

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. A. Bloemen, Dr. G. de Bruin, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
en Dr. J. W. Terwen.

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. — Sectie voor Bedrijfschemie. — Sectie voor kolloïdchemie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Volontairsplaatsen door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds. — Gevraagde betrekkingen. — Ir. P. M. Heertjes, Onoplosbare kleurstoffen. — Dr. W. P. M. Matla, Zetmeelnitraten (z.g. nitrozetmeel). — Dr. Ir. A. P. H. Weber, Over het uiteenvallen van filtreerpapier door een oplossing van calciumnitraat. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van Zaterdag 21 December 1935 onder 68-70 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden.

Candidaat-leden:

- 99: Roger (Dr. Robert), Dundee (Scotland), 243 Strathmartine Road, lecturer in chemistry; voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.
- 100: Wilde (Mej. E. Neijtzell de), chem. cand., Leiden, Rijn en Schiekade 19; voorgesteld door Dr. W. P. Jorissen en Dr. J. P. Werre, beiden te Leiden.
- 101: Daniëls (Dipl. Ing. A. J.), Maastricht, Kleine Staat 13; voorgesteld door Ir. J. E. Heesterman en Dipl. Ing. J. J. Th. van Eijs, beiden te Maastricht.
- 102: Weyden (P. W. M. v. d.), chem. cand., Wassenaar, Papegaaienlaan 13; voorgesteld door Drs. L. J. Klinkenberg, den Haag en Dr. W. B. van Horssen te Leiden.
- 103: Schooneveldt-van der Kloes (Mevr. Ir. Cl. J.), Amsterdam-Z., Waalstraat 126; voorgesteld door Mej. Ir. C. Ris en Dr. W. Kauffmann, beiden te Amsterdam.
- 104: Royen (Prof. L. A. van), Wassenaar, van Calcarlaan 44, Oud-Hoogleeraar a.d. T.H., Oud-Minister van Oorlog, Voorzitter en
- 105: Cool (Ir. Wouter), den Haag, Laan Copes van Cattenburch 85, Oud-Voorzitter v. h. Comité van Bestuur der Ned.-Ind. Spoorweg Mij, *Algemeen Secretaris v. h. Kon. Instituut van Ingenieurs*, beiden als geassocieerde leden voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 30: Brilles (Dr. Ing. G.), Amsterdam-C., P. C. Hooftstraat 183.
- " 35: Deijs (Dr. W. B.), Buitenzorg, Java (N. O.-I.), Idenburgweg 2.
- " 36: Dijk (Dr. J. A. van), Middelstum, Venhornstreek.
- " 45: Hoeven (Ir. B. J. C. van der), Pittsburgh, Pa. (U. S. A.), South Hills, 90 Woodhaven Drive.
- " 47: Houwink (Dr. Ir. R.), Eindhoven, Uiverlaan 7.
- " 56: Lieth (Ir. G. W. P.), Deventer, Zwolscheweg 129.
- " 58: Mastenbroek (G. G. A.), Amsterdam-Z., Michel Angelostraat 59.
- " 59: Meer (Drs. S. van der), Amsterdam-C., Keizersgracht 162.
- " 62: Nierstrasz (Dr. C. A.), Wageningen, Nudestraat 15.
- " 66: Prins (Ir. A.), Halte Sepandjang SS/OL, Oost-Java (N. O.-I.), s.f. Ketegan.

- Blz. 69: Rossen (Mej. Ir. M. C. A. van), Alkmaar, Lyceumstraat 59, scheik. der N.V. Ringers' Chocoladefabrieken.
- " 73: Smit (Ir. W. C.), Delft, Hugo de Grootstraat 164.
- " 83: Wildschut (Dr. Ir. A. J.), Amsterdam-Z., Nic. Maesstr. 45.

Adresveranderingen, enz. van (candidaat-)leden, wier namen nog niet in de ledenlijst zijn opgenomen.

- Blz. 57: Maal (Drs. W. v. d.), Baarn, Hoofdstraat 17, wetensch. medewerker v. d. „Nedigepha”, vertegenw. v. Nederland v. d. I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

* * *

Contributie 1936.

De aandacht wordt gevestigd op de wijziging van art. 5 van het Huishoudelijk Reglement, waardoor thans vastgelegd is, dat de jaarlijksche contributies invorderbaar zijn van 1 Januari af.

Aan gewone leden in Nederland, Ned. O. en W.-Indië, die geen reductie op de contributie genieten, aan buitengewone en aan huisgenoot-leden wordt daarom verzocht, het door ieder verschuldigde bedrag (resp. f 15.—, f 10.— en f 5.— zonder Recueil, f 21.—, f 16.— en f 11.— met Recueil) zoo spoedig mogelijk te doen overschrijven op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Dordrecht (niet op de persoonlijke postrekening van den penningmeester).

De penningmeester doet een ernstig beroep op de leden, in het belang der Vereeniging te willen medewerken aan een vlotte inning van de verschuldigde contributies.

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

Sectie voor Bedrijfschemie.

Op Vrijdagmorgen 17 April zal, tijdens de Voorjaarsvergadering der Ned. Chem. Vereeniging, een bijeenkomst van bovengenoemde Sectie te Dordrecht worden gehouden.

Hun, die tijdens deze bijeenkomst een voordracht wenschen te houden, wordt verzocht dit, onder opgave van het te behandelen onderwerp, aan het secretariaat der Sectie kenbaar te maken.

D. J. W. KREULEN,
Leede 20, Rotterdam-Z.

Sectie voor Kolloïdchemie.

Het ligt in de bedoeling om ter gelegenheid van de 78ste jaarvergadering der Ned. Chem. Ver. op 17 April des voormiddags te Dordrecht een *gecombineerde vergadering* van de Sectie voor fysieke chemie en de Sectie voor kolloïdchemie te organiseren. Door verschillende sprekers is reeds medewerking toegezegd. Wij hopen spoedig nadere details te kunnen bekendmaken.

In verband met het omvangrijke programma voor dit jaar (men denke aan het *rubbersymposium* te Delft in September a.s.) wekt ondergeteekende hierbij iederen belangstellende in de kolloïdchemie op, om lid der Sectie te worden (contributie slechts f 1.— 's jaars, te voldoen op girorekening 212571 van Dr. A. Weidinger te Amsterdam).

Dr. R. HOUWINK,
Uiverlaan 7, Eindhoven.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. **)

Met ingang van een nader te bepalen datum is te vervullen de betrekking van scheikundige-bacterioloog bij den Keuringsdienst van Waren te Goes. Wedde volgens de thans geldende regeling f 2.700.— tot f 5.400.— (15 jaarlijksche verhoogingen van f 180.—) verminderd met verplichte pensioenbijdrage. Kinder-toeslag van 3% vanaf het derde kind tot een maximum van 10% van de jaarwedde. Gezegelde sollicitatiestukken gericht aan het Gemeentebestuur van Goes worden zoo spoedig mogelijk ingewacht bij den Directeur. Persoonlijke bezoeken alleen na oproeping. Wachtgelders genieten de voorkeur.

* * *

Aan de avondschool van het Kon. Genootschap Mathesis Scientiarum Genitrix te Leiden is vacant de betrekking van directeur. Sollicitatiestukken vóór 23 Febr. 1936 in te zenden bij het secretariaat van M. S. G., Breestraat 19, Leiden. Bezoldiging volgens Rijksregeling. Spoedige indieninstreding gewenscht.

* * *

Chemicus gevraagd, in staat de vakkundige leiding op zich te nemen van een fabriek van verf en cellulose-lakken en in staat den cliënten van advies te dienen op het gebied van roestwerend verfwerk. Ook jonge krachten, die in een zoodanige fabriek werkzaam zijn, doch verdere opleiding nog noodig hebben, komen in aanmerking. Te schrijven onder letter V aan het bureau van de „Verfkroniek”, Keizersgracht 255, Amsterdam-C.

* * *

Voor een twaalf jaar bestaande fabriek op cosmetisch gebied, welke door een scheik. ing. gedreven wordt, wordt gevraagd een medewerker, die zich, met het oog op uitbreiding, financieel wil interesseeren. Brieven onder letter C aan het Redactiebureau, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18.

**VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER
COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN
CRISISFONDS.**

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds (Keizersgracht 732, Amsterdam (*spreekuur: Maandag en Donderdag van 1 tot 2 uur*)) maakt afstudeerende chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een plaats als volontair in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene laboratoria hebben zich reeds bereid verklaard een of meer volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele andere zullen dit vermoedelijk doen, wanneer de Commissie daarom ten behoeve van een werklozen chemicus zou verzoeken. *Zoo noodig kan de Commissie in de door de practicanten gemaakte onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in levensonderhoud geven.*

Het aantal practicanten bedroeg in Januari 32, van wie werkzaam in hoogeschoollaboratoria 19, in praktijklaboratoria 10, in fabrieken 3.

Op het oogenblik zijn o.a. de volgende plaatsen te vervullen:

B. Anorg.-chem. lab der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden. Directeur: Prof. Dr. A. E. van Arkel. Onderwerp: algemeene problemen der ionentheorie, speciaal niet-waterige oplossingen. Afdeling Dr. W. P. Jorissen; onderwerpen: explosieve reacties, autoxydatie, geïnduceerde oxydatie. Schriftelijke aanmelding bij Prof. van Arkel, resp. Dr. Jorissen en bij de Commissie T. & C.

E. Histologisch lab. der Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, Sarphatistraat 108, Directeur: Prof. Dr. G. C. Heringa. Onderwerp: gedrag van kleurstoffen aan weefseloppervlakken en grensvlakken. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Heringa en bij de Commissie T. & C.

F. Militaire Bedrijven (o.a. Wasscherij) te Woerden. Directie: Centrale Militaire Magazijnen, Amsterdam. Onderwerp: leertijd in het bedrijf en medewerken aan proefnemingen. Schriftelijke aanmelding bij den Kapitein J. T. Smeets, Sarphatistraat 110, Amsterdam en bij de Commissie T. & C.

H. Laboratorium voor technische botanie, Poortlandlaan 67, Delft. Onderwerp: Anisotrope zwelling. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Dr. G. van Iterson Jr., Delft en bij de Commissie T. & C.

J. Laboratorium der Nederlandsche Handels-Hoogeschool, Pieter de Hoochweg 122, Rotterdam. Medisch-chemisch onder-

werp, verband houdende met de vetstofwisseling. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Dr. P. E. Verkade en bij de Comm. T. & C.

K. Scheikundig laboratorium der Koninklijke Militaire Academie, Singelstraat 10, Breda. Onderwerp in overleg te kiezen, betrekking hebbende op: explosieve stoffen, metaalligages, smeermiddelen, water, morfels, verfstoffen. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Ir. W. Th. Clous en bij de Commissie T. & C.

L. Laboratorium voor org. scheikunde der technische Hoogeschool, Westvest 9, Delft. Directeur: Prof. Dr. Ir. J. Böeseken. Onderwerp: in overleg met den practisant te kiezen op het gebied der organische scheikunde. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Böeseken en bij de Commissie T. & C.

M. Proefstation voor de klei-industrie, Lange Tiendeweg 79, Gouda. Directeur: Dr. K. Zimmerman. Onderwerp: Voortzetting van de onderzoekingen betreffende de plasticiteit van klei en den invloed van vermageringsmiddelen op kleimassa's. Schriftelijke aanmelding bij Ir. H. W. Mauser, Julianalaan 20, Delft, en bij Dr. K. Zimmerman.

P. Lab. voor de medisch-veterin. chemie, Univ. Utrecht (Biltstraat 172). Directeur: Prof. Dr. B. Sjollema. Onderwerp: micro-analytische methoden in verband met biochemische onderzoekingen, keuze na overleg. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Sjollema en bij de Commissie T. & C.

Q. Scheikundig laboratorium der Vrije Universiteit, de Lairesestraat 174, Amsterdam. Leider: Prof. Dr. Ir. J. Coops. Onderwerp: organisch-preparatief werk. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Coops en bij de Commissie T. & C.

R. Laboratorium voor technische hygiëne en assainering van den Dienst der Volkszondheid in Ned.-Indië, Technische Hoogeschool te Bandoeng. Directeur: Prof. Dr. Ing. C. P. Mom. Onderwerpen: microbiologie van het biologisch zandfilter, anaërobe processen van afvalwaterzuivering, fysisch luchtonderzoek. Tegemoetkoming in levensonderhoud kan gegeven worden. Schriftelijke aanmelding bij de Commissie T. & C.

S. Nederlandsch Visscherij-Proefstation, Maliebaan 103, Utrecht. Directeur: Dr. J. Olie. Onderwerp: Voortzetting van de onderzoekingen omtrent het prepareren van vischnetten. Schriftelijke aanmelding bij Dr. Olie en bij de Commissie T. & C.

T. Lab. voor algemeene en anorg. scheikunde der Universiteit, Nieuwe Prinsengracht 126, Amsterdam. Directeur: Prof. Dr. A. Smits. Onderwerp: Fysisch-chemisch onderzoek van kalomel. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Smits en bij de Commissie T. & C.

U. Ned. Vereniging tegen Water-, Bodem- en Luchtverontreiniging, Valkeniersstraat 2, Amsterdam, Voorzitter: Prof. Dr. J. J. van Loghem. Onderwerp: Werkzaamheden bij een onderzoek naar de waterverontreiniging in Noord-Holland. Leidster: Mevr. Dr. N. Wibaut—Isebre Moens. Schriftelijke aanmelding en alle inlichtingen bij Mevr. Wibaut, Harmoniehof 68, Amsterdam en bij de Commissie T. & C.

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 294. Dr. in de scheikunde, organicus en bacterioloog, ervaren analytisch met veel laboratoriumpraktijk, research, ass. Univ. Utrecht, met 5 j. onderwijservaring, zoekt passende betrekking.

No. 333. Vrouwel. scheik. met buitenlandsche ervaring, zoekt plaatsing bij chemisch bedrijf voor research en (of) bedrijfsanalyses; practijk: div. fabriekslaboratoria (levensmiddelen, reukstoffen, gasonderzoek). Goede talenkennis.

