lignine uit ampas te isoleeren. (Langguth-Steuerwald vermeldt, dat er totaal 3 % in aanwezig is). Th. Kleinert, en K. van Tayenthal ³⁶⁾ ontdekten eindelijk, dat ze lignine vrijwel quantitatief uit het hout konden isoleeren, door het eerst eenige uren met een alcohol-watermengsel (1 : 1) bij 180° 3 uur onder druk te verhitten, en daarna met alcohol te extraheeren. Koolhydraten zouden niet mede oplossen. Ook voor de α -cellulose zou deze bewerking geheel onschadelijk zijn. Wijzelf ²⁷⁾ vonden echter, dat katoenen zakjes na zoo'n bewerking practisch verteed waren, zoodat we meenen te mogen betwijfelen, dat het proces in dit opzicht nu wel zoo onschuldig is. De lignine bezit echter alle eigenschappen, welke men aan een model-lignine kan stellen!

Als laatste methode van deze groep noem ik de bekende koking met sulfiet, waarmee nog heden ten dage de grootste hoeveelheid celstof wordt gemaakt. Hierbij gaat naar alle waarschijnlijk een lignosulfozuur in oplossing. Onderzoekingen over deze stof zijn o.a. gepubliceerd door P. Klason en door A. A. Bos ³⁷⁾.

Tabel I.

Nr.	Onderzoekers	Methode	% C.	% H.	% OCH ₃
1	P. Klason ³⁸⁾	72 %-ig zwavelzuur	66.7	5.5	14.5
2	König-Münster ³⁹⁾	72 %-ig zwavelzuur	65.1	5.0	14.1
3	König-Münster	72 %-ig zwavelzuur	64.9	4.9	13.3
4	E. Hägglund ⁴⁰⁾	oververz. zoutzuur	65.5	5.5	14.4
5	Fischer en Schrader ⁴¹⁾	oververz. zoutzuur	60.6	4.5	12.6
6	Heuser, Schmidt, Gunkel ⁴²⁾	oververz. zoutzuur	62.1	6.6	14.7
7	Willstätter en Kalb ²¹⁾	oververz. zoutzuur	63.3	6.1	15.9
8	H. Urban ²²⁾	HCl en H ₃ PO ₄	64.0	6.1	15.5
9	König en Rump ⁴³⁾	koking met 1%-ig HCl onder druk	68.7	5.1	14.2
10	Freudenberg, Zocher, Dürr ²³⁾	Schweitzer-reagens	63.6	5.7	16
11	Holmberg en Wintzell ⁴⁴⁾	fabrieksloog	65.7	5.8	14.5
12	Holmberg en Wintzell	fabrieksloog	67.0	6.2	tot 17
13	Pringsheim en Fuchs ⁴⁵⁾	natron-procédé	62.0	6.3	15.5
14	Powell en Whittaker ⁴⁶⁾	natron-procédé	64.0	5.5	11.0
15	Powell en Whittaker	natron-procédé	63.9	5.8	14.9
16	Dorée en Barton-Wright ⁴⁷⁾	natron-procédé	66.8	5.6	18.6
17	Langguth-Steuerwald ²⁶⁾	loog, kamertemp.	60.2	7.0	18.2
18	E. Beckman ²⁸⁾	loog, kamertemp.	63.0	5.6	14.3
19	J. Grüss ³⁰⁾	alcohol-zoutzuur	60.2	9.0	—
20	Friedrich en Diwald ⁴⁸⁾	alcohol-zoutzuur	63.3	6.5	20.9
21	Friedrich en Brüda ⁴⁹⁾	alcohol-zoutzuur	60	6	27
22	A. Friedrich ³¹⁾	alcohol-zoutzuur	64.4	6.6	18.2
23	A. Friedrich	azijnz.-zoutzuur	62.5	5.7	14.2
24	A. Friedrich	chloroform-HCl	66.8	7.8	15.9
25	A. Friedrich	aceton-zoutzuur	62.9	5.9	14.5
26	Hägglund en Urban ³²⁾	amylalc.-zoutzuur	65.9	6.0	7.9
27	Hägglund en Urban	butylalc.-zoutzuur	66.0	5.8	9.6
28	A. Hillmer ³³⁾	phenol-zoutzuur	64.5	6.0	12.1
29	Rassow en Gabriël ³⁴⁾	glycol-zoutzuur	64.8	6.4	17
30	W. Nijhof ²⁷⁾	uitsluitend alcoh.	65.5	6.2	—
31	Kleinert en Tayenthal ³⁶⁾	koking met alc.-water onder druk	65.8	5.8	15.6
32	W. Nijhof ²⁷⁾	koking met alc.-water onder druk	66.5	5.9	—

N.B. Het uitgangsmateriaal voor vrijwel alle preparaten was vurenhout uitgezonderd: 2 beukenhout; 3 en 9 dennenhout; 15 vlassecheven; 17 ampas; 18 roggestroo; 30 ampas.

³⁵⁾ G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse 2 II, 129 (1932).

³⁶⁾ Th. Kleinert en K. von Tayenthal, Z. angew. Chem. 44, 788 (1931).

³⁷⁾ P. Klason, Cellulosechem. 13, 113 (1932), A. A. Bos, Bijdrage tot de kennis der lignosulfozuren, Diss. Amsterdam. (1930).

³⁸⁾ P. Klason, Beiträge zur Kenntnis der chem. Zusammensetzung des Fichtenholzes, Berlin 1911, p. 17.

³⁹⁾ König-Münster, Chem.-Ztg. 36, 1101 (1912).

⁴⁰⁾ E. Hägglund, Chem. Zentr. 1919 III, 186.

⁴¹⁾ F. Fischer en H. Schrader, Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 5, 311 (1922).

⁴²⁾ Heuser, Schmidt en Gunkel, Cellulosechem. 2, 83, 85 (1921).

⁴³⁾ J. König en E. Rump, Z. Nahr. Genussm. 28, 177 (1914).

⁴⁴⁾ Holmberg en Wintzell, Ber. 54, 2417 (1921).

⁴⁵⁾ Pringsheim en Fuchs, Ber. 56, 2095 (1923).

⁴⁶⁾ W. J. Powell en H. Whittaker, J. Chem. Soc. 125, 357 (1924).

⁴⁷⁾ Ch. Dorée en E. C. Barton-Wright, Biochem. J. 21, 290 (1927).

⁴⁸⁾ Friedrich en Diwald, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 134, 31 (1925).

⁴⁹⁾ Friedrich en Brüda, Ibid. 134, 597 (1925).

Elementairanalysen. Wanneer men de verschillende literatuuropgaven kritisch bekijkt, blijkt, dat dikwijls verschillende houtsoorten als uitgangsmateriaal voor de lignine worden gebruikt, of wel dat lignineverbindingen worden geanalyseerd, b.v. lignosulfozuur. Zoo komt het, dat de opgaven, die we voor het koolstofpercentage vinden, uiteenloopen van 51 tot 70 %. Wanneer men echter het kaf van het koren scheidt, is de overeenstemming al dadelijk veel beter. In tabel I zijn de uitkomsten van de elementairanalysen en methoxylbepalingen van de voornaamste representanten van de boven aangestipte methoden ondergebracht.

De meeste onderzoekers vermelden niet voldoende, hoe hun preparaat gedroogd werd voor de analyse. Dat dit een belangrijke factor is, blijkt wel uit het feit, dat Freudenberg, Sohns, Dürr en Niemann ⁵⁰⁾ vermelden, dat wanneer men de lignine 1 tot 2 dagen liet drogen bij 1 mm druk en 130° C, door verbetering van het vacuum (vloeibare lucht) nog 1 tot 2 % water werd afgegeven! Het is natuurlijk zeer de vraag, of bij dit sterke drogen geen constitutioneel gebonden water ontwijkt. Grijpen we hiertoe naar een analoog voorbeeld uit de zetmeelchemie. Uit proeven van G. Malfitano en A. N. Moschkoff ⁵¹⁾ bleek, dat zetmeelpreparaten, gedroogd beneden 100° C, meer water en minder koolstof bevatten, dan overeenkomt met de formule $(C + xH_2O) - \text{koolhydraat}$ —; bij 120° tot 150° gedroogd daarentegen te weinig water en te veel koolstof voor die formule. Daarbij werd nog niet eens van zoo'n barbaarsch vacuum gebruik gemaakt als waarvan zich Freudenberg bediende bij zijn nog onvoldoende gedroogde preparaten! Indien we dan nog bedenken, dat we met een amorf stof te maken hebben, is de onderlinge overeenkomst nog zoo kwaad niet te noemen. Wanneer er een uniforme wijze van drogen voor de verschillende in tabel I genoemde preparaten was toegepast, zou de overeenkomst waarschijnlijk veel groter zijn geweest.