No. 338. Dr. in de scheikunde, 32 jaar, goed theoretisch onderlegd, zeven jaar practijk o.a. research en fabriek (kunstmeststoffen, petroleumproducten, kunstharsen), goede talenkennis, zoekt werkkring.

No. 349. Drs. i. d. scheikunde, kristallografisch onderlegd, goed bekend met het uitvoeren van een kristalstructuuronderzoek met Röntgenstralen, met practische ervaring op analytisch gebied (o.m. metaalanalyse en colorimetrie) zoekt betrekking.

No. 354. Scheik. ing., diploma 1934, met ervaring op het gebied van zetmeel en kolloïdchemie, zoekt passende betrekking.

No. 361. Scheik. ing., 35 jaar, 5-jarige veelzijdige ervaring, o.a. als chef van het contrôle-lab., technoloog petrol. fabr., paraffine- en smeeroliefabr., kraakinstallatie, in het bezit van boekhouddiploma, economisch geschoold, zoekt werkkring.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, Keizersgracht 732, Amsterdam (met ingesloten porto voor doorzending).

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

ONOPLOSBARE KLEURSTOFFEN ¹⁾

door

P. M. HEERTJES.

Gezien de in het begin der twintigste eeuw opgekomen echtheidsbeweging in de textielindustrie, die ondanks de ongunstige tijdsperiode nog steeds, zij het in langzamer tempo, doorwerkt, zal het U geen verwondering wekken, dat ik als onderwerp voor deze openbare les „Onoplosbare kleurstoffen” heb gekozen. Want niet alleen waren het enkele kuipkleurstoffen, die den stoot gaven tot genoemde echtheidsbeweging, meer nog telt men onder de onoplosbare kleurstoffen verreweg het grootste deel der kleurstoffen, die een zoo groot mogelijke echtheid bezitten, d.w.z. een zoo groot mogelijke resistentie tegen invloeden als licht, wasschen, transpireeren e.a., welke eigenschappen, zooals U duidelijk is, van fundamenteel belang zijn voor de waarde van een geverfde vezel.

Dit beteekent niet, dat de oplosbare kleurstoffen waardeloos zijn geworden. Integendeel, men vindt ook in deze groep kleurstoffen, die in bepaalde opzichten zeer goed zijn; maar kleurstoffen met een, over de geheele linie goede echtheid, treft men echter procentsgewijze hier veel minder aan. Hierom, en mede o.a. ook om de interessante verfwijze, is de eerstgenoemde groep gekozen.

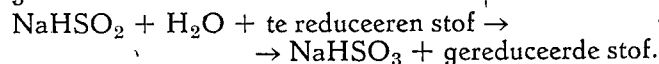
Naar de wijze waarop de kleurstoffen op het te kleuren voorwerp gebracht worden, kan men de onoplosbare kleurstoffen verdeelen in: 1. kuipkleurstoffen, 2. zwavelkleurstoffen, 3. ontwikkelkleurstoffen en 4. pigmenten.

De laatste groep, die der pigmenten, welke o.a. gebruikt wordt in olieverven en kleurpotlooden, wil ik buiten beschouwing laten.

De eerste drie groepen omvatten samen alle onoplosbare kleurstoffen, zooals die gebruikt worden voor het verven van zeer verschillende vezelmateriaal als wol, katoen, zijde, de kunstzijden, linnen e.a. Het contact vezel—kleurstof wordt altijd in waterig milieu tot stand gebracht. De wijze waarop men er in slaagt, de onoplosbare kleurstof op en in de vezel te brengen, zal bij iedere groep apart besproken worden.

Kuipkleurstoffen. Onder den naam kuipkleurstoffen vat men samen de in water onoplosbare kleurstoffen, gekenmerkt door de minstens tweemaal voorkomende cyclisch gebonden >C=O -groep. Ze gaan bij alkalische reductie over in als metaalzout oplosbare leukoverbindingen. De gevormde leukoverbinding moet door de luchtzuurstof weer terug te oxydeeren zijn tot de oorspronkelijke kleurstof, en, dit is een belangrijke eisch, affiniteit hebben tot de vezel. Er zijn heel veel verbindingen met tweemaal cyclisch gebonden >C=O -groepen bekend, die wel aan de eerste drie eischen voldoen, echter niet aan de laatstgenoemde, waardoor de beschouwde individuen dan ook geen kuipkleurstoffen zijn.

Als reductiemiddel gebruikt men tegenwoordig bijna uitsluitend het $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Dit valt met water uiteen in $\text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_2$. De laatste verbinding, het natriumsulfoxylaat is het werkzame bestanddeel. Dit geeft met een te reduceeren stof de volgende reactie:



Het $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ heet hydrosulfiet of blankiet. De kleurstoffabrieken brengen het natriumsulfoxylaat in gestabileerden vorm, als formaldehyde- of acetaldehyde-additieproducten in den handel.

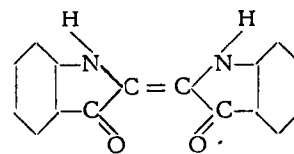
Het reduceeren (*verkuipen*) vindt plaats in alkalisch (NaOH) of ammoniakaal milieu. In het eerste geval kan geverfd worden op plantaardige vezels, in het tweede geval ook op dierlijke vezels. Bij de reductie gaat de >C=O -groep over in de >C-OH -

groep, die de verbinding als >C-OMe oplosbaar maakt. Na het verkuipen brengt men, na eventueel verdunnen van de *stamkuip* tot de *verfkuip*, de te verven materie in het bad. De met de leukoverbinding geverfde vezel wordt daarna gespoeld en in de lucht gehangen, waardoor de onoplosbare kleurstof in de vezel ontstaat. Na het verven volgt dan een behandeling met een zeepoplossing, die de aan de buitenkant zittende kleurstof verwijderd, en de gewenschte echtheid en in enkele gevallen de gewenschte tint aan het materiaal geeft. Dit geldt voor alle onoplosbare kleurstoffen.

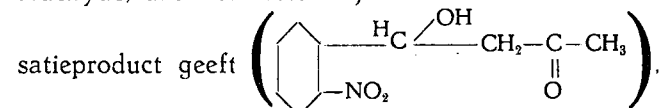
Naar het chemisme kan men de kuipkleurstoffen verdeelen in: de *indigoïde* kuipkleurstoffen, de *anthra-ceen*-kuipkleurstoffen en de *zwavel*-kuipkleurstoffen.

Van de eerste groep zou ik U allereerst willen noemen de overbekende *indigo*, de koning der kleurstoffen, die zijn naam aan deze groep gaf. Indigo is één van de oudste kleurstoffen. Men vindt ze in de groene stengels en bladeren van verschillende planten in den vorm van een kleurloos glucoside, het indicaan. Ze kan door gisting als oplosbare gele verbinding hieruit vrijgemaakt worden, waarna door luctoxydatie de indigo onoplosbaar neerslaat. Tegenwoordig is er slechts een zeer kleine hoeveelheid van dit natuurlijke indigo in den handel en wordt bijna alle indigo kunstmatig gewonnen.

Het is von Baeyer geweest, die de formule na jarenlang werken vaststelde als



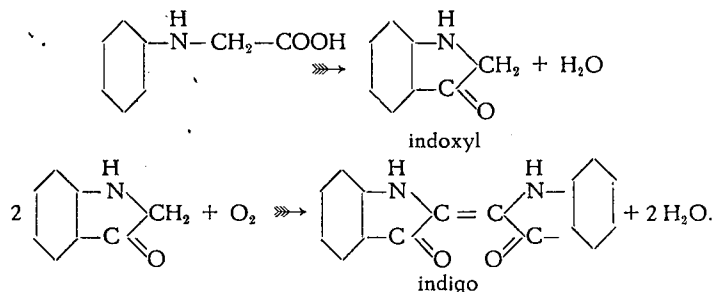
Ook gelukte het hem verschillende wetenschappelijke syntheses te vinden, b.v. die uit o-nitrobenzaldehyde, dat met aceton bij verwarmen een condensatieproduct geeft



waaruit zeer gemakkelijk, door verwarmen met een soda-oplossing, indigo ontstaat. Het was, ondanks zijn schitterend werk, voor hem niet weggelegd een technische bereiding te vinden, omdat zijn uitgangproducten te kostbaar waren. Het begin van de technische synthese legde Karl Heumann in 1890,

¹⁾ Openbare les gehouden te Delft, 31 Januari 1936.

door uit te gaan van de phenylglycocol (phenylglycine). Smelt men dit phenylglycine (gemaakt uit aniline) met natronloog dan ontstaat het indoxyl, dat door inblazen van lucht gemakkelijk in indigo overgaat.



Deze synthese gaf echter geen hoog rendement, zoodat de prijs van de aldus gefabriceerde indigo tegenover het natuurproduct nog te hoog was. Toen men vond, dat toevoeging van natriumamide en daardoor smelten bij een veel lagere temperatuur (180—210°) zeer goede rendementen gaf, werd de synthese technisch mogelijk. Er waren intusschen verscheidene technische syntheses bijgekomen (Sandmeyer, uit thio-karbanilide; 2de Heumann, synthese uit anthranilzuur); op het oogenblik is de door mij geschetste echter de eenige, die zich heeft weten staande te houden.

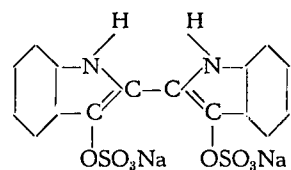
Men zou geneigd zijn te denken, dat de synthetische indigo, die vrij was van de storende bijproducten van de kunstmatige indigo, de markt stormenderhand zou veroveren. Niets was minder waar, omdat in dit geval buiten den waard, d.w.z. buiten den klant, was gerekend. Deze stond in het begin zeer wantrouwend tegenover het nieuwe product en betitelde de fabricatie als „tooverij”. Eerst later, toen men enkele onvolkomenheden (als de te grove korrel e.d.) van de indigo had weten te verbeteren, kwam ze er meer en meer in, zóó zelfs, dat ze nu een van de vijf producten der kleurstofindustrie is geworden, welke in de grootste hoeveelheden vervaardigd worden. Er zijn echter tekenen, die er op wijzen, dat de indigo-productie weer aan het afnemen is, zoodat ook deze kleurstof, die men wel tot de zeer goede mag rekenen, zich, zooals Kränzlein het uitdrukt, niet kan onttrekken aan de ijzeren wetten der veroudering. Voor een deel zijn hier ongetwijfeld enkele minder goede eigenschappen, als slechte wrijfchtheid, schuld aan. Het verhaal gaat, dat de Geldersche boerin blauw goed alleen accepteert, als het bij wrijven afgeeft. Dit pleit overigens voor de andere indigo-eigenschappen.

Indigo gaat bij reductie over in een kleurloze stof, het indigowit²⁾. Dit indigowit heeft als natriumzout affiniteit tot den vezel. Deze affiniteit is niet zoo bijzonder groot. Men moet dan ook, om met indigo donkere tinten te kunnen verven, eenige malen het verven met de leukoverbinding, telkens na een voorafgaande oxydatie, herhalen. Men noemt dit „verven in meer trekken”.

Ter vereenvoudiging van het verfprocédé heeft men langen tijd getracht leukoindigo in gestabiliseerden vorm in den handel te brengen. Dit gelukte Bader

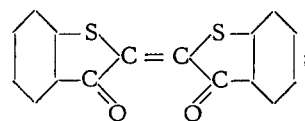
²⁾ Vandaar de naam leukoverbinding = kleurloze verbinding. Deze naam is overgegaan op alle gereduceerde kuip- en zwavelkleurstoffen, al zijn ze bijna geen van allen kleurloos, integendeel.

en Sunder, die leukoindigo in het natriumzout van een zwavelzure ester omzetten. Het handelsproduct heet indigosol O en heeft tot formule:



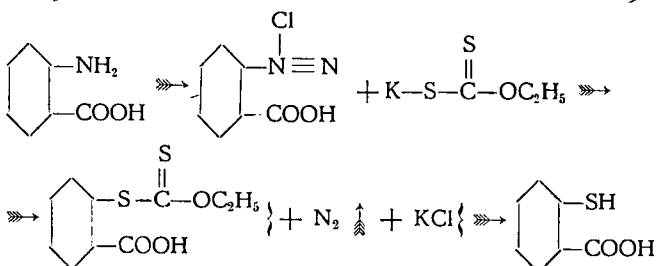
Deze kleurloze verbinding kan op wol als zure kleurstof geleverd worden. Na het verven behandelt men de vezel met een zwak oxydatiemiddel zooals salpeterigzuur, waardoor indigo gevormd wordt. Indigosol O schijnt zich den laatsten tijd, ondanks den vrij hoogen prijs, in een iets stijgende belangstelling te mogen verheugen.

Van de vele andere indigoïde kleurstoffen, zou ik U willen noemen het *thioindigo*, omdat dit een tweeden grondvorm van de indigoïde kleurstoffen geeft. Thioindigo heeft tot formule:



vergeleken met indigo dus een vervanging der >NH-groep door zwavel. Het is interessant op te merken, dat een vervanging van de >NH-groep door zuurstof, in tegenstelling met de verwachtingen, geen goede kleurstoffen geeft.

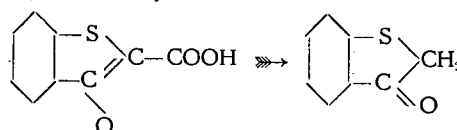
Het iets blauwig getinte, roode thioindigo werd door P. Friedländer ontdekt in 1906. De beste bereidingswijze is die gelijkende op de 2de Heumann-synthese uit anthranilzuur. Uit anthranilzuur maakt men eerst met behulp van de Sandmeyer-reactie en xanthogeenzure zouten, na verzeeping het analoge thiophenol-o.carbonzuur



Dit thiophenol-o.carbonzuur wordt met behulp van chloorazijnzuur omgezet in het (NH)phenylthiogly-

cocol-o.carbonzuur Dit wordt

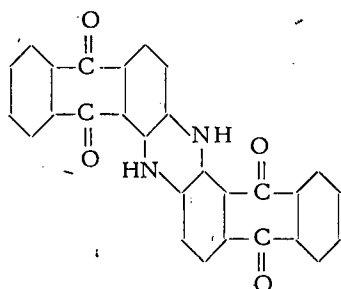
met alkali, of beter nog met chloorsulfonzuur, gecondenseerd tot het thioindoxyl-o.carbonzuur. Dit splitst gemakkelijk (200° C) koolzuur af en geeft dan het (NH)thioindoxyl.



Het thioindoxyl is veel bestendiger dan het gewone indoxyl; het kan niet met luchtzuurstof, maar moet met energischer oxydatiemiddelen, als b.v. zwavel en natronloog bij 95° C, tot de kleurstof geoxydeerd worden.

Thioindigo is, evenals vele afgeleiden, een kleurstof met bijzonder goede echtheidseigenschappen en het is eigenlijk door de ontwikkeling van de anthraceenkuipkleurstoffen, die in deze jaren valt, dat de groote vooruitgang op het gebied der indigokleurstoffen niet zoo sterk tot uiting kwam.

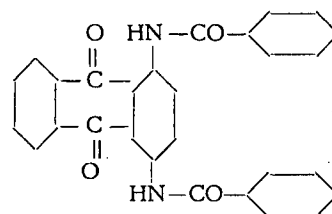
Het was in 1901, dat R. Bohn probeerde, door toepassing van de alkalismelt op het anthrachinonylglycine, anthrachinonindigo te maken. Inderdaad kreeg hij een blauwe, in water onoplosbare kleurstof, die bij verkuipen blauw oploste en affiniteit tot de vezel bezat. Reeds spoedig kwam hij echter tot de ontdekking, dat amino-anthrachinon via een alkalismelt precies dezelfde kleurstof gaf. Een indigo kon het dus niet zijn; in zijn in Februari 1902 verleende patent geeft hij dan ook de kleurstof, die hij naar de door hem gevolgde gedachtengang *indanthreen* noemde, de volgende formule:



Hiermede had Bohn de eerste *anthraceen*(anthrachinon)kuipkleurstof ontdekt. Dit was een zeer belangrijke ontdekking (de derde op het gebied van de anthraceenkleurstoffen; de eerste was de alizarinesynthese van Graebe, Liebermann en Perkin, de tweede de Bohn-Schmidtsche reactie, die respectievelijk de beits- en zure anthraceenkleurstoffen blootlegden), omdat de gevonden kleurstof echtheidseigenschappen bezat, die op dat oogenblik onbekend waren in de kleurstofchemie. Indanthreen is b.v. bestand tegen een verhitting op 470° C. en kan gechloreerd worden in koningswater, terwijl de kleurstof sterker is dan de vezel waarop geleverd wordt.

Deze ontdekking gaf den stoot, mede door de intensieve propaganda van de Engelsche en Deutsche kleurstoffabrieken, tot de echtheidsbeweging. Een van de uitingen hiervan is de naam *indanthreenkleurstoffen*. Men gaf deze naam aan alle kleurstoffen uit alle klassen (die dus chemisch met indanthreen niets te maken behoeften te hebben), mits ze de grootste echtheid bezaten tegenover licht, wasschen en weer. Met dergelijke kleurstoffen geleverde vezels mochten het *indanthreenetiket* voeren.

Het zal geen verwondering wekken, dat na Bohn's ontdekking het gebied der anthraceenkuipkleurstoffen zeer intensief werd bewerkt. Bezie men nu, wat er in de 35 jaar na zijn ontdekking op dit gebied is tot stand gebracht, dan valt het op, dat er anthraceenkuipkleurstoffen zijn van zeer eenvoudige constitutie, als de acylaminoanthrachinonen, maar daarnaast ook zeer hoogmoleculaire verbindingen, als de benzanthronderivaten. Het is niet mogelijk om hier ook maar een eenigermate behoorlijk overzicht te geven. Om een indruk van de verschillende mogelijkheden te geven, zal ik van enkele groepen een vertegenwoordiger kiezen. Als eenvoudige kleurstof zou ik U dan willen noemen het *indanthreenrood 5 GK*

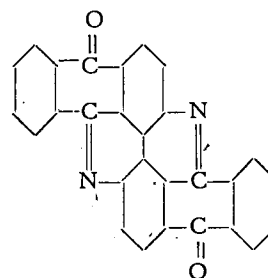


dat ontstaat door behandeling van 1:4-diamino-anthrachinon met benzoylchloride in nitrobenzolische oplossing. Er valt op te merken, dat de violette kuip van deze kleurstof zeer groote affiniteit heeft tot de vezel, in tegenstelling met de kuip van het 1:4-diaminoanthrachinon. De substantiviteit van bovengenoemde kleurstof wordt wel toegeschreven aan de

groepeering —N—C=O , die zich ook bij de ontwik-

kelkleurstoffen als zeer waardevol heeft doen kennen.

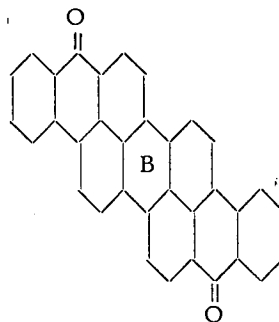
Een meer ingewikkelde kleurstof is het *flavanthron* dat in den handel *indanthreengeel G* heet. Het ontstaat uit β -aminoanthrachinon in een slecht uitgevoerde indanthreensmelt. Bohn ontdekte haar bijna tegelijkertijd met indanthreen. Beter is de bereiding uit β -aminoanthrachinon, met SbCl_5 in de nitrobenzol. De kleurstof heeft tot formule:



De kuip is ultramarijnblauw. Het is opmerkelijk dat de kleur van de leuko-indanthreenen steeds donkerder is dan die van de oorspronkelijke kleurstoffen.

Indanthreengeel G behoort nog steeds tot de zeer waardevolle anthraceenkuipkleurstoffen.

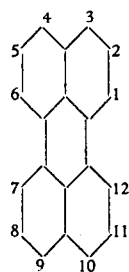
Als laatste voorbeeld zou ik U willen noemen het door smelten van 1-chloorbenzanthron met kali op 140° C zich vormende *isoviolanthreen* (indanthreen-violet R extra), een onverwoestbare kleurstof.



B = bindingsring

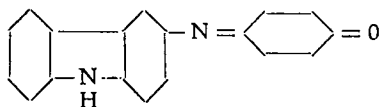
De ontdekking van het benzanthron door Bally in 1904, door aanlegging van één molecule acroleïne aan één molecule anthrachinon, is een groote stap voorwaarts geweest op het gebied der anthraceenkuipkleurstoffen. Ook hij isoleerde reeds het *isoviolanthreen*.

De grondvorm van bovengenoemde kleurstof en van nog vele overeenkomstige is het *peryleen*.



Theoretisch moet het dus mogelijk zijn, uit deze koolwaterstof isoviolanthreen te maken. Inderdaad gelukte het Zinke in 1925 uit het 3:9-dibroom-4:10-dibenzoylperyleen, isoviolanthreen te fabriceren. Wel is deze bereidingswijze voor de praktijk te duur, maar het resultaat is er niet minder om. Andere peryleenkleurstoffen zijn wel technisch te bereiden, en het zal dus niet uw verwondering behoeven te wekken, als in de naaste toekomst op dit gebied nog meer resultaten geboekt zullen worden.

Naast de twee besproken klassen bestaan er nog enkele andere kleurstoffen, die chemisch thuisbehooren bij de zwavelkleurstoffen, maar als kuipkleurstoffen geverfd moeten worden. Men heeft dan te maken met kleurstoffen, die zeer intensief met zwavel verhit zijn geweest en daarom niet meer in natriumsulfide oplosbaar zijn. Een voorbeeld is het *hydronblauw R* van Haas, dat zeer goede echtheidseigenschappen heeft, beter dan indigo en bijna zoo goed als indanthreen. Vooral de chloorechtheid van deze kleurstof, die voor een zwavelkleurstof zeer goed is, was een verrassing. De kleurstof wordt gemaakt door behandeling van carbazolindoaniline



met natriumpolysulfide in alcohol, onder terugvloei-koeling gedurende 130—160 uur.

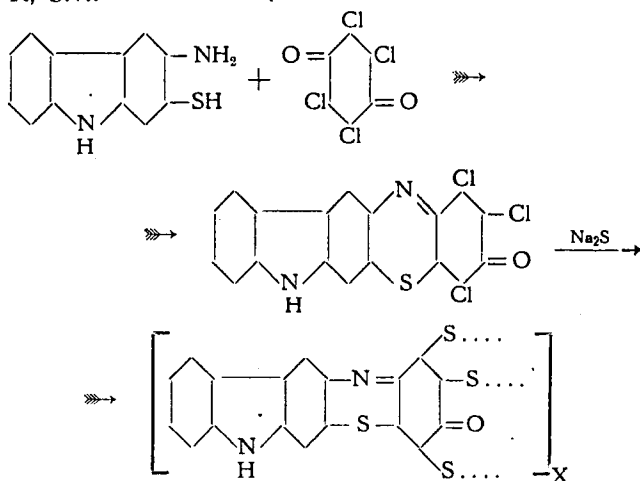
De anthraceenkuipkleurstoffen kunnen slechts gereduceerd worden in vrij sterk alkalisch milieu. Omdat dierlijke vezels gevoelig zijn voor alkali, worden deze kleurstoffen in het bijzonder geverfd op katoen en viscose. De affiniteit van de leukoindanthreenen tot de vezel is zeer groot, zoodat men, in tegenstelling met indigo, in één trek kan verven. In heel enkele gevallen kan, door reductie in ammoniakiaal milieu, of door toepassing van schutkolloïden, ook op wol geverfd worden.

De indigoïde kleurstoffen kan men in ammoniakiaal milieu verkuipen en kunnen dus op wol geverfd worden; daarvoor worden ze dan ook inderdaad zeer veel gebruikt.

Zwavelkleurstoffen. Deze kleurstoffen ontstaan, als men zeer verschillende organische stoffen smelt met zwavel, natriumsulfide of een mengsel van deze beiden, al of niet in een verdeelmiddel (waardoor veelvuldig alcohol en water gebruikt worden). De in water onoplosbare zwavelkleurstoffen kunnen in oplossing gebracht worden door behandeling met een natriumsulfide-oplossing. De aldus opgeloste kleurstoffen gedragen zich substantieel tegenover plant-aardige vezels. Brengt men de geverfde vezel aan de

lucht, dan oxydeert de zuurstof de leukozwavelverbinding weer tot de onoplosbare kleurstof. Het verven van dierlijke vezels is slechts onder zeer bepaalde omstandigheden mogelijk (alkalisch natriumsulfide), en wordt niet veel toegepast.

Over de constitutie van de zwavelkleurstoffen, waarvan voor kort nog maar heel weinig bekend was, zijn den laatsten tijd enkele frappante bijzonderheden gevonden. Hierbij is aan het licht gekomen, dat zwavelkleurstoffen niet, zooals men vroeger aannam, zeer hoogmoleculaire verbindingen zijn, maar zeer waarschijnlijk polymeeren van verbindingen met betrekkelijk eenvoudige constitutie. Baanbrekend werk heeft hier Herz (1930) verricht. Het gelukte hem door eenvoudigen synthetischen opbouw te komen tot zwavelkleurstoffen, die dezelfde eigenschappen bezaten als de met polysulfide gesmolten verbindingen. Zoo verkreeg hij uit aminosulphhydrylcarbazonol door behandeling met chlooranil, en omzetting van het reactieproduct met natriumsulfide, een kleurstof die dezelfde eigenschappen had als het hydronblauw R, b.v.:



Over deze laatste formulering bestaat nog geen zekerheid. Men vindt ook wel een zuurstofrijkere grondvorm aangegeven.

In ieder geval kan met eenige zekerheid gezegd worden, dat de gele en bruine zwavelkleurstoffen

thiazolringen bevatten $\begin{pmatrix} \text{C} - \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} - \text{S} - \text{C} \end{pmatrix}$, de blauwe,

groene en zwarte zwavelkleurstoffen thiazinringen

$\begin{pmatrix} \text{C} - \text{N} = \text{C} - \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} - \text{S} = \text{C} \end{pmatrix}$. De kleurstoffen zelf zijn polymee-

ren van eenvoudige grondvormen, gebonden door $-\text{S} \dots \text{S}-$ groepen. De reductie met natriumsulfide en de oxydatie met zuurstof vat men op als het even-

wicht $-\text{S} \dots \text{S}- \xrightleftharpoons[\text{O}]{\text{H}} 2 \text{SH}$.

De zwavelkleurstoffen zijn zeer goed wasch- en lichtecht. In de meeste gevallen laat de chloorechtheid wel wat te wenschen over. Hierop zijn echter ook zeer gunstige uitzonderingen bekend (indocarbonen). Een groot voordeel van de zwavelkleurstoffen is de lage prijs. Ze werden omstreeks 1900 zeer veel gebruikt; den laatsten tijd worden ze door de betere kuipkleurstoffen en nog te bespreken naphthol AS-kleurstoffen wel wat teruggedrongen. Het verdient

de aandacht dat er nooit een werkelijk roode zwavelkleurstof is gevonden.

Baanbrekend werk op dit gebied is in Frankrijk gedaan door Vidal. Hij was het ook, die het eerst het later bevestigde vermoeden uitsprak van de thiazinstruktuur van de zwarte zwavelkleurstoffen.

Als voorbeeld van een zwavelkleurstof zou ik willen noemen het *zwavelzwart T* (dat nog zeer veel andere namen heeft), mede een van de producten der kleurstofchemie, welke in de grootste hoeveelheden vervaardigd worden. Het ontstaat door smelten van dinitrophenolnatrium met een polysulfide.

Ontwikkelkleurstoffen. Deze kleurstoffen worden uit de samenstellende componenten op de vezel gemaakt. Hier dus geen tijdelijke omzetting van de reeds bestaande kleurstof in water oplosbare verbindingen, die affiniteit tot de vezel hebben, maar een synthese op en in de vezel. Alleen die onoplosbare kleurstoffen komen hiervoor in aanmerking, die zich zeer gemakkelijk en bij niet al te hooge temperatuur laten bereiden. De synthese geschiedt op deze wijze, dat eerst de vezel wordt doordrenkt of geverfd met een van de componenten, noodig voor de kleurstofvorming (*gronden*), waarna in een tweede trap, met de tweede komponent, de kleurstof wordt gevormd (*ontwikkelen*). Een enkele maal geschieden beide bewerkingen ineens.