Het invoeren van verschillende groepen in de lignine. Daar de isolering van de lignine als zodanig geen voltreffer bleek te zijn, hebben verschillende onderzoekers getracht, althans een goed gedefinieerde lignineverbinding in handen te krijgen. Omdat voorts gebleken was, dat het methoxylgehalte gemakkelijk veranderde, was het eerste wat men probeerde: de lignine te methyleeren. Toen ook dit geen succes had, heeft men het gestelde doel trachten te bereiken, door de lignine te acetyleren, te mercureren ⁵⁰⁾, te bromeren ⁵²⁾ en te nitreren. Het spreekt vanzelf, dat ook de lignosulfozuren ³⁷⁾ het onderwerp van ernstige studie hebben gevormd. In 1932 zijn in het Lab. voor Techn. Botanie te Delft onder leiding van Prof. Dr. Ir. G. van Iterson Jr., enkele onderzoeken over het nitreren van de lignine gedaan, die dus wat uitvoeriger worden behandeld.

Het nitreren van de lignine. Reeds in 1839 verwijsde Payen ⁵³⁾ de incrusten uit het hout door

⁵⁰⁾ K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr en C. Niemann, Cellulosechem. 12, 263 (1931).

⁵¹⁾ G. Malfitano, en A. N. Moschkoff, Compt. rend. 150, 700 en 151, 817 (1910).

⁵²⁾ K. Freudenberg, W. Belz en C. Niemann, Ber. 62, 1554 (1929).

⁵³⁾ Ann. sci. nat. (botanique) (2) 11, 21—31 (1839).

koken met salpeterzuur en daarop volgende extractie met verdunde loog. Tegen het einde der 19de eeuw werden zelfs pogingen gedaan om salpeterzuur te gebruiken voor de bereiding van celstof, waarbij vooral een octrooi van Cross en Bevan ⁵⁴⁾ in 1894 de aandacht trok, zonder het nochtans tot een succes te brengen, o.a. door gebrek aan een tegen salpeterzuur bestendig materiaal en door het hoge salpeterzuurverbruik. In 1925 maakte P. Kraiss de belangstelling hiervoor weer gaande, en regende het een tijd lang octrooien op dit gebied ⁵⁵⁾, maar tot een blijvende toepassing kwam het niet ⁵⁶⁾.

De vermelde onderzoekers bekeken het nitreeringsvraagstuk uitsluitend vanuit een oogpunt van celstof-fabricage en hielden zich niet bezig met de andere producten, die bij dit proces ontstonden. Fischer en Tropsch ⁵⁷⁾ waren de eersten, die in 1923 de nitreeringsproducten aan een nader onderzoek onderwierpen. In navolging van het celstofprocédé kookten zij de lignine met verdund salpeterzuur — nadat sterk minder geschikt was gebleken. Zij kregen daarbij een oranjerood nitreeringsproduct, oplosbaar in alcohol, aceton, pyridine, in het algemeen zuurstofhoudende organische oplosmiddelen, uitgezonderd aether. Ook Fuchs ⁵⁸⁾, Dorée en Hall ⁵⁹⁾ en Rassow en Lüde ⁶⁰⁾ kookten hun uitgangsmaterialen met min of meer verdund salpeterzuur, en kwamen dan ook tot producten met analoge eigenschappen — behalve dat van Dorée en Hall, dat niet in organische oplosmiddelen oploste, en wel in water. Overigens is de wijze van nitreren in de literatuur nogal gevarieerd. Powell en Whittaker ⁶¹⁾ gebruiken een mengsel van sterk salpeterzuur en sterk zwavelzuur, en nitreren bij 5° tot 0° C. Routala en Sevón ⁶²⁾ koken het hout met een salpeteroplossing, waaraan een aequivalente hoeveelheid zwavelzuur was toegevoegd, ongeveer overeenkomende met een 10 %-ige salpeterzuuroplossing. Freudenberg en Dürr ⁶³⁾ passen gasvormig stikstofdioxide toe. Hibbert en Marion ⁶⁴⁾ gebruiken 1 deel rookend salpeterzuur op 4 deelen azijnzuuranhydried en nitreren bij —12° C.

Een principieele verbetering van de bestaande methoden bracht K. Kürschner ⁶⁵⁾ in 1928 aan. De vorengenoemde onderzoekers hadden waargenomen, dat het nitreeringsproduct o.a. in alcohol oploste, en gebruikten dit ook om — nadat de nitreering in waterige oplossing was afgeloopen — hiermee de nitreeringsproducten op te lossen en te zuiveren. Het was dus heel logisch — achteraf natuurlijk — dat Kürschner deze beide bewerkingen combineerde, door de nitreering in een alcoholische salpeterzuuroplossing te doen verlopen. Het gevormde nitreeringsproduct

⁵⁴⁾ C. F. Cross en E. J. Bevan, E.P. 409.

⁵⁵⁾ C. G. Schwalbe, D.R.P. 204461 en P. Kraiss, D.R.P. 391173; 395192, 395191 en 464240 (1924).

⁵⁶⁾ A. Schaarschmidt en P. Nowak, Cellulosechem. 13, 143 (1932).

⁵⁷⁾ Fischer en Tropsch, Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle, 6, 279 (1923).

⁵⁸⁾ W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 9, 178 (1928).

⁵⁹⁾ Ch. Dorée en L. Hall, J. Soc. Chem. Ind. 43, 257 T (1924).

⁶⁰⁾ B. Rassow en R. Lüde, Z. angew. Chem. 44, 827 (1931).

⁶¹⁾ W. J. Powell en H. Whittaker, J. Chem. Soc. 127 I, 132 (1925).

⁶²⁾ O. Routala en J. Sevón, Cellulosechem. 7, 113 (1926).

⁶³⁾ K. Freudenberg en W. Dürr, Ber. 63, 2713 (1930).

⁶⁴⁾ Can. J. Research 3, 130 (1930), ref. Cellulosechem. 12, 122 (1931).

⁶⁵⁾ K. Kürschner, Z. angew. Chem. 41, 618 (1928).

loste dadelijk na vorming op, waardoor de eronder gelegen lignine bloot kwam te liggen enz. enz.; de inwerking ging dus sneller en vollediger.

Zóó goed ging deze methode, dat hij hierop zelfs een quantitative bepaling van de cellulose ⁶⁶⁾ baseerde, welke dan ook inderdaad uitmunt door eenvoud, snelheid van uitvoering, en goede uitkomsten, vergeleken met de vroegere methoden b.v. de chloor-dioxyde-methode van Erich Schmidt ⁶⁷⁾. Ook op het lab. voor Techn. Bot. hebben we deze bepaling met succes toegepast. We vonden echter, dat het voor het verkrijgen van zoo juist mogelijke uitkomsten gewenscht was, het hout goed te malen (b.v. zoo, dat alles gaat door een zeef met 100 mazen per cm²), en ook niet meer dan 4 maal te koken, aangezien anders een vermindering van de cellulose begint op te treden.

Verder maakte Kürschner verschillende preparaten uit allerlei ligninen, hout en ook coniferine. Hij kreeg daarbij onderling goed kloppende waarden, en ziet daarin een bevestiging van zijn coniferine-theorie ⁶⁸⁾. Ik moet daar direct aan toevoegen, dat deze mooie overeenstemming — zie tabel II — helaas beperkt bleef tot het jaar 1928, en dat in 1931 — toen de coniferine-theorie had plaats gemaakt voor belangrijker problemen ⁶⁹⁾, de overeenstemming veel minder frappant was!

Oplosbaarheid der nitreeringsproducten. Zooals reeds medegedeeld, kenmerken de nitreeringsproducten van de lignine zich door oplosbaarheid in tal van organische vloeistoffen. Het bleek ons echter, dat daarbij de aanwezigheid van een spoortje mineraal zuur van buitengewonen invloed is. In gewonen alcohol b.v. lost het — indien althans goed gedroogd, zoodat er geen zuur meer in aanwezig is — vrijwel niet op, zelfs niet bij kookhitte. Wanneer er echter een spoortje mineraalzuur aan den alcohol wordt toegevoegd, lost er zelfs zeer veel in op. Verreweg de meeste organische oplosmiddelen gedragen zich zoo, met name methylalcohol, aceton, enz. Alleen de propylalcohol, en natuurlijk ook azijnzuur, lossen het zonder toevoeging van zuur goed op, vooral bij verwarming.