Als eerste reeks kan genoemd worden een rij van onoplosbare anorganische zouten, b.v. het *chroomgeel* (PbCrO_4). Deze kleurstof kan op de vezel gebracht worden door deze te doordrenken met een oplossing van loodsuiker en daarna te ontwikkelen met kaliumchromaat. Deze kleurstoffen worden niet veel meer gebruikt.

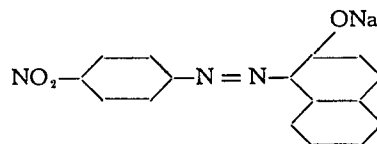
Belangrijker is de tweede reeks, die der oxydatiekleurstoffen. Als vertegenwoordiger kan genoemd worden het *anilinezwart*. Deze zeer belangrijke kleurstof ontstaat, als men aniline en zoutzure aniline, in tegenwoordigheid van een koperzout als zuurstofoverdrager, oxydeert. Men verft deze kleurstof het beste door de vezel te impregneeren met een mengsel van anilinezout, natriumchloraat, kopersulfaat en een ammoniumzout. Na het impregneeren kan men, door stoombehandeling, de oxydatie bewerkstelligen. Stoom en hitte ontleiden het ammoniumzout, het vrijkomende minerale zuur doet uit het natriumchloraat het oxydatiemiddel ontstaan, en dit oxydeert het aniline tot de kleurstof.

Willstätter meent, dat men het anilinezwart moet opvatten als een indamine, ontstaan uit 8 moleculen aniline. Green spreekt dit tegen en geeft het anilinezwart een azinstruktuur. Men kan zich deze verbinding opgebouwd denken door het Willstättersche indamine eenige moleculen aniline te laten opnemen.

Een bezwaar van het zeer mooie en gewaardeerde anilinezwart is, dat het op den duur groen wordt, omdat zich emeraldine terugvormt. Men kan dit verbeteren door het toepassen van een warme zuurbehandeling. Waarschijnlijk wordt hierdoor de eindstandige >NH -groep in een $=\text{O}$ omgezet.

Als laatste reeks zou ik dan willen bespreken de *ijskleurstoffen*, waarvan vooral de *naphtol AS*-kleurstoffen zoo belangrijk zijn. Dit zijn alle azokleurstoffen, die in water onoplosbaar zijn, dus azokleurstoffen zonder sulfonzuurgroepen.

De eerste kleurstof van deze reeks welke men vond was het *pararood*, dat ontstaat als men gediazoteerd p.nitroaniline laat inwerken op alkalisch β -naphtolnatrium.



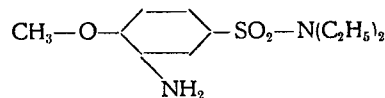
Deze kleurstof vond spoedig ingang, vooral ook toen men, door toepassing van andere ontwikkelaars (diazokomponenten), alle kleuren, tot zwart toe, kon verven.

Een groot bezwaar was evenwel het feit, dat β -naphtolnatrium geen affiniteit tot de vezel heeft. Om te verven moest dan ook de doordrenkte vezel eerst gedroogd worden. Dit gaf het bezwaar, dat aanpakken met natte handen vlekken gaf. Ook kon het zeer gemakkelijk gebeuren, dat, als de koppelingssnelheid van den ontwikkelaar niet groot genoeg was, het grootste gedeelte van de β -naphtol weer in het ontwikkelbad in oplossing ging, wat dus aanmerkelijke verliezen beteekende. Verder was ook het β -naphtolnatrium gevoelig voor koolzuur uit de lucht. Een zeer groote stap voorwaarts werd dan ook gemaakt, toen men vond, dat de aryliden van het 2:3-oxynapthoëzuur substantief waren tegenover de vezel, zeer snel koppelden en minder gevoelig waren voor koolzuur. Deze azokomponenten kregen den naam *naphtol AS*, de verving ermee den naam *naphtol AS-ververij*. De substantiviteit van deze *naphtol AS*-derivaten komt zeer waarschijnlijk weer door de groep $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$. Als zeer gelukkige omstan-

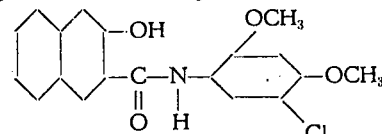
digheid kwam hier nog bij, dat deze kleurstoffen veel echter waren dan de eerste ijskleurstoffen. Eenig verband met de substantiviteit der azokomponenten moet hier ongetwijfeld gezocht worden.

Als ontwikkelaars kunnen de meest uiteenlopende aminen gebruikt worden. Ze hebben den naam *echtbasen*, terwijl in hun naam steeds de kleur genoemd wordt, die zij bij koppeling aan de voor hen meest gebruikte komponent geven.

Als voorbeeld van een dergelijke base zou ik U willen noemen de *echtrood ITR base*

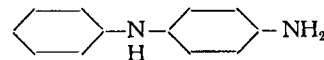


die gekoppeld aan het *naphtol AS-ITR*

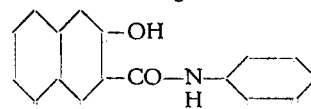


een uitnemende ijskleurstof geeft. Dit is de kleurstof, die alizarine een zeer ernstige concurrentie aandoet.

Een tweede voorbeeld is de *variaminblauw RT base*,



die gecombineerd met het gewone *naphtol AS*



prachtig blauw verft en een zeer ernstige indigo-concurrent is. Zoo voltrekt zich het verouderings-proces aan de beide oudste kleurstoffen.

Om den verver het diazoteeren van de basen te besparen, wat bij ijsgebrek in tropische landen belangrijk kan zijn, is het na lang zoeken gelukt, gediazoteerde aminen in stabiele vorm op de markt te brengen. Dit kan op zeer verschillende manieren gebeuren, als b.v. door omzetting der diazoverbindingen met alkali in *nitrosaminen*, door indampen der diazoverbindingen met aluin (*azophoorrood PN*), door menging met natriumbisulfaat (*nitrazol*), of door omzetting in diazoaminoverbindingen, die zich zeer gemakkelijk weer splitsen. Men noemt deze directe ontwikkelaars *echt-zouten*.

Tot slot moge ik er U op wijzen, dat er ook nog enkele kleurstoffen zijn, die, na geleverd te zijn, op de vezel kunnen worden ontwikkeld, meestal ter verbetering van de echtheid, een enkele maal ter verandering van de tint. Dit ontwikkelen kan o.a. geschieden door een nog aanwezige —NH_2 -groep te diazoteeren en te koppelen aan een azokomponent. Een voorbeeld hiervan is het *primuline*, dat op de vezel gediazoteerd kan worden en, gekoppeld aan β -naphthol, een roode kleurstof geeft. Ook kan een geleverde kleurstof nabehandeld worden met een gediazoteerd amine, waarvoor dikwijls het p-nitro-aniline gebruikt wordt.

De ontwikkelkleurstoffen worden alleen op plant-aardige vezels geleverd.

Hiermede hoop ik U een overzicht gegeven te hebben van het zoo belangrijke gebied der onoplosbare kleurstoffen³⁾.

Delft, Januari 1936.

614.84 : 664.2 : 662.231.52

ZETMEELNITRATEN (z.g. nitrozetmeel)

door

W. P. M. MATLA.

Bij de bespreking van de mogelijke zelfontbrandbaarheid van dextrinen, bereid uit aardappelmeel met behulp van salpeterzuur, wees ik erop, dat de mogelijkheid van de vorming van onstabiele zetmeelnitraten niet geheel kan worden uitgesloten¹⁾. Bij het onderzoek, dat op verzoek van de Arbeidsinspectie werd ingesteld²⁾ inzake de verhindering van dextrine stofexplosies, werd dan ook hieraan aandacht besteed.

De geschiedenis van de vorming van zetmeelnitraten, dikwijls nitrozetmeel genoemd, begint reeds meer dan 100 jaar geleden.

Zetmeelnitraat werd het eerst bereid door Braconnot³⁾, door inwerking van geconcentreerd salpeterzuur op zetmeel, bij zijn systematisch onderzoek

over de inwerking van salpeterzuur op verschillende organische stoffen. De producten, verkregen uit houtvezels, katoen en zetmeelsoorten, vatte hij samen onder den naam xyloidinen. Nadat Schönbein in 1838 nitrocellulose had bereid, werd dit pyroxyline genoemd, en bleef de naam xyloidine beperkt tot de omzettingsproducten van zetmeel bij zijn behandeling met salpeterzuur.⁴⁾

Liebig⁵⁾, Pelouze⁶⁾, Buijs-Ballot⁷⁾ en Gerhardt⁸⁾ onderzochten de verkregen producten en bewezen, dat salpeterzuur een wezenlijk bestanddeel ervan was; laatstgenoemde toonde aan, dat een mono- en een dinitroproduct ontstond.

Béchamp⁹⁾ breidde de onderzoekingen uit en verkreeg o.m. twee isomere zetmeeltetranitraten. Door inwerking van ferrochloride hierop ontstond oplosbaar zetmeel, dat Reichardt¹⁰⁾ weer in een nitraat omzette. De nitratie bleek met afbraak van het zetmeelcomplex gepaard te gaan.

In 1890 octrooieerde de Aktien-Gesellschaft Dynamit Nobel de fabricatie van een stabiel product, verkregen uit aardappelmeel¹¹⁾. Na bevrijding van het overtollige zuur door persen, werd het zetmeelnitraat gesuspenderd in water, gewasschen tot neutrale reactie, eerst met water, daarna met een 50 %-ige soda-oplossing, en tenslotte gestabiliseerd met een aniline-oplossing, zoodanig dat het vochtige eindproduct (hetwelk nog 30 % water bevatte) een gehalte had van ongeveer 1 % aniline.

Mühlhäuser¹²⁾ bereidde met behulp van salpeterzuur producten van verschillende samenstelling, en wees er op, dat wij hier niet te doen hebben met nitroproducten, maar met echte nitraten, omdat met zwavelzuur afsplitsing van salpeterzuur plaats heeft, door behandeling met een ferrochloride-oplossing stikstofoxyde en oplosbaar zetmeel ontstaat, en door schudden met zwavelzuur boven kwik al de stikstof als stikstofoxyde wordt afgesplitst.

De zetmeelnitraten zijn over het algemeen witte tot lichtgeel gekleurde, zeer brandbare poeders, oplosbaar in aethanol, aether, aceton, nitrobenzeen en aethylacetaat.

Sommige zijn echter niet oplosbaar in aethanol en in aether. Bij 70° zijn zij over het algemeen stabiel t.o.v. joodkaliumpapier. Het vlampunt ligt bij 170—180°. Worden echter bij de bereiding salpeterzuur-zwavelzuur-mengsels gebruikt, dan zijn de gevormde producten bij 70° niet stabiel t.o.v. joodkaliumpapier, terwijl het vlampunt belangrijk lager ligt (bij eenige producten, door Mühlhäuser verkregen, resp. 152°, 121°, 155°). Deze geringe stabiliteit is misschien het gevolg van de invoering van SO_3 -groepen naast de salpeterzuurresten¹³⁾. Bovendien zijn dergelijke zetmeelnitraten zeer hygroscopisch, hetgeen vermoedelijk de oorzaak is geweest van de

⁴⁾ Phil. Mag. 31, 7 (1847).

⁵⁾ Ann. Pharm. 7, 260 (1833).

⁶⁾ Ibid. 29, 38 (1839).

⁷⁾ Ibid. 45, 47 (1843).

⁸⁾ Précis de chimie organique 2, 224 (1845).

⁹⁾ Ann. chim. phys. 62, 311 (1862).

¹⁰⁾ Ber. 8, 1020 (1877).

¹¹⁾ D.R.P. No. 57.711; Z. angew. Chem. 4, 611 (1891)

¹²⁾ Dingler's polyt. J. 284, 137 (1892).

¹³⁾ Men zie ook: C. Napier Hake & M. Bill, J. Soc. Chem. Ind. 28, 457 (1909); J. Hackel & T. Urbánski, Roczniki Chemji 12, 276 (1932).

³⁾ Literatuur: H. E. Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe (1926), Erg. band (1935); J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone (1929); G. Kränzlein, Werden, Sein und Vergehen der künstlichen organischen Farbstoffe (1935); F. Mayer, Künstliche organische Farbstoffe (1934).

¹⁾ W. P. M. Matla, Explosieve stofwolven, diss. Leiden, 1935, 95; Chem. Weekblad 32, 592 (1935).

²⁾ Beschikking van den Minister van Arbeid, Handel en Nijverheid van 9 April 1931, No. 847, afdeling Arbeid.

³⁾ Ann. chim. phys. 52, 290 (1833).

mislukking van proeven van v. Uchatius¹⁴⁾, die cellulosenitraat als springstof voor schietwapens wilde vervangen door zetmeelnitraat. In vele gevallen trad bij toepassing van zetmeelnitraat als kruit geen volkomen verbranding op, zoodat het daarvoor onbruikbaar was¹⁵⁾.

Ook te hooge zuurgraad van de zetmeelnitraten beïnvloedt hun stabiliteit ongunstig. Zij moeten dus zeer goed worden uitgewasschen, waarvoor Béchamp¹⁶⁾ water gebruikt, totdat dit geen sulfaatreactie meer geeft. Stikstofrijke verbindingen gaan bij gebruik van alkaliën in stikstofarmere over¹⁷⁾.

Eder¹⁸⁾ vond hetzelfde bij nitrocellulosen. Volgens Will¹⁹⁾ ontstaat hierbij echter geen dinitraat, maar vermoedelijk een oxim van een keton. Berl en Fodor²⁰⁾ merken op, dat in vele springstoffabrieken voor het snellere ontzuren van de „genitreerde” producten bij het koken soda wordt toegevoegd. Hierbij kunnen onstabiele, in aethanol oplosbare cellonzure nitraten (vlampunt 163°) ontstaan. De verwijdering van deze tot zelfontleding neigende verbindingen is voor de stabilisatie van groot belang. Dit gelukt eerst door langdurig koken, eventueel onder druk, of door extractie met aethanol.

Hough²¹⁾ stabiliseert de nitraten met heete ammonia, waarbij echter een opvallend geel worden van het product wordt waargenomen, misschien het gevolg van ontleding.

Bij de alkalische verzeeping van zetmeelnitraten ontstaan gedeeltelijk gedenitreerde en stikstofvrije oxyuren²²⁾. Ook Hackel en Urbanski²³⁾ vermelden gedeeltelijke denitratie van zetmeelnitraat bij koken met water. Om de nitratieproducten, b.v. zetmeelnitraat, van bijgemengde zuren te bevrijden, bepleit v. Skogund²⁴⁾ het wasschen met zwakkere zuren, daarna met water.

Na dit historische overzicht van de ontdekking van zetmeelnitraat, en na de mededeeling van eenige moeilijkheden ter verkrijging van een stabiel product, volgen hier eenige bereidingswijzen van zetmeelnitraten en een bespreking van eenige eigenschappen van deze.

Volgens Béchamp²⁵⁾ lost men 5 g bij 20° gedroogd zetmeel op in 60 g geconcentreerd salpeterzuur, koelt af en giet het mengsel snel in 40 g geconcentreerd zwavelzuur. Men giet de massa in veel koud water onder voortdurend roeren om haar fijn te verdeelen en temperatuursverhoging te vermijden. Men filtreert en wast zoolang met water, totdat het filtraat met bariumchloride geen

neerslag meer geeft. Men droogt tenslotte in een droogstoof. Béchamp verkreeg aldus twee modificaties van zetmeeltetranitraat, welke hij als volgt scheidde: De volkomen droge stof wordt eerst in de koude, later bij 40°, met 96 %-ige aethanol behandeld, totdat niets meer in oplossing gaat. Men filtreert en voegt aan het filtraat water toe, waardoor het in aethanol opgeloste nitraat als wit poeder neerslaat, dat men vervolgens droogt. Het in aethanol onoplosbare deel lost men op in een aether-aethanol-mengsel en verdampt vervolgens het oplosmiddel. De stof verkrijgt men dan als een witte massa.

Volgens von Uchatius²⁶⁾ lost men 1 gewichts-deel aardappelmeel op in de achtvoudige hoeveelheid rookend salpeterzuur, hetgeen ongeveer een uur duurt. Deze oplossing giet men in een dunne straal onder voortdurend roeren in 16 gewichts-deelen geconcentreerd zwavelzuur, waarbij het zetmeelnitraat zich in fijn verdeelden toestand afscheidt en met het zuur een dunne brij vormt. Na 12 uur giet men deze brij in de achtvoudige hoeveelheid water, wast zoolang na door dekantieren, totdat lakmoespapier niet meer rood wordt gekleurd, en kookt vervolgens een uur in een verdunde soda-oplossing. Men giet de bruine gekleurde loog af, wast het nitraat nog eenige malen met water en droogt bij 50—60°. Men verkrijgt aldus een poeder, dat onoplosbaar is in water en in aethanol, maar oplosbaar in aether; bij verhitting op 175° verbrandt het snel zonder achterlating van een residu. Door een stoot kan het poeder tot ontploffing worden gebracht; door wrijving is het echter moeilijk te ontsteken.

Mühlhäuser²⁷⁾ werkte de methode van de A. G. Dynamit-Nobel²⁷⁾ in het klein na, en verkreeg eveneens een tetranitraat. Het is onoplosbaar in warm en koud water, lost echter gemakkelijk op in 96 %-ige aethanol, een aether-aethanolmengsel, aceton, aethylacetaat, nitrobenzeen en salpeterzuur (s.g. = 1.50). Uit de salpeterzure oplossing wordt het door water weer neergeslagen. Het poeder lost verder gemakkelijk op in geconcentreerd zwavelzuur, waarschijnlijk onder vorming van zetmeelnitraat en afgifte van salpeterzuur. In de koude lost het niet op in zoutzuur, wel bij verwarming onder vorming van chloor. Kookt men de oplossing zoolang, dat al het chloor is verdwenen, dan slaat met water niets meer neer (al het zetmeelnitraat is dan omgezet).

In natronloog (40 Bé) lost het poeder op onder vorming van carbonaat, - nitriet en - nitraat. In nitroglycerine is zetmeelnitraat reeds in de koude oplosbaar. Het vormt een lijmachtige massa, welke door toevoeging van meer zetmeelnitraat verandert in een wasachtige massa. Een pentanitraat kan men volgens Mühlhäuser op de volgende wijze bereiden. 20 g bij 100° gedroogd rijstzetmeel brengt men in porties binnen 15 minuten in een mengsel van 100 g salpeterzuur (s.g. = 1.50) en 300 g zwavelzuur (s.g. = 1.8) onder roeren. Daarbij stijgt de tem-

¹⁴⁾ Dingler's polyt. J. 161, 146 (1861).

¹⁵⁾ vgl. Maresch—Maudry: Waffentechnik I, 103 (1892).

¹⁶⁾ loc. cit.

¹⁷⁾ Compt. rend. 41, 817 (1855).

¹⁸⁾ vgl. Berl, Ber. 13, 169 (1880).

¹⁹⁾ ibid. 24, 400 (1891).

²⁰⁾ Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 5, 254, 269 (1910); over stikstofvrije afbraakproducten zie: ibid. 5, 296, 313 (1910).

²¹⁾ D.R.P. 172 549; E.P. 21.171.06; A.P. 751.076; z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 2, 295 (1907).

²²⁾ Berl en Smith: J. Soc. Chem. Ind. 27, 534 (1908); Smith, diss. Zürich 1908.

²³⁾ Roczniki Chemji 12, 276 (1932).

²⁴⁾ A.P. 1.751.367, overgedragen aan Trojan Powder Co.

²⁵⁾ loc. cit.; vgl. Dingler's polyt. J. 284, 137 (1892).

²⁶⁾ Zie: S. J. v. Romocki, Geschichte der Explosivstoffe II, Berlin, R. Oppenheim (Gust. Schmidt) 1895, 94; Dingler's polyt. J. 161, 146 (1861).

²⁷⁾ loc. cit.

peratuur langzaam tot 25°. Men roert dan nog zoo lang, totdat alle zetmeelklompjes fijn zijn. Men laat dan 1 uur staan, giet de massa in veel koud water uit, neutraliseert met verdunde soda-oplossing, wast nogmaals met water, filtreert en droogt bij 50—60°. De opbrengst bedraagt 29.5 g. Het preparaat is een wit poeder en bestaat uit korrels, welke dezelfde grootte hebben als de zetmeelkorrels, waarvan zij echter verschillen door diepe spleten en gaten, welke bij het nitratieproces erin zijn gekomen. Het is echter niet stabiel, ontwikkelt reeds bij gewone temperatuur nitreuze dampen. Het vlammpunt ligt bij 152°. Om tot zuivere stoffen te komen, en deze in stabiele vorm te verkrijgen, moeten de reactieproducten van elkaar worden gescheiden. 10 g hiervan worden daartoe verwarmd met de 12-voudige hoeveelheid aether-aethanolmengsel (2 : 1). Men destilleert de aether op een veiligheids-waterbad, waardoor het zetmeelpentanitraat als een witte, korrelige massa neerslaat, terwijl het tetranitraat in den alcohol blijft opgelost, waaruit het door verdunning met water kan worden neergeslagen.

Het pentanitraat is oplosbaar in aceton, aethylacetaat, nitrobenzeen en in een aether-aethanolmengsel; het is onoplosbaar in aethanol en in aether. In tegenstelling met het tetranitraat, dat in kokend water samenbalt, blijft het poedervormig. In de koude lost het op in geconcentreerd zwavelzuur onder vorming van zetmeetsulfaat; water doet hieruit niets meer neerslaan. In geconcentreerde loog lost het op met geelroode kleur. Het lost gemakkelijk op in geconcentreerd salpeterzuur, waaruit het met water weer onveranderd kan worden neergeslagen.

Het in den alcohol oplosbare tetranitraat vertoont alle eigenschappen van het door Béchamp ontdekte tetranitraat.

Op de volgende wijze verkreeg Mühlhäuser een hexanitraat: 40 g droog zetmeel wordt bij gewone temperatuur binnen 30 min. in 400 g salpeterzuur (s.g. = 1.50) geroerd, waarna men een dag laat bezinken; 220 g van de verkregen oplossing worden in 15 min. in 600 cm³ zwavelzuur van 66° B $\acute{e}$ geroerd. Er scheidt zich een wit neerslag af, dat men na ½ uur in veel water roert. Na filtreren en uitwasschen met veel water, behandelt men het met eenige druppels soda-oplossing, filtreert, perst en droogt. Het verkregen product (opbrengst 26 g) was bij 60°—70° niet stabiel t.o.v. joodkaliumpapier en had een vlammpunt van 152°.

Vermelding verdient, dat Hough²⁸⁾ bij zijn „nitratie”-proeven een salpeterzuur-oleum-mengsel gebruikt en tijdens het „nitratie”-proces voor een overmaat van 2 % zwaveltrioxyde zorgt. Hij zou erin zijn geslaagd, een octanitraat van zetmeel te bereiden.

Berl en Bütler²⁹⁾, die de proeven van Hough nawerkten, betwijfelen, of deze wel zoo hoog „genitreerde” producten verkreeg, als in zijn verhandelingen werd opgegeven (ruim 16% stikstofgehalte). Bij producten, bereid uit tarwemeel, rijstmeel, aardappelmeel en oplosbaar zetmeel, vonden genoemde

onderzoekers stikstofgehalten van resp. 13.23 %—13.44 %—12.86 % en 13.35 %. De gevormde zetmeelnitraten waren niet stabiel. De zetmeelsoorten bleken bij de „nitratie” ook zwavelzuur opgenomen te hebben. Het nitraat uit aardappelmeel bevatte 0.49 %, dat uit rijstzetmeel 0.50 % zwavelzuur.

In verband hiermede dient te worden vermeld, dat volgens Bassow en v. Bonge³⁰⁾ het niet mogelijk is, uit watervrije zuren zoo hoog „genitreerde” producten te verkrijgen als uit handelszuren (nl. bij „nitratie” van cellulose). Nitrocellulose bereid met behulp van stikstofpentoxyde, wordt als een gelatineuze massa verkregen, welke moeilijk uitgewaschen kan worden. Ook Hoitsema³¹⁾ slaagde er niet in, met behulp van stikstofpentoxyde uit cellulose producten te verkrijgen met een hooger stikstofgehalte dan ongeveer 13.7 %.

Volgens J. Hackel en T. Urbansky³²⁾ heeft het koken van zetmeelnitraat met water gedeeltelijke denitratie, daling van de opbrengst en verhooging van de oplosbaarheid in aethanol ten gevolge. Verhoging van de „nitratie”-temperatuur verlaagt de opbrengst, het stikstofgehalte en de viscositeit en verhoogt eveneens de oplosbaarheid in aethanol. Met behulp van zwavelzuur afgescheiden zetmeelnitraten zijn minder stabiel dan de met water afgescheiden nitraten.

Zij vergeleken³²⁾ ook onderling de nitraten, verkregen door behandeling van maïs-, tarwe-, rijst-, tapioca-, aardappelmeel en oplosbaar zetmeel met verschillende zwavelzuur-salpeterzuurmengsels, maar konden geen wezenlijke verschillen tusschen deze nitraten vaststellen. Het maximale verschil in stikstofgehalte (voor zuurmengsels van gelijke samenstelling) bedroeg 0.09 %. De nitraten met een stikstofgehalte van 11.0 % zijn volkomen oplosbaar in aethanol; bij de hooger „genitreerde” producten daalt de oplosbaarheid sterk. Volgens genoemde onderzoekers³⁴⁾ nemen de detonatiesnelheid, loodblokuitbuiging, stuikwerking en stootgevoeligheid toe met stijgend stikstofgehalte van de zetmeelnitraten. Deze hebben bij een middelmatig of hoog stikstofgehalte overeenkomstige explosieve eigenschappen als trinitrotolueen en picrinezuur. Is het stikstofgehalte lager dan 9 %, dan heeft het zetmeelnitraat niet meer het uitgesproken karakter van een springstof.

Berl en Kunze³⁵⁾ voegen aan een ijskoude suspensie van 1 deel zetmeel in 25 deelen watervrij phosphorzuur een gelijk volume 100 % salpeterzuur toe. Het „nitratie”-proces begint direct; reeds na 10 minuten heeft het stikstofgehalte zijn hoogste waarde bereikt.^{35a)} Het aldus verkregen product is zeer stabiel en heeft een hooge viscositeit. Genoemde onderzoekers bewezen, dat uit aardappelmeel twee nitraten met verschillend stikstofgehalte ontstaan,

²⁸⁾ J. Soc. Chem. Ind. 27, 513 (1908); vgl. echter de later vermelde onderzoekingen van Berl en Kunze.

³¹⁾ Z. angew. Chem. 21, 173 (1908).

³²⁾ Roczniki Chemji 12, 276 (1932).

³³⁾ ibid 13, 221 (1933).

³⁴⁾ Z. ges. Schiess-, Sprengstoffw. 30, 221 (1933).

³⁵⁾ Ann. 520, 270 (1935); over de inwerking van genoemde zuren op cellulose zie: E. Berl en G. Rueff. Cellulose-chemie 12 [3], 53 (1931); De inwerking van een mengsel van salpeterzuur, azijnzuuranhydride en azijnzuur op cellulose bestudeerden E. Berl en W. Smith, Ber. 41, 1837 (1908).

²⁸⁾ loc. cit.

²⁹⁾ Z. ges. Schiess-, Sprengstoffw. 5, 82 (1910).

nl. amylopektinenitraat en amylosenitraat, welke door poederen van het oorspronkelijk „genitreerde” zetmeel en slibben met water kunnen worden gescheiden. Het eerste is begrensd oplosbaar in aceton en vormt gels, het tweede is gemakkelijk en geheel oplosbaar in aceton, welke oplossing een geringe viscositeit heeft. Dezelfde resultaten worden verkregen, wanneer amylopektine en amylose eerst volgens Samec³⁶⁾ (door electrodialyse) worden gescheiden en vervolgens „genitreerd”.

Uit 2 % stijfseloplossingen in water, die bij verschillende temperaturen (tot 130°) onder druk werd gekookt, werden nitraten verkregen met een zeer hoge viscositeit. Was de temperatuur hooger dan 150°, dan hadden de er uit verkregen nitraten een veel geringere viscositeit.