Kristalliseeren de nitro-ligninen? Reeds in 1928 deelde Kürschner ⁶⁵⁾ mede, dat het hem gelukt was, een microkristallijne nitro-lignine te verkrijgen. In 1931 ⁶⁹⁾ gaf hij daarvan ook overtuigende afbeeldingen. Het belang hiervan is duidelijk; een gekristalliseerd ligninederivaat beteekent: een goed gedefinieerde verbinding ... smeltpunt ... moleculairgewicht ... *het ligninevraagstuk opgelost!* Jammer genoeg ontnam Kürschner ons dit laatste ideaal al dadelijk zelf, want we moesten direct aannemen, dat er een heele serie nitro-ligninen waren; immers uit verschillende houtsoorten kreeg hij — gekristalliseerde — nitroligninen, met een zeer uiteenlopend stikstofgehalte. Maar we hadden dan toch de afbeeldingen van zijn kristallen als houvast, en het was — volgens de literatuur-opgave — de eenvoud zelve, ze ook daadwerkelijk te maken. Verschillende ligninen — zowol die, gemaakt volgens de meer degelijke, oudere methoden, als die, gemaakt volgens de hypermodernste methoden — onderwierpen we aan het door Kürschner

aanbevolen nitreeringsproces ⁷⁰⁾. Doch hoe we ons ook inspanden, zelfs onder het microscoop-vermochten we geen spoor van de door hem gesignaleerde kristallen te ontdekken..... Ja, toch! Toen we ten einde raad de door hem gegeven afbeeldingen ⁶⁹⁾ nog eens — voor den zooveelsten keer — zorgvuldig nagingen, bemerkten we, dat de eerste afbeelding — waar we aanvankelijk, omdat hij er nogal groezelig en onduidelijk uitzag, niet zooveel aandacht aan geschonken hadden — het onderschrift „sferokristallen” droeg. Nu zien sferokristallen eruit als bolletjes, en in propylalcohol opgelost gaven onze preparaten bij afkoeling niet anders dan bolletjes. Bij langzame afkoeling gelukte het ons zelfs ze aanmerkelijk in grootte te doen toenemen, zoodat we inplaats van met het objectief F, reeds met het objectief A duidelijk konden zien, met bolletjes te maken te hebben. Bij druk barstten ze radiaal. Laat ik om kort te gaan alleen maar vertellen, dat we ten slotte op de volgende gronden tot de overtuiging zijn gekomen, dat de bolletjes geen sferokristallen konden zijn:

1) De bolletjes vertoonden — onder het polarisatiemicroscoop — hoe groot ze ook werden, geen glimp van eenige dubbele breking. 2) Een door den heer Dr. W. F. de Jong genomen Röntgenfoto (volgens de methode van Scherrer) gaf het beeld van een amorf stof. 3) Bij het toevoegen van weinig propylalcohol aan veel nitrolignine ontstaan bij verwarming twee lagen, waarvan de onderste een oplossing van propylalcohol in nitrolignine is, en een plastische massa vormt, terwijl de bovenste een oplossing van nitrolignine in propylalcohol is. Bij afkoeling wordt de plastische massa vast. Het is dus waarschijnlijk, dat bij bekoeling van de nitrolignineoplossing eerst plastische bolletjes ontstaan, welke bij afkoeling vast worden. 4) Het gelukte ons ten slotte wel — zelfs zeer mooie — kristallen te krijgen, die ook dubbelbrekend enz. waren, doch we kunnen de volgende argumenten aanvoeren, om aan te toonen, dat dit zeker geen nitro-lignine is geweest.

a) De kristallen kwamen slechts sporadisch in een enkel preparaat voor, en lagen dan microscopisch gezien in een kleurlozen druppel, waren zelf ook wit, terwijl toch nitro-lignine en de oplossingen ervan intensief geel-oranje zien.

b) De kristallen kwamen vrijwel alleen voor in dat preparaat, waarvan de lignine door een tamelijk gecompliceerd proces — waarbij naar onze latere inzichten reeds allerlei veranderingen plaats hadden — was bereid. (primaire lignine).

c) Wanneer we dit preparaat zuiverden door oplossen, filteren en weer neerslaan, kregen we in het filtraat ook geen enkel kristal meer te zien. Het residu op het filter bevatte ze echter rijkelijk.

⁷⁰⁾ Antwoord op een door ons aan K. Kürschner te Brunn geschreven brief. Er stond in, dat voorloopig alleen de sferokristallen in 't groot te maken waren, waarvoor hij het volgende recept aanbeval: 20 g lignine (b.v. technische van de Bergin-Anlage, Mannheim-Rheinau-) worden met een mengsel van 180 cm³ 96%-igen alcohol en 45 cm³ HNO₃ (s.g. 1.4) circa 3 uur aan een terugvloekoeler op het waterbad tot krachtig koken verhit, en hierop door een glaskroes afgefilterd. In het zich afkoelende filtraat kristalliseert de nitrolignine rijkelijk uit. De moederloog kan door toevoeging van water worden neergeslagen, en geeft een geel neerslag van nitrolignie. Gewassen wordt met gedest. water. Het filterresidu wordt opnieuw met 100 cm³ van de ontsluitingsvloeistof ca. 2 uur verhit, waarop bijna alle lignine in oplossing gaat. Hierop volgt opnieuw filtratie en kristallijne afscheiding van het filtraat.

⁶⁶⁾ K. Kürschner en A. Hoffer, Chem.-Ztg. 55, 161, 182 (1931).

⁶⁷⁾ E. Schmidt, Cellulosechem. 11, 75 (1930).

⁶⁸⁾ K. Kürschner, Zur Chemie der Ligninkörper, Stuttgart 1925, pp 96—99; 107—108 en 113—116.

⁶⁹⁾ K. Kürschner, Cellulosechem. 12, 281 (1931).

d) De eigenschappen van het product kwamen niet met die van nitrolignine overeen. De oplosbaarheid was practisch nihil in bijna alle organische oplosmiddelen.

e) Bij de nitreering van lignine door middel van verdund of sterk salpeterzuur, grijpt altijd oxydatie plaats. Vrijwel alle onderzoekers maken melding van het ontstaan van oxaalzuur. Heuser, Roesch en Gunkel⁵⁾ konden het zelfs in een rendement van 20 % van de lignine krijgen. Fischer en Schrader⁷¹⁾ publiceerden in 1921, dat bij oxydatie van lignine en lignine-achtige producten zoowat alle benzolcarbonzuren (o.a. mellithzuur) ontstaan.

Rassow en Lüde constateeren, dat bij de nitreering door verdund salpeterzuur o.a. ontstaan: oxaalzuur, pikrinezuur en galactose, welke stoffen ze ook werkelijk uit de oplossingen kunnen winnen.

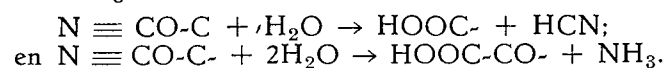
Daar Kürschner van geen zuivering spreekt, is het dus vrijwel zeker, dat de door hem afgebeelde kristallen onzuiverheden zijn geweest, vooral daar hij zelf zegt⁷⁰⁾, dat hij ze niet in het groot kon krijgen (wel sferokristallen, doch dat zijn geen kristallen, zooals boven aangetoond).

De binding van de stikstof in de zoogenaamde *nitro-ligninen*. Fischer en Tropsch⁵⁷⁾ kregen bij alkalische reductie (methode van Silberrad, Philips en Merriman) 44 % van de totale stikstof in den vorm van ammoniak. Reductie met tin en zoutzuur gaf een bruin gepolymeriseerd product met 3,3 % stikstof, inplaats van 4,1 % van het niet gereduceerde product. Hoewel de reductie dus slechts gedeeltelijk lukte, zien ze hierin een bevestiging van hun vermoeden, met een nitro-verbinding te maken hebben.

Dorée en Hall⁵⁹⁾ merkten ook, dat bij destillatie met alkaliën 29 % van de totale stikstof als ammoniak vrijkwam. Bij reductie met zink en zoutzuur krijgen ze een bruin, gepolymeriseerd stikstofvrij keton. Ze besluiten hieruit, dat de NO₂-groep niet aan een aromatische kern gebonden kan zijn, doch aan een aliphatisch stuk, nabij de dubbele binding.

Powell en Whittaker⁶¹⁾ konden een gedeelte van de stikstof volgens de methode van Lunge bepalen, doch de rest slechts met behulp van Dumas of Kjeldahl. Ze concludeerden daaruit, dat tenminste een gedeelte van de aanwezige stikstof als salpeterzure ester aanwezig moet zijn.