Ten slotte vergeleken de genoemde onderzoekers de viscositeit van zetmeelnitraatoplossingen in aceton (10 %), bereid uit sagozetmeel, aardappelmeel, tarwemeel, bananenmeel, manihot-, marantha- en rijstzetmeel. De relatieve viscositeit bij 20° nam in deze volgorde af. Zij wijzen er nog op, dat de bewering van Nessler, Röhm en Lutz³⁷⁾, volgens welke zetmeelnitraat niet zou oplossen in geconcentreerd zwavelzuur, op een misverstand moet berusten.

Aug. Schrimpf³⁸⁾ bespreekt de bereiding van zetmeelnitraat volgens het (reeds vermelde) D.R.P. 57.711. Nitrozetmeel heeft in Amerika eenige betekenis gekregen als ontploffingsmiddel. Men gebruikt het voor het laden van handgranaten en mijnenwerpers, en voor de bereiding van tegen vorst bestendig dynamiet. De genoemde springstoffen zijn in twee groepen te verdeelen: 1e. die met veel zetmeelnitraat, weinig of geen ammoniumnitraat, met of zonder oxydabele stoffen (bv. 50 % nitrozetmeel, 4.75 % natriumnitraat, 1.5 % impregneerolie, 1 % natriumbicarbonaat), 2e. die met weinig zetmeelnitraat, veel ammoniumnitraat en oxydabele stoffen (bv. 15 % zetmeelnitraat, 73 % ammoniumnitraat, 3 % trinitrotolueen, 2 % koolstof, 6 % aluminium, 0.5 % mineraalolie en 0.5 % zinkoxyde). Voor de eerste groep van springstoffen zijn geringe hygroscopiciteit, groote detonatiesnelheid, hoge brisantie en klein gasvolume karakteristiek, voor de andere geringe brisantie, hoog gasvolume, moeilijke ontvlambaarheid. Ten opzichte van de nitroglycerinespringstoffen hebben zij het voordeel, dat zij niet vergiftig zijn en ongevoelig voor lage temperaturen.

Van de oude octrooien in zake het gebruik van zetmeelnitraat als ontploffingsmiddel is D.R.P. 51.755 wel het meest bekend³⁹⁾. Het explosieve mengsel bestaat uit zetmeelnitraat, kalium-, natrium-, barium- en ammoniumnitraat, kalium-, natrium- en ammoniumpikraat, kaliumchloraat, nitronaphteen en kool. Het vochtige mengsel wordt geperst en ge-

malen, daarna behandeld met een oplosmiddel voor zetmeelnitraat. Hiervoor bleek een oplossing van nitrobenzeen in aether, benzine of chloroform het meest geschikt. Vervolgens wordt het oplosmiddel langzaam in vacuo verdampt. De volgende samenstellingen worden in het octrooi vermeld: 1—10 % nitrobenzeen, 10—90 % zetmeelnitraat, 90—10 % anorganische zouten of organische stoffen, als boven vermeld; 5 % nitrobenzeen, 55 % zetmeelnitraat, 40 % salpeter. Volgens een gewijzigd procédé⁴⁰⁾ wordt het met oplosmiddel behandelde product geperst, waardoor het veel dichter wordt, vervolgens gekorrelt, gepolijst en met grafiet overtrokken.

Volgens een ouder Engelsch octrooi⁴¹⁾ wordt plantaardige vezel (eventueel gemengd met zetmeel of suiker) met 90 % zwavelzuur behandeld en uit gewassen met water. Het materiaal, dat op perkament gelijkt, wordt vervolgens „genitreerd”.

Volgens Thomas Davey⁴²⁾ wordt zetmeel, dextrine, gommen, meel of suiker „genitreerd” met een mengsel van 1 dl salpeterzuur (s.g. 1.50) en 3 dln. zwavelzuur (s.g. 1.85). Het product wordt gemengd met de gebruikelijke bestanddeelen, salpeter, houtskool en zwavel. Dit laatste kan worden vervangen door paraffinen, petroleum, terpentijn, naphtha of andere koolwaterstoffen, en gemengd met houtzaagsel e.d.

G. E. Arnold, A. Stanley Fox, A. Cruickshanks Scott, H. Ed. Upfold (van de Cotton Powder Co. Ltd.)⁴³⁾, „nitreeren” aardappelmeel en brengen het reactie-product door een sproeier in zwavelzuur, om een fijn poeder te krijgen. Zij wasschen met veel water, met of zonder alkali, bij voorkeur echter met 2 % soda-oplossing. Het zetmeelnitraat wordt gestabiliseerd door behandeling met een oplosmiddel, aceton, ethylacetaat of nitrobenzeen, verdund met een inerte vloeistof.

Volgens Schmidt en Bütner⁴⁴⁾ brengt men een mengsel van 2 kg nitrocellulose en 1 kg zetmeel na droging onder koeling in geconcentreerd salpeterzuur. Men slaat de ontstane nitraten neer met zwavelzuur of met veel water en verkrijgt een product, dat direct zijn kneedbaarheid verliest en stolt tot een brokkelige massa. Volgens gebruikelijke methoden wordt vervolgens ontzuurd en gekorrelt, eventueel onder toevoeging van zouten. Men kan de oplosende werking van zetmeelnitraat op de toegevoegde nitrocellulose beperken en zoo een meer brisant product verkrijgen, door het zetmeel eerst te verstijfselen, en dan met nitrocellulose te mengen tot een vaste deeg, dat gekorrelt wordt en volkomen gedroogd.

Octrooien van F. B. Holmes⁴⁵⁾ betreffen mengsels, waarvan het hoofdbestanddeel zetmeelnitraat is, dat kleine hoeveelheden (2—5 %) van een van de volgende stoffen bevat: ammoniumphosphaat, ammoniumarsenaat, ammoniumchromaat, ammoniumpalmitaat, ammoniumtartraat, ammoniumpyrotar-

^{36a)} C. Krauz en F. Bleckta merken op, dat bij gebruik van een salpeterzuur-phosphorzuur-mengsel de „nitratie” veel langzamer verloopt. Aanwezigheid van weinig water beïnvloedt het stikstofgehalte van de ontstane nitrocellulose ongunstig, Chemicky Obzor 2, 1, Chem. Zentr. 1927, II, 992.

³⁶⁾ Kolloidchemie der Stärke (Steinkopff, Dresden en Leipzig, 1927).

³⁷⁾ Z. angew. Chem. 35, 145 (1922).

³⁸⁾ Z. ges. Schiess-, Sprengstoffw. 25, 273 (1930).

³⁹⁾ van W. Schuckher.

⁴⁰⁾ D.R.P. 54.434 van W. Schuckher.

⁴¹⁾ E.P. 3088/75 van C. F. W. E. Dittmar.

⁴²⁾ E.P. 2072/62.

⁴³⁾ E.P. 3449/06.

⁴⁴⁾ D.R.P. 130.523 van Pulverfabrik Hasloch a M.

⁴⁵⁾ A.P. 875.913—875.928, overgedragen aan E. I. du Pont de Nemours Powder Company.

traat, ammoniumcitraat, oxamide, thiourem, nitraniline, aniline-oxalaat, aceetanilide, nitrotoluidine-oxalaat, aceetoluide en benzamide. Later noemt hij ook ammoniumcarbonaat ⁴⁶⁾.

De Melasseschlempe-G.m.b.H. maakt de explosiemiddelen bestendig door toevoeging van betaïne, of verbindingen hiervan ⁴⁷⁾. H. Stolzenberg vermeldt betaïne of haar verbindingen met zuurstofrijke zuren ⁴⁸⁾.

De Westfälisch-Anhalt. Sprengstoff A.G. ⁴⁹⁾ voegt aan de poeders ter verhooging van de stabiliteit en de plasticiteit aniliden van organische zuren toe, waarvan de imid-waterstof door een radikaal is vervangen. Uitgezonderd zijn van dit octrooi aetheyl- en méthylaceetanilide.

Nathan, Rintoul en Baker ⁵⁰⁾ gebruiken voor de stabilisatie ureumderivaten, waarvan een, twee of drie waterstof-atomen der amidogroepen zijn vervangen door verschillende radikalen, van welke minstens één aromatisch is.

Als voorbeelden van stabilisatoren worden genoemd phenylureum, methylphenylureum. Ook passen zij als stabilisatoren organische zuuramiden toe, waarin een waterstof van de amidogroep vervangen is door een aromatisch radikaal ⁵¹⁾. Voorbeelden hiervan zijn phenylaceetanilide, formanilide. Ook worden voor dit doel aethers gebruikt ⁵²⁾, van welke minstens een groep aromatisch is, b.v. diphenyl-aether, phenylbenzyl-aether.

Tenslotte gebruiken zij als stabilisatoren esters van carbaminezuur, waarin een waterstofatoom van de aminogroep is vervangen door een aromatisch radikaal ⁵³⁾.

Volgens een octrooi van de E. I. du Pont de Nemours Powder Company ⁵⁴⁾ worden de poeders gedroogd door middel van een hoog kokende vloeistof, welke geen oplozend vermogen heeft, b.v. door olie van 100°. In de olie kan men een stabilisatiemiddel, b.v. diphenylamine oplossen.

Men kan ook stoffen toevoegen, die niet slechts een stabiliserende, maar ook een gelatineerende werking uitoefenen ⁵⁵⁾, b.v. (5—12 %) phenylurethaan, diphenylurethaan, aethylphenylcarbaminezuur, formanilide, phenylaceetanilide.

Zetmeelnitraat wordt genoemd als bestanddeel van eenige ontploffingsmiddelen ⁵⁶⁾.

Volgens een procédé van de Harburger Chemische Werke Schön & Co en Werner Daitz wordt een oplossing van zetmeel gehydreerd en na verwijdering van den katalysator „genitreerd” ⁵⁷⁾.

L. E. Waller octrooieerde een springstof, bestaande uit een mengsel van zetmeelnitraat, ammonium- en calciumnitraat en water ⁵⁸⁾.

Ook kan men aan zetmeelnitraat een geconcentreerde oplossing van een nitraat toevoegen, alsmede (niet minder dan 10 %) olie, om de gevoeligheid van de springstof te verminderen ⁵⁹⁾.

Volgens een ander octrooi wordt aan zetmeelnitraat een hydroxyde van een metaal van de magnesiumgroep, dat een hooger atoomgewicht heeft dan magnesium, toegevoegd ⁶⁰⁾.

J. B. Bronstein vermengt zetmeelnitraat met een anorganisch nitraat en voegt een viskeuze vloeistof toe, welke op zetmeelnitraat niet gelatineerend werkt ⁶¹⁾.

Met een toestel van G. B. Anchors zou een gelijkmatige „nitratie” van zetmeel plaats vinden ⁶²⁾.

Een ontstekingsmiddel van C. E. Waller bestaat uit een oxydatie- en stabilisatiemiddel en zetmeelnitraatkorrels met een doorsnede van hoogstens 0.045 mm ⁶³⁾.

Een vaste alcohol-brandstof is samengesteld uit een mengsel van methanol, aethanol, water en zetmeelnitraat ⁶⁴⁾. Men lost daartoe b.v. 12 dln. zetmeelnitraat (met een stikstofgehalte van 13.5 %) op in 72 dln. 95 % methanol, en voegt onder roeren 8 dln. 95 % aethanol toe. Door schudden van het verkregen mengsel met 9 dln. water stolt de massa tot een gel; met voordeel kan hierbij eveneens formaldehyd, furfural of hexamethyleentetramine worden toegevoegd.

G. A. Rupp voorkomt het gevaarlijke stuiven van zetmeelnitraat door toevoeging van smeerolie. Een suspensie van 300 dln. zetmeelnitraat in 1000 dln. water worden hiertoe zoo lang met 3 dln. smeerolie geroerd, totdat deze geabsorbeerd is. Vervolgens wordt gedroogd en gemengd met de gebruikelijke toevoegingen ⁶⁵⁾.

Producten, welke dienen voor de bereiding van lakken, kunstleer e.d. worden bereid uit oplossingen van nitrocellulose, zetmeelnitraat, enz., waarbij met water niet-mengbare oplos- en verdunningsmiddelen worden gebruikt, eventueel onder toevoeging van gummi, olie en pigmenten ⁶⁶⁾. Op te merken valt, dat reeds Braconnot ⁶⁷⁾ uit zetmeelnitraat een vernisachtige massa verkreeg, n.l. door behandeling van het nitraat met geconcentreerd azijnzuur en droging van de ontstane dikke slijm door zachte verwarming.

O. A. Picket ⁶⁸⁾ octrooieerde een bereidingswijze van zetmeelnitraat, waarbij zetmeel bij gedeelten onder goed roeren bij een temperatuur van 20—30° in een zuurmengsel met een watergehalte van 10 tot 15 % wordt gebracht, waarbij gelijktijdig opzwellen en „nitratie” plaat vindt. Het gevormde zetmeelnitraat wordt met water, daarna met een

⁴⁶⁾ A.P. 895.639.

⁴⁷⁾ F.P. 296.931.

⁴⁸⁾ E.P. 5737/14; vergelijk ook E.P. 5736/14 van denzelfden.

⁴⁹⁾ D.R.P. 296.591.

⁵⁰⁾ A.P. 1.090.641; E.P. 12.745/12; F.P. 470.041.

⁵¹⁾ A.P. 1.090.642; E.P. 12.746/12; F.P. 470.041; Zw. P. 65.139.

⁵²⁾ A.P. 1.090.643; E.P. 12.742/12; F.P. 470.041; Zw. P. 65.549.

⁵³⁾ A.P. 1.090.644; E.P. 12.743/12; Zw. P. 65.138.

⁵⁴⁾ F.P. 477.343.

⁵⁵⁾ Zw. P. 76.912 van Nobel's Explosives Comp. Ltd., Glasgow; zetmeelnitraat wordt in dit octrooi niet met name genoemd.

⁵⁶⁾ A.P. 1.188.244 en 1.118.245 van O. B. Bornstein en C. E. Waller; A.P. 1.376.478 van Fr. Olson.

⁵⁷⁾ D.R.P. 298.949.

⁵⁸⁾ A.P. 1.386.478, overgedragen aan Trojan Powder Co.

⁵⁹⁾ A.P. 1.386.437, 1.386.439 en 1.386.440 van W. O. Snelling, overgedragen aan Trojan Powder Company.

⁶⁰⁾ A.P. 1.386.438 van W. O. Snelling, overgedragen aan Trojan Powder Company.

⁶¹⁾ A.P. 1.398.931, overgedragen aan Trojan Powder Company.

⁶²⁾ A.P. 1.376.598.

⁶³⁾ A.P. 1.462.093, overgedragen aan Trojan Powder Company.

⁶⁴⁾ A.P. 1.752.935 van J. A. Wijler, overgedragen aan Trojan Powder Company.

⁶⁵⁾ A.P. 1.728.307, overgedragen aan Trojan Powder Company.

⁶⁶⁾ E.P. 293.434/27 van G. H. Peters, overgedragen aan de Hercules Powder Company.

⁶⁷⁾ loc. cit.

⁶⁸⁾ A.P. 1.779.825, overgedragen aan de Hercules Powder Company.

geschikte loogoplossing gewasschen, gestabiliseerd en gedroogd. Het stikstofgehalte van het product is 10 tot 12.6 %; het is oplosbaar in de voor nitrocellulose gebruikelijke oplosmiddelen, als aceton, aethylacetaat, amylacetaat, enz., alsmede ook in 95 % aethanol, en in mengsels hiervan met toluen. Het aldus bereide zetmeelnitraat is zeer gelijkmatig van uiterlijk en kan behalve voor springstoffen dienen voor de vervaardiging van lakken.

Andere, dan de reeds genoemde stabilisatoren zijn organische basen, zooals aminen, piridine en homologen, piperidine en chinoline⁶⁹⁾. Men voegt b.v. 100 dln. vochtig zetmeelnitraat (30 % watergehalte) toe aan 300 dln. van een 5 % oplossing van pyridine in water. Het mengsel wordt ongeveer een uur bij gewone temperatuur geroerd, gefiltreerd, met een koolwaterstof gewasschen en gedroogd in luchtstroom van ongeveer 50°.

Volgens een andere bereidingswijze⁷⁰⁾ wordt zetmeelnitraat in den vorm van vlokken bereid met behulp van een zuurmengsel van 8 dln. salpeterzuur en 10 dln. zwavelzuur op 1 dln. zetmeelvlokken. In genoemden vorm zou het als vervangingsmiddel van nitroglycerine vele voordeelen bieden boven fijn gepoederd zetmeelnitraat. Ter neutralisatie van „nitroproducten” (o.w. zetmeelnitraten) worden waterige oplossingen van alkalische reagerende zouten met een p_H van 12.0—8.3 aanbevolen, welke geen nadeelige inwerking op het nitraat uitoefenen, zooals tri-alkaliphosphaten, alkalitetraboraten en metaboraten. Dergelijke oplossingen kunnen worden gecombineerd met alkalihydroxyde⁷¹⁾. Carbonaten en sulfiden zouden ter neutralisatie niet geschikt zijn. De waschvloeistof bevat b.v. 8 % trinatriumphosfaat en 2 % natriumtetraboraal. De hiermede behandelde producten zijn volkomen neutraal en stabiel dan de met soda-oplossing gewasschen producten.

Uit bovenstaand overzicht over zetmeelnitraten blijkt, dat hoewel de latere octrooi-literatuur voornamelijk Amerikaansch is, toch ook in Europa deze verbindingen nauwkeurig worden bestudeerd. Merkwaardig is, dat zij in sommige handboeken vrijwel niet worden behandeld. H. Kašt⁷²⁾ wijdt slechts eenige bladzijden aan deze groep van verbindingen en merkt op: „Für sich allein haben sich die erwähnten nitrierten Kohlehydrate trotz vieler Vorschläge bisher noch nicht als brauchbar zur Verwendung als Schiess- und Sprengmittel erwiesen. Im Gemische mit anderen stoffen ist Nitrozucker bereits verwendet worden, während es hinsichtlich der Gemische mit Nitrostärke meist bei den Vorschlägen geblieben ist; wenigstens scheint die Angabe von Guttmann⁷⁴⁾, dass die Nitrostärke in den Vereinigten Staaten bei der Herstellung von rauchlosem Pulver gebraucht wird, nicht zuzu-

treffen”. P. W. Scharroo⁷⁵⁾ vermeldt genoemde verbindingen nauwelijks en merkt slechts op: „al deze stoffen werkten echter niet regelmatig, terwijl zij bovendien op den duur niet bestendig waren”.

S. J. v. Romocki⁷⁶⁾ acht echter de mogelijkheid, dat zetmeelnitraat nog eens een belangrijke mededinger wordt van nitrocellulose, niet uitgesloten.

Leiden, Januari 1936.

676.41 : 546.411.75

OVER HET UITEENVALLLEN VAN FILTREERPAPIER DOOR EEN OPLOSSING VAN CALCIUMNITRAAT

door

A. Ph. WEBER.

Bij het filtreeren van een warme, geconcentreerde oplossing van calciumnitraat bleek het filtreerpapier sterk te worden aangetast. Omdat deze werking van een neutraal zout mij zeer eigenaardig voorkwam, heb ik het verschijnsel nader onderzocht. Brengt men in-vierkantjes-geknipt filtreerpapier in een zeer geconcentreerde, waterige oplossing van calciumnitraat, dan begint het papier bij een temp. van 130° merkbaar uiteen te vallen in zeer fijne, witte vezels. Bij 150° verloopt dit proces practisch oogenblikkelijk. Zelfs bij langer verhitten ($\frac{1}{2}$ uur) op 150° kleuren de vezels zich zeer weinig en lossen slechts in geringe mate op. Dit wordt bevestigd door de volgende proeven, waarbij filtreerpapier Berzelius N°OO werd gebruikt.

a. 0.4958 g papier (geknipt in vierkantjes van 1 cm²) werd gedurende 10 min. onder voortdurend roeren, verwarmd in een van te voren gefiltreerde oplossing van calciumnitraat van 140°. Eenige seconden na het inbrengen was het papier reeds geheel uiteen gevallen. Na uitschenken in koud gedest. water werd de suspensie gefiltreerd door een Jena-glasfilterkroes N°IG4. De wit gekleurde vezels werden gewasschen tot het filtraat niet meer op Ca reageerde, gedroogd tot constant gewicht en gewogen.

Opbrengst: 0.4522 g. Verlies: 8.8 %.

b. 0.5077 g papier werd op dezelfde wijze behandeld, doch nu slechts gedurende 10 sec., bij 140° verwarmd.

Opbrengst: 0.4890 g. Verlies: 3.7 %.

Het lag voor de hand deze werking ook aan geconcentreerde oplossingen van andere neutrale zouten toe te schrijven.

Tot nu toe heb ik echter geen zout gevonden, dat in dit opzicht met calciumnitraat kan worden vergeleken.

⁷⁵⁾ P. W. Scharroo, Springstoffen. Eigenschappen, vervaardiging, werking en toepassing van militaire vernielingen in den mijnbouw en in den landbouw, Utrecht, A. W. Bruna en Zoon, 1914.

⁷⁶⁾ S. J. v. Romocki, Geschichte der Explosivstoffe, II, Die rauchschwachen Pulver, Berlin, Robert Oppenheim, (Gustav Schmidt), 1896.

⁶⁹⁾ A.P. 1.835.911 van W. O. Snelling, overgedragen aan Trojan Powder Company.

⁷⁰⁾ A.P. 1.908.857 van G. St. Norman, overgedragen aan de Hercules Powder Company.

⁷¹⁾ A.P. 1.912.399 van S. G. Norton en N. C. Boyd, overgedragen aan de Hercules Powder Company.

⁷²⁾ H. Kart, Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig, Friedr Vieweg & Sohn, 1921.

⁷⁴⁾ O. Guttmann, Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen, Berlin, Julius Springer, 1909.

Onderzocht werden oplossingen van: NH_4NO_3 (200°), NH_4CNS (145°), CaCl_2 (160°), $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ (180°), KCNS (150°), NH_4Cl (150°)

en verzadigde oplossingen (bij het kookpunt) van: KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , ferri-ammoniumalun en Na_2SO_4 .

Ook glycerine (200°) liet het papier onaangestast.

Niet alleen filtreerpapier, doch ook katoendraad wordt door een warme, geconcentreerde oplossing van calciumnitraat in fijne, witte vezels verdeeld.

Een witte, zorgvuldig gezuiverde katoendraad (diam. 1.5 mm, uit 4 strengen bestaand), werd in stukken van $\frac{1}{2}$ cm geknipt. In een calciumnitraat-oplossing van 140° vielen deze draadjes, onder roeren, in ± 30 sec uiteen. Na uitschenken in koud water bleken de vezels helder wit te zijn. Bij draadjes van 2 cm duurde het volledig uiteenvallen onder dezelfde omstandigheden, wegens de langere vezels, ongeveer 5 min.

Als verklaring van het verschijnsel zou men aan het oplossen van een kitstof kunnen denken. Zeer waarschijnlijk is dit echter niet. Het is meer voor de hand liggend om aan te nemen, dat de in elkaar gestrengelde vezels zich onder invloed van de warme, geconcentreerde oplossing gaan strekken. Wellicht is het eenigszins in oplossing gaan van de cellulose hierbij van betekenis. Waarom andere oplossingen van neutrale zouten deze werking missen, blijft raadselachtig.

Volgens het hierboven beschrevene kan men dus op snelle en weinig kostbare wijze filtreerpapier en katoen in de fijnste vezels verdeelen. Door de bewerking blijken de vezels geen zichtbare verandering te ondergaan.

Van de volgens a en b verkregen vezels, evenals van de gedurende $\frac{1}{2}$ minuut bij 140° behandelde katoen, werden Röntgen-spectra verkregen, die het beeld van zuivere cellulose vertoonden *).

Parijs, Laboratoire de Chimie Biologique à l'Institut Pasteur, 4 Febr. 1936.

BOEKAANKONDIGINGEN.

612.015(022)

S. Edlbacher, Kurzgefasstes Lehrbuch der physiologischen Chemie. Dritte, umgearbeitete Auflage. W. de Gruyter & Co., Berlin u. Leipzig, 1936, 286 pp., 17×26 cm, RM. 8.50, geb. RM. 10.—.

Korthed en overzichtelijkheid zijn wel de voornaamste eigenschappen van dit werk. Een grootere kennis der physiologische chemie wordt van den medischen student gewoonlijk niet geveerd. De chemicus zal het boek echter niet dan ter eerste oriëntering op dit gebied kunnen gebruiken; meer kan ook moeilijk van een werk van dezen geringen omvang verwacht worden.

Het standpunt van den schrijver is hier en daar anders dan het meest gangbare. Zoo wordt het bestaan van pro-enzymen niet erkend, welk standpunt bij de bespreking der bloedstolling echter niet meer geheel consequent wordt ingenomen.

In de hoofdstukken over vitaminen en hormonen zijn enkele onjuistheden op te merken, hoewel ze verder over

*) De Röntgen-analysen werden verricht door den heer C. Champetier, assistent aan het Institut de Biologie physico-chimique te Parijs.

't algemeen genomen goed bijgewerkt zijn. De op blz. 263 voorkomende synthese van het α -follikelhormoon is nog nooit uitgevoerd.

De op blz 273 genoemde hoeveelheid vit. D, die een rat dagelijks behoeft, is ongeveer 0.03 en niet 3 gamma zuiver vitamine, terwijl de internationale eenheid D niet gelijk is aan 1 mg van een zeker handelspreparaat.

We hopen deze onjuistheden in een volgenden druk verbeterd te zien.

J. Lens.

* * *

546.11.02(022)

A. Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen, The Cambridge Series of Physical Chemistry, Cambridge University Press, London, 1935, 215 pp., 15×22 cm, 47 afb., geb. 12/6.

Dit eerste boek over zware waterstof en over ortho- en parawaterstof is geschreven door iemand, die over beide onderwerpen zelf belangrijke onderzoekingen heeft verricht. Er is dan ook een buitengewoon belangwekkend werk ontstaan, waarin zonder eenzijdigheid vrijwel de gehele literatuur over dit onderwerp is verwerkt. Hierbij staan experimentele onderzoekingen op de voorgrond; echter zijn ook de theoretische grondslagen beknopt weergegeven, onder verwijzing naar uitgebreidere werken. Als een bijzondere verdienste kan het den schrijver worden aangemerkt, dat een leesbaar geheel is ontstaan, ondanks het feit, dat naar meer dan driehonderd publicaties wordt verwezen. Dat desondanks geen algehele volledigheid is bereikt, schijnt schrijver dezes een gering gebrek te zijn, daar anderzijds de literatuur tot zeer kort voor het tijdstip van verschijnen is verwerkt. Daar waarschijnlijk in het bijzonder de zware waterstof, ook in de chemie, nog meer dan tot dusver, toepassing zal vinden voor het „merken” van moleculen e.d., kan het allen ten zeerste worden aanbevolen.

J. A. A. Ketelaar.

* * *

537.531 : 535.4 : 537.533(022)

M. von Laue. Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen, Fünf Vorträge. Julius Springer, Berlin, 1935, 46 pp., 15×22 cm, RM. 3.60.

In het eerste drietal dezer voordrachten wordt de dynamische theorie der röntgeninterferenties behandeld. Dit geschiedt weliswaar in een fraaie vorm, doch zó gecompliceerd, dat, ook wegens de mathematische moeilijkheden, deze voordrachten geen gemakkelijke lectuur vormen. De vierde voordracht is gewijd aan de proeven van Kossel over de verschijnselen, die zich voordoen, wanneer de atomen van een kristal, onder de invloed van kathodestralen, zelf röntgenstralen uitzenden; het reciproke effect derhalve van de buiging. De vijfde voordracht handelt over elektronenstralen, in het bijzonder over de verklaring van de z.g. Kikuchilijnen.

Deze voordrachten zijn zonder twijfel belangwekkend, doch, zoals reeds opgemerkt, stelt de gecompliceerde vorm enige eisen aan het begrip van de lezer; de moeite wordt echter beloond.