Routala en Sevón⁶²⁾ vangen ook de gassen, die bij de nitreering ontstaan, op, en kunnen daardoor een stikstofbalans opmaken. Als stikstofoxyde komt vrij 6,55 %; als ammoniak 9,35 %, als blauwzuur 2,92 %; stikstof als zoodanig 23,47 % en de rest — 57,8 % — moet dus de organische gebonden stikstof zijn. Zij stellen zich voor, dat het salpeterzuur op een deel van de lignine oxydeerend werkt, waardoor eenerzijds afbraakproducten van de lignine ontstaan, en anderzijds salpeterig-zuur, dat met de nog onaangetaste lignine reageert onder vorming van een isonitrosoketon. Uit het isonitrosoketon zou dan door splitsing van den benzolring een cyanide ontstaan. Dit cyanide zou dan eenerzijds tot de vorming van blauwzuur, anderzijds tot de vorming van ammoniak aanleiding kunnen geven,



⁷¹⁾ F. Fischer en H. Schrader, Ges. Abh. zur Kenntniss der Kohle 4, 8 (1919); 5, 200, 221 (1921).

Fuchs⁵⁸⁾ neemt zoowel huminezuren als ligninen als uitgangsmateriaal. Ook hij neemt bij destillatie met alkaliën waar, dat 30 % van de totale stikstof in den vorm van ammoniak vrijkomt. Voor de huminezuren bewijst hij, dat alle stikstof — die er door nitreering bijkomt — aanwezig is als een isonitrosoketon. Met salpeterzuur krijgt hij een stikstofgehalte van 2,4 %. Belet hij het ontstaan van salpeterigzuur door toevoeging van ureum, dan krijgt hij 0,9 % N. (de huminezuren hebben aanvankelijk al 1,0 % N.), en wanneer hij dit product nog eens met salpeterigzuur alleen behandelt, wordt het stikstofgehalte 2,1 %. De vorming van ammoniak komt volgens hem doordat een isonitrosoketon in alkalische oplossing hydroxylamine afsplitst, en $\frac{1}{3}$ van de totale stikstof vrijkomt als ammoniak volgens de vergelijking: $3 \text{H}_2\text{NOH} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{N}_2$. Dit klopt dus heel goed met de door hem en ook andere onderzoekers gevonden 30 %. Voor lignine moet hij echter aannemen, dat daarin slechts $\frac{1}{3}$ tot $\frac{1}{4}$ van de totale stikstof als isonitrosoketon aanwezig is, omdat hij door toevoeging van ureum het stikstofgehalte slechts met die hoeveelheid kan verminderen.

Freudenberg en Dürr⁶³⁾ komen op grond van hun studies van het verloop van den druk bij de reactie met gasvormig NO₂, tot de conclusie, dat bij hun nitreering een substitutie-reactie plaats heeft. De eigenschappen van hun producten sluiten echter reacties, zooals Routala en Sévon of Fuchs die aannamen, geenszins uit.

Kürschner⁶⁹⁾ bepaalde in 1931 de stikstof als NO₂-groepen volgens de methode van Hibbert-Knecht⁷²⁾, en anderzijds de totale stikstof volgens de micro-Dumas-methode. Hij vond bij beide methoden dezelfde uitkomst, en concludeerde derhalve, dat alle stikstof in den vorm van nitro-groepen aanwezig is.

Ook dit gedeelte van het onderzoek van Kürschner hebben we op het Lab. voor technische Botanie niet kunnen bevestigen. De methode van Hibbert-Knecht gaf wel goede uitkomsten met pikrinezuur, doch met nitrolignine kregen we hoogstens 80 % van de totale stikstof, bepaald volgens de methode van Foerster⁷³⁾ — een gewijzigde Kjeldahl.

Wij pasten het volgende recept toe voor de bepaling met titaantrichloride:

Men weegt 50—100 g nitrolignine af en brengt deze in een Erlenmeyerkolffje van 50 cm³, waarna men 25 cm³ alcohol (96 %ig) en enkele druppels sterk zoutzuur toevoegt, om de stof in oplossing te brengen. Nu vult men een Erlenmeyer van ongeveer 250 cm³ inhoud met koolzuur, brengt daarin 30 à 35 cm³ gestelde titaantrichlorideoplossing van 0,1600 n (of daarmee overeenkomende hoeveelheid van andere sterkte). Na toevoeging van 5 cm³ sterk zoutzuur wordt de titaantrichlorideoplossing — onder inleiden van koolzuur — aan de kook gebracht. Men voegt daarna de eveneens kokende nitrolignine-oplossing bij het titaantrichloride, en kookt nog enkele minuten. Na koeling wordt dan de overmaat titaantrichloride met ferrioplossing en rhodaanamonium als indicator terug getitreerd. Het stellen van de titaantrichlorideoplossing kan het beste met kaliumbichromaat geschieden.

De uitkomsten waren niet precies constant, doch eenigszins afhankelijk van de overmaat titaan (niet de kookduur!).

Bij een gelijke overmaat titaantrichloride als door de nitrolignine werd opgesoupeerd, kreeg ik als uitkomst 2,46 % N. Bij het toepassen van de tweevoudige

⁷²⁾ E. Hibbert en E. Knecht, Ber. 36, 106, 1554 (1903); 38, 2318 (1904); 40, 3819 (1907).

⁷³⁾ Foerster, Chem.-Ztg. 13, 229 (1889) en 14, 1673 (1890).

overmaat 2,78 %, en bij 4-voudige overmaat 2,87 % N. Volgens de methode van Foerster bleek er dan 3,50 % in aanwezig te zijn. G. van Iterson Jr. acht het niet uitgesloten, dat ook isonitrosoverbindingen oxydeerend op titaantrichlorideoplossing zouden kunnen werken, in welk geval de toepassing hiervan natuurlijk geheel veroordeeld zou zijn.

Elementairanalysen van nitro-lignine. Dat de verschillende producten ondanks het zeer verschillende uitgangsmateriaal en de uiteenlopende methoden van nitreering, toch een vrij groote overeenkomst hebben, volgt uit de elementair-analysen. In tabel II zijn de uitkomsten van de hiervoor genoemde onderzoekers, en die van ons zelf bijeengebracht.

Tabel II.

Grondstof voor de nitro-lignine	Onderzocht door	% C.	% H	% N.
Bergin-lignine	Fuchs	52.4	3.9	4.3
Bergin-lignine	Nijhof	54.5	4.96	3.73
Bergin-lignine	Kürschner (1931)	55.8	4.61	3.29
Bergin-lignine	Kürschner (1928)	53.4	5.05	4.6
Coniferyl-alcoh.	Kürschner (1928)	53.0	4.82	5.60
Naaldhout	Kürschner (1928)	52.3	5.48	4.80
Naaldhout	Kürschner (1931)	57.1	5.09	3.59
Naaldhout	Nijhof	52.8	5.01	3.48
Naaldh. gez. prep.	Nijhof	53.8	5.48	3.50
Naaldhout	Fuchs	48.8	4.0	3.8
Willstätter-lign.	Fischer & Tropsch	52.4	3.9	4.1
Willstätter-lign.	Fuchs	48.8	4.0	3.8
Kasseler bruink.	Fuchs	53.8	3.6	2.2
Kasseler bruink.	Kürschner (1928)	53.6	4.61	5.15
Kladnoer bruink.	Kürschner (1928)	53.9	5.04	6.20
primaire-lignine	Nijhof	56.1	5.12	3.39
p.l. weer genitr.	Nijhof	58.5	5.77	3.56
azijnzuur-lignine	Nijhof	55.2	5.21	3.87
K. en T. lignine ⁷⁴⁾	Nijhof	53.3	5.07	4.33
glycol-bamboe lig.	Rassow & Lüde	49.8	3.59	5.88
ampas-loog-meth.	Nijhof	51.5	4.56	5.23
ampas-alcoh.-meth.	Nijhof	53.1	4.94	4.82
vlas. alk. lignine	Powell & Whittaker	50.4	3.8	4.2
lariksh. alk. lign.	Powell & Whittaker	50.2	3.8	4.1
lignosulfozuur ⁷⁴⁾	Dorée & Hall	47.4	4.6	4.2

Voor de bepaling van de koolstof en waterstof pasten we de methode van H. ter Meulen en J. Heslinga ⁷⁵⁾ toe, welke ons uitstekend voldeed. Ook bij de nitro-lignine-preparaten deed zich de kwestie van het drogen voor. Preparaten, die maandenlang in een vacuum-exsiccator boven P₂O₅ bewaard waren, namen nog steeds in gewicht af! We kwamen tenslotte tot drogen in een droogpistool, bij 70° C en 4 mm druk, en P₂O₅ als droogmiddel, waarbij we na 2 etmaal drogen vrijwel gewichtsconstantheid bereikten. Bij 100° C ontleiden de preparaten op den duur aan de lucht, en zoover mogen ze dus stellig niet verhit worden.

Aan het slot van dit stukje dank ik Prof. Dr. Ir. G. van Iterson Jr., voor zijn aanwijzingen bij het nemen der proeven, Mej. Dr. Ir. A. C. Sloep, voor haar raadgevingen bij de verschillende bepalingen, en proefnemingen, het vinden van literatuur enz., en den heer L. M. van der Valk voor het verrichten van enkele analyses.

Delft, Jan. 1934.

⁷⁴⁾ Volgens een speciaal proces, nml. Cross en Engelstad, E. P. 12943 (1922).

⁷⁵⁾ J. Heslinga, Rec. trav. chim. 1924, 551.

547(08)

VERSLAG VAN DE VERGADERING DER SECTIE VOOR ORGANISCHE CHEMIE, GEHOUDEN OP 28 DECEMBER 1933 TE AMSTERDAM.

Om kwart over twee opende de voorzitter, Prof. Dr. J. P. Wibaut, de vergadering, die in de groote Collegezaal van het Scheikundig Laboratorium (N. Prinsengracht 126) werd gehouden en door veertig leden der Sectie en introducties werd bezocht.

Als eerste spreker hield Prof. Dr. Ir. S. C. J. Olivier een voordracht over: „*Betrekkingen tusschen de constitutie van het substraat en het katalytisch vermogen der OH'-ionen*”.

Bij vele reacties, ook op biochemisch gebied, speelt de pH van het milieu een belangrijke rol. Met name is dit het geval bij de hydrolyse van verschillende organische verbindingen. Het is van belang, na te gaan, of er hierbij betrekkingen te vinden zijn tusschen de constitutie van het substraat en de gevoeligheid voor H⁺- en OH⁻-ionen. Een dergelijk onderzoek belooft het beste resultaat, wanneer eenvoudig geconstitueerde verbindingen als uitgangsmateriaal worden gekozen.

In het algemeen geldt voor de hydrolyse in homogeen milieu:

$$\frac{dx}{dt} = K_w(a-x) + K_a(H^+)(a-x) + K_b(OH^-)(a-x)$$

of $K = K_w + K_a(H^+) + K_b(OH^-)$.

Volgens de literatuur geldt voor de meeste esters:

$K_b > K_a > K_w$ en zijn de verschillen veelal zeer aanzienlijk. Zoo wordt voor de verzeeping van methylacetaat opgegeven $K_b = 1350 \times K_a$, terwijl de meeste esters volgens Skrabal geen merkbare waterverzeeping toonen (dus K_w practisch 0).

Onderzoekingen, indertijd in samenwerking met Dr. Berger verricht, hebben bewezen, dat er bepaalde groepen van verbindingen zijn, waarbij $K_a(H^+) = 0$ of te verwaarloozen klein in vergelijking tot K_w . Voor deze onderzoekingen en de verklaring van het verschijnsel zij verwezen naar de betreffende literatuur ¹⁾.

Bij onderzoekingen, onlangs in samenwerking met A. Ph. Weber verricht, werd gevonden, dat er verbindingen zijn, waarbij niet alleen $K_a(H^+)$, maar ook $K_b(OH^-)$ te verwaarloozen klein is in vergelijking tot K_w . Deze verbindingen vertoonen dus dezelfde verzeepingssnelheid in water, in zuur en in basisch milieu. Dit blijkt het geval te zijn bij 1'.1'-dichloor-1-methylbenzeen en bij 1'.1'.1'-trichloor-1-methylbenzeen, terwijl het bovendien mogelijk is door invoering van bepaalde substituenten in de benzeenkern genoemde stoffen te maken tot verbindingen, welke wel een merkbare OH⁻-ionen-katalyse vertoonen.

Aan den anderen kant is het mogelijk gebleken, door invoering van bepaalde substituenten in benzylchloride (hetwelk op zich zelf een zeer merkbare OH⁻-ionen-katalyse vertoont), verbindingen te ver-

¹⁾ Rec. trav. chim. 41, 637 (1922); 44, 643 (1925); 46, 609 en 861 (1927); Chem. Weekblad 26, 518 (1929).

krijgen, die in haar gedrag bij de hydrolyse 1'.1'-dichloor-1-methylbenzeen naderen.

Voor nadere bijzonderheden en de verklaring van de waargenomen verschijnselen zij verwezen naar een artikel, dat door spreker en den heer A. Ph. Weber aan het Recueil zal worden aangeboden.

Op een hem bij de discussie door Jhr. Dr. van den Bergh gestelde vraag antwoordde Prof. Olivier, digesubstitueerde benzylchloriden met ongelijke substituenten tot dusverre nog niet in zijn onderzoek betrokken te hebben. Prof. Wibaut merkte op er door getroffen te zijn, hoe goed in dit geval de feiten overeenstemmen met de theorie der alterneerende polariteiten.

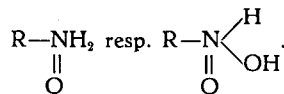
Hierna sprak Prof. Dr. Ir. J. Böeseken over: „Oxydaties met perazijnzuur en perbenzoëzuur”.

Spreker wees er op, dat de perzuren overdragers van de atomaire zuurstof zijn. Achtereenvolgens besprak hij de oxydatie van de dubbele binding, van de geconjugeerde systemen, van aromatische jodiden, sulfiden en primaire aminen. Doordat de primaire oxyden gehydrolyseerd werden tot trans-glycolen, kon deze reactie gebezigd worden voor de configuratiebepaling van glycolen en van cis-trans-isomere koolwaterstoffen. Vervolgens werd behandeld de invloed der verschillende groepen aan de dubbele binding op de snelheid der oxydatie, waardoor eveneens configuratiebepaling mogelijk was en waardoor geconjugeerde systemen van andere systemen met meer dan één dubbele binding konden worden onderscheiden.

De oxydatie der aromatische jodiden tot jodoso- en jodo-verbindingen geeft uitstekende resultaten en bleek als bereidingswijze van deze verbindingen de tot nog toe gebruikelijke methode met chloor en soda verre te overtreffen.

Bij de oxydatie der aromatische sulfiden achtereenvolgens tot sulfoxyden en sulfonen bleek de snelheid dezer volgreactionen zoodanig uiteen te loopen, dat ook deze reactie als een uitstekende bereidingswijze van beide genoemde zwavel-zuurstof-verbindingen mag worden beschouwd.

De oxydatie der aromatische aminen leidde tot nitroso- en azoxyverbindingen, waarvan laatstgenoemde niet konden zijn ontstaan door condensatie van phenylhydroxylamine en nitrosobenzol. Hieruit volgt, dat het eerste oxydatieproduct een actief tussenproduct moet zijn, bijv.



Deze zeer actieve oxyden condenseerden zich dan in azijnzure oplossing met het nog aanwezige aniline resp. met het eveneens uit het tussenproduct gevormde nitrosobenzol.

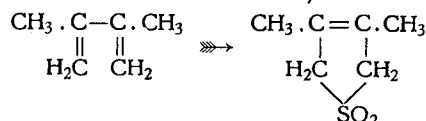
Ten slotte deelde spreker nog iets mede over het verloop van de oxydatie der phenolen tot muconzuren en chinonen, waarbij de primaire oxyden direct verder geoxydeerd worden.

Bij de discussie maakten Prof. Coops en Prof. Olivier een opmerking over enkele configuratiebepalingen, terwijl den spreker talrijke vragen werden gesteld over de beteekenis dezer oxydaties als bereidingswijze van verschillende stoffen.

Vervolgens sprak Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade over: „Dicarbonzuren als tussenproducten bij de afbraak van vetten in het organisme”. Voor den inhoud van deze mededeeling moge verwezen worden naar een binnenkort verschijnende publicatie in Biochem. J. Na een op deze voordracht volgende levendige discussie werd de vergadering een kwartier onderbroken, ten einde den aanwezigen gelegenheid te geven in de hal van het laboratorium thee te drinken.

Na de pauze deed Prof. Dr. H. J. Backer, mede namens den heer J. Strating, een mededeeling over: „Cyclische sulfonen en selenonen”.

Bij de bestudeering der reactie van 2, 3-dimethylbutadien met zuur ammoniumsulfiet werd niet het verwachte sulfozuur verkregen, maar een goed krystalliseerend neutraal sulfon ²⁾:



De reactie bleek dus te bestaan in de additie van zwaveldioxyde. Het gevormde cyclische sulfon werd reeds geruimen tijd geleden in de octrooi-literatuur genoemd ³⁾. Dezelfde reactie is voor isopreen in de laatste jaren uitvoerig onderzocht door Eigenberger ⁴⁾. Deze additie van zwaveldioxyde aan geconjugeerde dubbele bindingen is niet alleen als reactie belangrijk, maar ook met het oog op de volgens deze methode te verkrijgen reactie-producten.

De dubbele binding van het sulfon heeft normaal additievermogen. Met broom wordt een dibromide gevormd, dat door koken met water wordt verzeepd. Het gevormde pinacon kan als diacetaat worden gekenmerkt. Permanganaat geeft een isomeer pinacon (cis-configuratie), waaruit ook een isomeer diacetaat wordt verkregen. Met kali gekookt, verliest het dibromide twee moleculen broomwaterstof onder vorming van een thiopheensulfon; dit heeft, in afwijking van thiopheen, additievermogen, hoewel het slechts twee broomatoemen opneemt.

De poging om chloor, opgelost in azijnzuur, te addeeren aan het sulfon, leidde tot een merkwaardig resultaat; er wordt acetylhypochloriet opgenomen onder vorming van een chlooracetoxyderivaat. Met broom in azijnzuur kan, voor een deel, een analoge reactie worden verwezenlijkt; het aldus verkregen product verliest gemakkelijk broomwaterstof. Het normale additieproduct met chloor wordt door kokend water niet verzeepd.

Vervanging der methylgroepen van dimethylbutadien en isopreen door andere substituenten brengt geen verandering in het verloop der additie van zwaveldioxyde Zoo werden van de mono- en diphenyl-, mono- en ditertiairbutylbutadienen eveneens sulfonen verkregen. Substituenten op de plaatsen 1 en 4 van het butadien verhinderen de reactie niet, in tegenstelling met de gegevens der literatuur. 1. 2. 3. 4-Tetramethyl- en 2. 3-dimethyl-1.4-diaethylbutadien geven beide een sulfon.

Chloorzwavel geeft eveneens een additieproduct

²⁾ Backer en Bottema, Rec. trav. chim. 51, 294 (1932).

³⁾ Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 236.386 (1911); Staudinger, D. R. P. 506.839 (1930).

⁴⁾ Eigenberger, J. prakt. Chem. [2] 127, 307 (1930); 129, 312; 131, 289 (1931).

met butadieenen. Hier ontstaat een thioaether, want het product reageert niet met kokende kali. Het addeert sublumaat en laat zich, met behoud van het chloor, tot een sulfon oxydeeren.

Op grond van sterische overwegingen werd vermoed, dat voor de additie aan butadieenen seleendioxyde zich nog beter zou leenen dan zwaveldioxyde. Inderdaad gelukt deze reactie buitengewoon gemakkelijk. De verkregen *cyclische selenonen*, waarvan nog geen voorbeeld bekend was, kristalliseeren uitstekend. Ze zijn echter weinig bestendig. Met de mededeeling, dat het onderzoek in verschillende richtingen zal worden voortgezet, besloot spreker zijn voordracht.

Nadat Prof. Backer verschillende hem gestelde vragen had beantwoord, kreeg tenslotte Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman het woord voor zijn mededeeling over: „*Nieuwe mogelijkheden bij experimenteel organisch onderzoek*”.

Spreker houdt eenige algemeene beschouwingen betreffende de uitvoering van destillaties, waarbij hij er den nadruk op legt, dat de thans gebruikte toestellen voor deze en andere bewerkingen, uitgevoerd in de chemische industrie, dikwijls op foutieve en verouderde principes berusten. Op grond van verbeterde principes zijn in het laboratorium voor chemische technologie te Delft methoden en toestellen uitgewerkt voor het uitvoeren van destillaties bij het vacuum van het kathodelicht met inwendige condensatie⁵⁾.

Gedemonstreerd wordt de destillatie van standolie, uitgevoerd in samenwerking met Ir. D. Oosterhof⁶⁾, en het afdestilleeren van het bestanddeel der sesamolie, dat de drager is van de Baudouin-reactie (uitgevoerd in samenwerking met Ir. C. van Vlodrop). Tenslotte wordt het resultaat gedemonstreerd van het concentreren door destillatie van vitamine A uit de levertraan, een werkwijze, die in samenwerking met Ir. J. A. van Dijk werd gevonden.

Talrijke vragen beantwoordde Prof. Waterman na zijn voordracht over apparatuur en destillatietechniek, waarna de voorzitter om kwart voor zes de vergadering sloot, met een woord van dank aan de sprekers en aan Ir. C. van Vlodrop, die Prof. Waterman bij de uitvoering der demonstraties behulpzaam was.

H. J. DEN HERTOOG Jr.,

Secretaris.

BOEKAANKONDIGINGEN.

545.7 : 536.23(022)

H. A. Daynes, *Gas Analysis by Measurement of Thermal Conductivity*. Cambridge University Press, London, 1933, 357 pp., 14 × 22 cm, geb. 16/—.

In deze uitstekende monografie wordt uitvoerig een fysische methode van gasanalyse, nl. door middel van metingen van het warmtegeleidingsvermogen, behandeld. Na een korte historische inleiding volgt de uitvoerige bespreking van de theorie dezer metingen en worden de apparaten van verschillende firma's behandeld, waarna

⁵⁾ Voordracht in de gecombineerde vergadering van de Sectie van bedrijfschemie en organische chemie op 28 Dec. 1932, Chem. Weekblad 30, 174 (1933).

⁶⁾ Rec. trav. chim. 52, 895 (1933).

allerlei constructiedetails, calibreeringsmethoden, hulpapparaten, in één woord de heele meettechniek aan de orde komen. Men bespeurt telkens, dat hier een volkomen deskundige aan het woord is, die het geheele terrein volkomen beheerscht, waardoor allerlei gegevens, welke men elders tevergeefs zoekt, hier vermeld zijn.

Dan volgen de toepassingen, nl. op rookgassen en allerlei technische gassen en ten slotte wordt gewezen op het belang van deze methode voor zuiver researchwerk.

Druk en uitvoering van dit boek zijn uitstekend, zooals we dit trouwens van de Cambridge University Press gewend zijn. Het kan dan ook warm aanbevolen worden.

J. P. Domnisse.

* * *

661.714.2(022)

O. Kausch, *Handbuch der Azetylzellulosen; Herstellung, Eigenschaften und Verwendung der Azetylzellulosen*. J. F. Lehmann's Verlag, München 2 S. W., 274 pp., 15 × 22 cm, RM. 20.—, geb. RM. 22.—.

Dit boek bespreekt, na een algemeene inleiding (voortgezet in het eerste hoofdstuk), bereiding (tweede hoofdstuk), onderzoek (derde hoofdstuk) en toepassingen (vierde hoofdstuk) der acetylcellulose-producten. De hoofdschotel wordt hierbij door de toepassingen gevormd, waaraan meer dan 100 blz. zijn gewijd. Het laatste, vijfde hoofdstuk (enkele blz.), is gewijd aan de regeneratie van het azijnzuur, dat bij de bereiding is gebruikt. Het werk is een samenvatting der literatuur, waarbij in het bijzonder ook de octrooiliteratuur verzorgd is. Ref. heeft den indruk gekregen, dat de literatuuropgaven volledig zijn. Het boek zal voor octrooibelanghebbenden nuttig zijn.

H. I. Waterman.

* * *

576.8(022)

N. Nielsen and V. Hartelius, *Investigations of the Growth of Aspergillus Niger at Different Hydrogen Ion Concentrations with and without Growth Promotion Substance B*. Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen, 1933, 23 pp., 16 × 24 cm, Kr. 1.25.

De titel van deze publicatie dekt voldoende haar inhoud. Op voedingsbodems met verschillende pH's werd één stam van *Aspergillus niger* gekweekt met en zonder groeibevorderende stof. De droge stof van de schimmel werd dan na verschillende tijden bepaald. Een bezwaar, bij dit onderzoek ondervonden, is het niet constant blijven van den zuurgraad en het werken met slechts één *Aspergillus*-stam.

F. Kurris.

* * *

543.7 : 544(022)

Prof. Dr. Georg Vortmann †, *Qualitative chemische Analyse anorganischer Gemenge mit einfachsten Hilfsmitteln*. Verlag Chemie, Berlin-W 35, 1933, 61 pp., 16 × 23 cm, RM. 3.60.

Behalve den gang van de analyse geeft het boekje ook de voornaamste eenvoudige reacties van de anionen en kationen, vooral reacties van de vaste stof (houtschoolreacties, vlamreacties en dergelijke), meer dan gewoonlijk.

Ook in den gang van de analyse wordt meer dan gebruikelijk de droge reactie gebruikt bijv., in plaats van behandeling met zwavelwaterstof en zwavelammonium, smelten met soda en zwavel, wat in vele gevallen ongetwijfeld groote voordeelen zal hebben.

Een verder voordeel is, dat voor deze behandeling slechts 50 tot 100 mg stof nodig is en dat ingewikkelde apparatuur en minder gebruikelijke reagentia zijn vermeden. Vooral voor onderzoek van mineralen en andere lastig toegankelijke stoffen heeft het boekje zeer zeker waarde.

H. W. Deinum.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemse Chemische Kring. Vrijdag 2 Februari l.l. sprak Dr. H. J. C. Tendeloo, te Wageningen, over het onderwerp: „Een en ander omtrent de bepaling van calciumionen-concentraties”.

In de natuur vervullen calciumionen een belangrijke rol, evenals de waterstofionen. De concentratie van deze laatste kan men langs electrischen weg gemakkelijk bepalen en verscheidene methoden zijn uitgewerkt om vlug en nauwkeurig de zg. pH van oplossingen te bepalen. Voor de calciumionen is de zaak niet zoo eenvoudig; wel lukt het om in een oplossing, die een calciumzout bevat, de ionenconcentratie te bepalen. Hiervoor maakt men bij voorkeur gebruik van een elektrode van de derde soort; de keuze van deze elektroden is echter beperkt en bovendien zijn zij slechts in bepaalde oplossingen bruikbaar. De vraag doet zich nu voor, of er geen mogelijkheid is de bepaling van calciumionenconcentraties zoo uit te voeren, dat zij eenvoudig verloopt en in oplossing met andere ionen toch nauwkeurige aanwijzing geeft. Het lijkt alsof deze mogelijkheid bestaat, wanneer men gebruik maakt van elektroden, die als adsorptie-elektroden zouden kunnen worden aangeduid. In het moderne onderzoek vindt men aanwijzingen in deze richting; wanneer men de electromotorische kracht meet van een half element, waarin de electrolyt andere ionen bevat dan de elektrode, dan vindt men zekere regelmatigheden, waardoor toch een verband tusschen electromotorische kracht en concentratie der electrolyt-ionen blijkt te bestaan. Dit onderzoek staat nog aan het begin; er zijn aanwijzingen, dat het onderzoek in deze richting tot het gestelde doel voeren kan. Dan zou echter niet alleen voor het calcium, doch voor andere ionen, waarvan de concentratie te bepalen is, de oplossing van het vraagstuk in beginsel gegeven zijn. Het onderzoek naar de ionenevenwichten in de biologische wetenschappen zal hierdoor zeer bevorderd worden.

Nadat de spreker nog eenige vragen had beantwoord, dankte de voorzitter Dr. Tendeloo voor zijn voordracht, waarmede hij de aandacht heeft gevestigd op een belangrijk onderdeel der chemie.

* * *

Delftsche Chemische Kring. In de vergadering van Dinsdag 30 Jan. j.l. sprak Ir. J. G. van der Sande over: „Enkele beschouwingen over de beteekenis van den osmotischen en den negatieven druk in de plantenphysiologie”.

De spreker — die zijn onderwerp in hoofdzaak fysisch behandelde — vermeldde in de eerste plaats de voornaamste feiten uit de geschiedenis der osmose; hij vond daarbij gelegenheid op te merken, dat men, als gevolg van de zoo tot iedereen sprekende, doch vaak verkeerd geïnterpreteerde theorie van van 't Hoff over den osmotischen druk, ook nu nog in de plantenphysiologische literatuur maar al te veel de vermeende analogietusschen osmotischen druk en gasdruk terugvindt.

De spr. leidde af, onder welke omstandigheden een osmotische druk optreedt en welke waarde die in verschillende gevallen zal bereiken. Daarnaast wees hij op enkele gevallen van schijnbare osmose, resp. vertraagde diffusie.

Na eene korte uiteenzetting over den bouw van de plantencel in de elementaire levensuitingen van het protoplasma, wees de spr. op de vele veranderingen, die het osmotisch actieve materiaal in de celholte kan ondergaan en op den invloed, dien verschillende factoren op de zuigkracht der plantencel kunnen uitoefenen.

Ten slotte behandelde hij een aantal levensverrichtingen der planten, waaronder het wegslingeren van sporen en zaden, het bloeden, het voedseltransport, het in stand houden van den turgor, en besprak de vraag in hoeverre de osm. druk in die gevallen eene logische en duidelijke verklaring dezer verschijnselen geeft.

Bij de behandeling van den negatieven druk wijdde Ir. van der Sande in het bijzonder aandacht aan de isotherm van van der Waals. Voorts besprak hij de proeven van Berthelot, later uitgebreid door Eva Ramstedt, van Donny, Worthington, Askenasy, Ursprung e.a. en herinnerde in dit verband aan de interessante studie van Gerner over de vorming van dampbellen in oplossingen, die oververzadigd aan gas zijn.

De spr. behandelde vervolgens kritisch de proeven van Renner en Ursprung in zake het opengaan van sporendoosjes bij sommige varens en eindigde met een beschouwing over de beteekenis van de cohesie-theorie voor de verklaring van de sapstijging in boomen, er op wijzende, dat de mogelijkheid bestaat, dat het beeld van de krachten, die bij de sapstijging werkzaam zijn, als gevolg van de onderzoekingen van Prof. Schreinemakers over osmose, in de toekomst belangrijk gewijzigd wordt.

* * *

Haarlemsche Chemische Kring. Bijeenkomst op Woensdag 14 Februari a.s., te acht uur nam., in het gebouw der 2de H. B. S. met 5-jarigen cursus aan het Santpoortplein (ingang Hedastraat). Sprekers: Ir. P. van Delden, over „Het Hoogovenbedrijf en de Cementfabriek te IJmuiden” en Ir. M. Voogd, over „Het Stikstofbindingsbedrijf van de Mekog”. Beide inleidingen worden met lichtbeelden verduidelijkt. Introductie gaarne toegestaan.

* * *

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 12 Februari 1934, des avonds te 8¹/₄ uur, in het gebouw der H. B. S. aan den 's-Gravendijkwal. Spreker: de heer A. J. de Jong, Schiedam, technisch adviseur der Unilever N.V., over „Practijk en theorie van het zeepzieden”.

PERSONALIA, ENZ.

Prof. F. Kögl te Utrecht, die was aangezocht zich beschikbaar te stellen voor den leerstoel der organische chemie aan de Technische Hoogeschool te Charlottenburg-Berlin, welke door het overlijden van Prof. Pschorr was vakant geworden, heeft die uitnoodiging niet aangenomen.

* * *

Toegelaten als privaatsdocent in de anorganische en physische chemie aan de Geneeskundige Hoogeschool te Batavia Ir. Dr. J. P. Spruyt.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Phytochemisch onderzoek van het levende kruid van *Hyoscyamus muticus* L.”, de heer T. Potjewijd, apotheker, geboren te Amsterdam.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie mejuffrouw W. J. de Jong en de heer W. B. ten Harmsen van der Beek, voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, de heer A. Sarluy (cum laude).

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heer J. F. Lingmont.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer W. Gaade en voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heeren G. Beudeker en J. H. J. Boerrigter.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw H. de Vries en de heer H. K. F. ten Horn.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het candidaatsexamen voor scheikundig ingenieur de dames J. H. Everts, A. G. Geering, J. H. de Kruijff, J. W. van Lessen, C. G. H. Max en J. C. de Quant en de heeren A. L. Backer, G. H. Berenschot, H. Bouman, H. Broese van Groenou, G. Claus, P. J. G. Colthoff, D. H. Douwes, M. Dulfer, A. J. Ensink, A. J. de Kok, J. J. de Lange, J. G. M. C. H. van Luijk, J. P. Makkink, W. H. G. Moen, J. Post, P. B. Rottier, G. B. Smit en L. F. de Wit.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN
(aanvragen te richten tot de redactie).

- J. F. Hoffmann, Das Getreidekorn, seine Behandlung, Trocknung und Bewertung in der Praxis, nebst Darstellung von Speicherbauten und deren Zubehör 2. neubearb. Aufl., von K. Mohs., 2. Band: Die Getreidespeicher. Berlin, Paul Parey, 1943, 394, pp., 462 fig., geb. RM. 27.—.
- Berichten v. d. afd. Handelsmuseum v. d. Kon. Vereeniging Koloniaal Instituut, no. 82: Surinaamsche tomaten in Nederland, door W. Spoon, 14 pp., f 0.40; no. 83: Het insecticide rotenon in de Nederlandsche praktijk, eerste proefjaar, door Ir. W. Spoon, 17 pp., f 0.40. Amsterdam, 1933.
- R. Lieber, Qualitative chemische Analyse nach dem Schwefelnatriumgang (unter Mitarbeit von G. Vortmann †). Wien, Leipzig, Emil Haim, 1933, 184 pp., RM. 7.50, geb. RM. 9.—.

- Compt. rend. Lab. Carlsberg, Vol. 19, no. 17: A method for determining the velocity of sedimentation of yeast (Agglutination tendency); no. 19: The determination of pepsin and rennin activity in gastric juice; no. 20: Studies on enzymatic histochemistry. VI. A micro-method for the estimation of ammonia. Copenhagen, 1933, resp. 11, 25 en 9 pp., Kr. 0.60, 1.30 en 0.50.
- O. Hassel. Kristallchemie. Dresden, Th. Steinkopff, 1934, 114 pp., RM. 9.—, geb. RM. 10.—.
- P. Wenger et G. Gutzeit, Manuel de chimie analytique qualitative minérale. Genève, Georg & Cie., 1933, 496 pp., frs. 16.—.
- G. J. van Meurs, Beginselen der scheikunde, 1e deel: Algemeene en anorganische scheikunde, 6e druk, herz. met medewerking van H. Ph. Baudet, Rotterdam, Nijgh & van Ditmar, 1934, 326 pp., f 3.25, geb. f 3.75.
- W. Merkel, Die Fliesseigenschaften von Abwasserschläm. München, R. Oldenbourg, 1934, 28 pp., 29 fig., RM. 4.50.
- K. Becker, Hochschmelzende Hartstoffe und ihre technische Anwendung (metallisch leitende Carbide, Nitride und Boride und ihre Legierungen). Berlin, Verlag Chemie, 1933, 227 pp., 94 fig., geb. RM. 21.—.
- Report of the water pollution research board for the year ended 30th June, 1933; with the report of the director of water pollution research. London, H. M. Stationery Office, 1934, 50 pp., 1/—.
- E. A. Moelwyn-Hughes, The kinetics of reactions in solution. London, Oxford Univ. Press, H. Milford, 1933, 313 pp., geb. 15/.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Advertenties. Menige advertentie, die behoorde voor te komen in het Chem. Weekblad, treft men wel elders aan. Men wordt, in het belang van de Nederl. Chem. Vereeniging en haar leden, dringend verzocht, zulke advertenties uit te knippen en in te zenden.

Aangeboden betrekkingen, werk, enz.

Werklooze chemici, die een overzicht willen schrijven in zake een of ander belangrijk vraagstuk op het gebied der chemie of die een voordracht wenschen te houden in een chemischen kring, gelieven zich te wenden tot den hoofdredacteur.

* * *

Men zoekt een werklozen chemicus, die een kostprijberekening kan maken voor de fabricatie van carbolineum en wegenteer uit koolteer en eventueel de fabricatie kan leiden. Brieven onder motto *teer* te zenden aan de Chem. Arbeidsbeurs, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18, met ingesloten porto voor doorzending.

Gevraagde betrekkingen. *)

(plaatsing gratis voor leden).

No. 17. Researchwerk gevraagd door Dr. in de scheikunde met ervaring op dit gebied. Goed ingericht chem. lab. (spec. organ.) beschikbaar. Ook literatuurrecherches en wetensch. vertaalwerk.

No. 33. Dr. in de scheikunde, physico-chemicus, ook analytisch- en anorganisch-chemisch goed onderlegd, bekend met bacteriologisch werk, zoekt werkkring, ook buitenslands.

No. 78. Dr. in de scheikunde, 30 jaar, met laboratoriumpraktijk organ., analyt., fysische en kolloïdchemie, spec. belangstelling voor lak-, vernis- en verfchemie, zoekt werkkring, ook buitenslands.

No. 84. Chem. drs., 28 jaar, organicus en bacterioloog, laboratoriumpraktijk levensmiddelenonderzoek en chem.-pharm. industrie, zoekt betrekking.

No. 90. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, zoekt betrekking.

No. 94. Dr. in de scheikunde te Amsterdam is bereid lessen te geven in schei- en natuurkunde bij het gymnasium en middelbaar onderwijs en met studenten te repeteeren: anorgan., organ., fysische en physiol. chemie.

No. 105. Dr. in de scheikunde, 31 jaar, gehuwd, laboratoriumpraktijk organische chemie en levensmiddelenleer, ervaren in practische en theor. fotografie, fabriekspraktijk in conserven-industrie, commercieel onderlegd, zoekt werkkring.

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

No. 122. Scheik. ing., diploma Januari 1933, bekend met silicaatchemie en brandstofchemie, enkele maanden kantoorpraktijk, zoekt betrekking.

No. 127. Dr. Ir., diploma Delft, 37 jaar, gehuwd, laboratorium- en fabriekspraktijk analytische chemie, zetmeel, keramiek, warmte-techniek, leider van bedrijfs- en research-laboratorium, wenscht anderen werkkring in leidende positie.

No. 137. Chemicus, alg. ontw., talenkennis, middelb. acte schei- en natuurkunde, veeljarige lab.- en bedrijfspraktijk in levensm., verfstoffen, oliën, papier, drukinkt, enz., zoekt werkkring als analytik, leeraar, literatuuronderzoeker, fabrieksleider.

No. 138. Scheik. ing., 24 jaar, met binnen- en buitenlandsche praktijk en handelservaring, wil chem.-techn. ingenieursbureau vestigen. Zoekt adviezen, laboratorium- en literatuuronderzoek, alsmede vertegenwoordiging op chem. en chem.-techn. gebied.

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. Financiële 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.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming aangeboden:

Diverse apparaten voor cementonderzoek.
Ostwald-Luther, Physico-chemische Messungen.
Verslagen Kon. Akad. v. Wetenschappen Mei 1920 (deel 29 I) tot Dec. 1928 (deel 37 II).

Chem. Weekblad 1929, 1930 en 1931.

Tables Annuelles, deel III (1912).

Chem. Jaarb. 1920, II en 1927, I.

A. A. Noyes, Electrical Conductivity of Aqueous Solutions, 1907, 352 blz.

J. G. Bijl, Het grondwater in Rijnland 1930, 60 blz.

J. A. Barth, Geschichte des Verlags 1780—1930; Verlagsverzeichnis 1880—1930.

C. van Rossem, De beteekenis van natuurwetenschappelijk onderzoek, 1931.

Dissertaties van F. A. Menalda, J. L. Snoek, W. Elenbaas, A. van Wijk, D. Burger, W. C. van Geel, C. E. Bleeker, A. E. Korvezee, H. H. Schreinemachers, H. A. C. Denier van der Gon, A. A. M. Witte, G. M. Dreosti, C. Groeneveld, J. G. Kerkhof, J. F. H. Custers, C. W. van Hoogstraten, M. H. Werther, J. Smittenberg, H. de Graaf, M. P. J. M. Jansen, T. Bouma, P. H. J. Hoenen, M. I. M. van Everdingen, F. van der Goot, H. S. van Klooster, B. J. Karsten, J. Olie, W. J. van Heteren, H. B. Holsboer, G. Bredig, H. J. van Opstall, N. H. J. M. Voogd, M. G. ter Horst (deze dissertaties zijn afzonderlijk verkrijgbaar).

Overdrukjes van Stortenbeker, van Deventer e a. 1891—1913.

F. M. Jaeger, Cornelis Drebbel en zijn tijdgenooten, 1922.

" , Joachim Becher en zijne relaties met de Nederlanden, 1919.

" , Ueber die Temperaturabhängigkeit der molekul. freien Oberflächenenergie von Flüss. (—80° bis +1640°), 1917.

" , Elementen en atomen; eens en thans, 1918.

" , David v. Goirle als atomist enz., 1918.

La Cour & Appel, Die Physik auf Grund ihrer geschichtl. Entwicklung, I, II, 1905.

Ter overneming gevraagd:

Dissertatie van A. H. W. Aten, 1904.

Colorimeter volgens Duboscq.

Spectroscop.

Barometer volgens Fortin.

Lunge-Berl, Taschenbuch der anorgan.-chem. Grossindustrie (deel met de tabellen).

Het aangeboden en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.