J. A. A. Ketelaar.

* * *

771.531.5(022)

Daniel Chalonge, Casimir Jausseran, Jean-François Thovet, Georges Boutry, Marcel Abribat, René Freymann et Raymond Zouckermann, La densitométrie des images photographiques sans intervention de l'oeil. Editions de la Revue d'Optique Théorique et Instrumentale, Paris, 1934, 39 pp., 16×24 cm, fr. 9.—, ingen.

Zeven astronomen en physici geven in korte verhandelingen methoden voor het meten der dichtheid van de fotografische plaat. De nauwkeurigste werkwijze bestaat hierin, dat het doorgelaten licht een foto-elektrische cel of thermo-element treft, welke gecombineerd is met een

audion. Men komt sneller tot het doel, door als ontvanger een zeer „harde” fotografische plaat te gebruiken, die bedekt is door een neutraal-grijze wig. Hun, die zich met spectraalanalyse bezig houden, kan het boekje worden aanbevolen.

R. S. Tjaden Modderman.

* * *

355.58(022)

Julius Meyer und Mitarbeiter. Die Grundlagen des Luftschutzes. S. Hirzel, Leipzig, 1935, 328 pp., 15 × 22 cm, 127 Abb., kart. RM. 4.80; geb. RM. 5.70.

Professor Meyer is chemicus, maar ook soldaat; in den wereldoorlog was hij bataljonscommandant en gasofficier, ook was hij verbonden aan de „Heeresgasschule”. Ruim 10 jaar geleden schreef hij een boek over den chemischen oorlog, dat terecht als een der standaardwerken op dit gebied gold. Nu is onder zijn leiding, door samenwerking van verschillende personen, dit boek over luchtbescherming tot stand gebracht, omdat een wetenschappelijk boek over luchtbescherming niet meer door één man te schrijven is. Behalve een algemeen-organisatorische is er een chemische, een militaire, een medische en een bouwkundige kant aan de zaak. Het door verschillende deskundigen geschreven werk is bestemd als studieboek voor hen, die in de luchtbeschermingsdiensten verantwoordelijke posten bekleeden; het lijkt mij daartoe uitstekend geschikt.

A. L. W. de Gee.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemsche Chemische Kring. Op Dinsdag 11 Februari j.l. hield Ir. E. L. Sellegger, dir. van de Papierfabriek „Gelderland” te Nijmegen, een voordracht over „Papier”. Spr. begon met een kort historisch overzicht van de papierfabricage, om daarna aan de hand van een serie lantaarnplaatjes en microscopische preparaten, de grondstoffen en de voornaamste onderdelen van het bedrijf te behandelen. Tenslotte werd nog een en ander betreffende het afwerken, sorteren en keuren besproken. De interessante voordracht gaf aan de aanwezigen een goed beeld van de ontwikkeling van deze belangrijke industrie en van den invloed van het wetenschappelijk onderzoek daarop.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 25 Februari 1936, des avonds te 8 uur, in Diligentia, Lange Voorhout 5. Spreker: Dr. R. Hooykaas. Onderwerp: De natuurlijke indeeling der chemische substanties; een historische uiteenzetting van de ontwikkeling van het begrip „chemisch individu” en de beginselen van de classificatie der chemische soorten.

* * *

Leidsche Chemische Kring. Vergadering op Donderdag 27 Febr. 1936, des avonds te acht uur in het Organisch-Chemisch Laboratorium, Hugo de Grootstraat 25. Spreker: Prof. Dr. S. E. de Jongh. Onderwerp: Over geslachtshormonen. Alle belangstellenden zijn welkom.

* * *

Twentsche Chemische Kring. Op 31 Januari sprak Pro Dr. A. J. Kluyver in Hotel 't Lansink te Hengelo over „De aceton- en butylalcoholgisting”.

Alvorens in te gaan op het chemisme van de butylgisting gaf spr. aan de hand van een serie lantaarnplaatjes een denkbeeld van de belangrijke industriele toepassing, welke dit procédé reeds gevonden heeft, speciaal in Amerika, waar met behulp van *Clostridium acetobutylicum* jaarlijks ca. 50.000 ton „solvents” worden gewonnen. Bij ons te lande heeft de Ned. Gist- en Spiritusfabriek te Delft zich hierop toegelegd.

Tot goed begrip van de reactie-mechanismen, welke bij dergelijke vergistingen optreden, gaf spr. eerst een kort overzicht van de gewone aethylalcoholische gisting, waarvoor reeds een vrij bevredigend reactieschema is opgebouwd.

Bij de butylgisting ontmoeten we analoge processen, echter is hier het mechanisme wat gecompliceerder. Men kent echter ook eenvoudiger vormen van butylgisting, bijv. de door Donker bestudeerde boterzuurgisting door bepaalde typen van boterzuurbacteriën, waarbij boterzuur, azijnzuur, koolzuur en waterstof de voornaamste eindproducten zijn. In groote trekken kon deze

gisting tot het schema van de aethylalcoholgisting worden teruggebracht, waarbij koolzuur en waterstof vermoedelijk uit het intermediair gevormde mierenzuur afkomstig zijn, het azijnzuur door dehydrogenatie van acetaldehyd ontstaan is (waarbij eveneens waterstof vrijkomt), terwijl het boterzuur door aldolcondensatie uit acetaldehyd en daarop volgende oxydoreductie ontstaan gedacht wordt! Ook in dit geval wordt de reactie door een phosphoryleering ingeleid.

Vervolgens werd de eigenlijke butylalcoholgisting met *Clostridium acetobutylicum* en verwante anaerobe bacteriesoorten besproken. De gistingsbalans geeft in dit geval geen stoichiometrisch beeld, daar het reactieverloop sterk van uitwendige omstandigheden afhangt. De voornaamste producten zijn: butylalcohol, aceton, azijnzuur, aethylalcohol, boterzuur, acetylmethylcarbinol, koolzuur en waterstof.

Ook hier heeft vermoedelijk na de phosphoryleering een triose-splitsing plaats, terwijl alle producten daarop door een keten van oxydoreducties gevormd worden, hetgeen met verschillende argumenten werd gestaafd. Wordt alles tot koolzuur, waterstof en acetaldehyd omgerekend, dan blijken hiervan aequimoleculaire hoeveelheden te resulteren.

Opmerkelijk is, dat bij de door van der Lek uitvoerig bestudeerde vergisting van pentosen vrijwel dezelfde eindproducten worden gevormd als uit hexosen en merkwaardigwijze veelal tennaastebij in dezelfde onderlinge verhouding, als waarin deze bij de hexosevergisting ontstaan. Vermoedelijk heeft hier o.m. assimilatie tot een glyucosepolymeer (granulose) plaats, dat vervolgens op de normale wijze wordt gedissimileerd.

Een dergelijk verschijnsel heeft men ook bij schimmels (vorming van kojzuur uit hexosen en pentosen) waargenomen.

Na de levendige gedachtenwisseling, welke op deze voordracht volgde, dankte de voorzitter Prof. Kluyver voor zijn inleiding in een zoo belangwekkend veld van onderzoek, waarop spr. zelf zooveel arbeid van fundamenteelen aard heeft verricht.

* * *

Utrechtsche Chemische Kring. Op de vergadering van 13 Februari sprak Dr. J. W. A. van Hengel over „De goudproef” en Prof. Dr. E. Cohen, mede namens Mevr. Dr. W. A. T. Cohen—de Meeester, over „Corrosie”.

In samenwerking met de Philosophische Faculteit van het Utr. Stud. Corps vindt op Dinsdag 25 Februari te 20 uur een vergadering plaats in de Collegezaal van het Org.-Chem. Laboratorium, Catharijnesingel 59. Prof. Dr. W. Hüchel, Breslau, zal spreken over „Stereochemische Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie.”

PERSONALIA. ENZ.

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heeren J. ter Berg en R. D. Mulder.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is met lof bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Meting van de snelheid van oxydatie van enkele groepen alkenen door perazijnzuur”, de heer J. Stuurman, scheikundig ingenieur, geboren te Koog aan de Zaan.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer W. Labruyère; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heeren G. C. Dijkhuizen en H. Schaareman.

* * *

Tot scheikundig ingenieur bij de S. A. Septa te 's-Gravenhage is benoemd Ir. O. K. F. Bussemaker.

* * *

The Faraday Society. Op 20, 21 en 21 April 1936 vindt een algemeene discussie plaats in het Chemistry Lecture Theatre te Leeds over „Disperse Systems in Gases; Dust, Smoke and Fog”. Nadere inlichtingen verstrekt de secretaris, adres: The Faraday Society, 13 South Square, Gray's Inn, London, W. C. 1.

* * *

Prof. Dr. W. Hüchel. Op uitnodiging van de Organisatie van Natuurphilosophische en Technologische Faculteiten in Nederland zal Prof. Hüchel uit Breslau in ons land een zes-tal lezingen houden over „Stereochemische Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie” en wel 24, 25, 26, 27 en 28

Februari en 2 Maart a.s. resp. te Leiden, Utrecht, Amsterdam, Delft, Groningen en Wageningen.

Voor nadere inlichtingen wende men zich tot den ab-actis van bovengenoemde organisatie, den heer J. H. G. Ferman, Witte-vrouwensingel 39, Utrecht.

Prof. Dr. F. Kögl (Utrecht) schrijft over dezen spreker het volgende: Prof. W. Hückel is vooral bekend als auteur van een uitstekend leerboek over de theorieën van de organische chemie. Hij heeft dit boek geschreven ten deele in samenwerking met zijn broeder E. Hückel, een physicus, wiens naam mede verbonden is aan de electrolyt-theorie van Debye. Het eigen onderzoek van W. Hückel heeft zich vooral met de consequenties van de hypothese van van 't Hoff bezig gehouden, volgens welke de valenties van het koolstofatoom gericht zijn naar de hoekpunten van een tetraëder. Deze hypothese, welke later verder ontwikkeld is door Sachs, Mohr en Bredt, was in staat, het optreden en ten deele ook de eigenschappen van organische verbindingen op dusdanige wijze te voorspellen, dat ook de nieuwste fysische methoden nergens het falen van deze hypothese konden aantoonen. Hückel en zijn medewerkers hebben de theoretisch te verwachten cis-trans-isomerie bij dekaline (gehydreerd naphthaline) kunnen realiseren. Het onderzoek werd later uitgebreid tot andere cis-trans-isomere systemen met twee ringen en hij heeft aan dergelijk materiaal ook het verschijnsel der zoogenaamde sterische belemmering bestudeerd. Het onderzoek over de cis-trans-isomere dekalinen bleek later een geschikte basis te vormen voor het begrijpen van de isomerie bij natuurlijke sterine-derivaten, bijvoorbeeld bij zekere hormonen.

* * *

Nederlandsch Congres voor Openbare Gezondheidsregeling. Het Secretariaat stelt op verzoek, zolang de voorraad strekt, gratis afdrucken beschikbaar van het Verslag der op 2 November 1935 te Utrecht gehouden algemeene vergadering van het „Centraal Gezondheidscongres". In dit verslag zijn opgenomen de openingsrede van den voorzitter Dr. N. M. Josephus Jitta en referaten van de voordrachten, gehouden door Prof. Dr. D. H. Wester (Oorlogsgassen, en luchtbescherming), Prof. Dr. E. Laqueur (De werking van de oorlogsgassen op den mensch) en Luit. Kol. A. H. Schimmel (Het luchtgevaar voor de burgerbevolking).

Voor toetreding als gewoon of tijdelijk lid van het Congres (contributie resp. f 2.50 per jaar en f 1.— per congres) wende men zich uitsluitend tot Dr. J. J. Hofman, Schenkweg 4 te 's Gravenhage.

* * *

De toekomst der academisch gegradueerden. Het „Rapport van de commissie ter bestudeering van de toenemende bevolking van Universiteiten en Hoogescholen en de werkgelegenheid voor academisch gevormden" is verschenen bij J. B. Wolters, Groningen, Batavia. Het heeft een omvang van 630 blz.

Hoofdstuk VII (Beroepsuitoefening en toekomstmogelijkheden van chemici) beslaat 28 blz. Onder medewerking van verscheidene chemici en scheikundig ingenieurs, werd het samengesteld door de subcommissie, bestaande uit Prof. Dr. H. R. Kruyt, Utrecht, voorzitter, Dr. W. P. Jorissen, vertegenwoordiger der Nederl. Chem. Vereniging en Drs. J. Th. G. Overbeek.

Uit de samenvatting en conclusie (blz. 189—192) wordt slechts het volgende hier aangehaald:

„Door toepassing der afvloeiingspercentages bleek verder, dat in de jaren 1935 tot en met 1939 van de in Nederland en Indië — de chemici in den vreemde werden hier buiten beschouwing gelaten — werkzame scheikundigen naar schatting een 125-tal door overlijden, pensionneering en anderszins zal afvloeien. Zich op meer speculatief terrein begevend, was de subcommissie op grond van het historisch verloop der chemische arbeidsgebieden en van de tendenties, die zij ten aanzien van de toekomstige ontwikkeling meende te kunnen bespeuren, van oordeel de vermoedelijke orde van grootheid der uitbreidingsbehoefte in de eerstkomende 5 jaren te moeten waardeeren op ongeveer 125. De vraag naar chemici — vervangings- en uitbreidingsbehoefte te zamen — in de jaren 1935 tot en met '39 kan dientengevolge groot worden op 250. Stelt men hiertegenover den aanwas van afgestudeerde chemici in hetzelfde tijdvak, welke, naar de berekeningen op grond van de huidige chemische bevolking van Universiteiten en van de Technische Hoogeschool aantoonen, vermoedelijk ongeveer 500 bedragen, dan blijkt reeds, dat in de naaste toekomst een overproductie van chemische arbeidskrachten niet zal uitblijven. Bij de beoordeeling der situatie op de arbeidsmarkt der chemici dient echter tevens rekening te worden gehouden met het aantal dergenen, die, vóór 1935 afgestudeerd, zich thans nog als werkzoekenden aandienen".

Voor de verdere opmerkingen der subcommissie en de gegevens, waaruit het bovenstaande is afgeleid, zij men verwezen naar het rapport.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

British plastics year book 1936. Erinoid Ltd., Stroud, 1936, 583 p.p.

A. Sprecher von Bernegg, Tropische und subtropische Weltwirtschaftspflanzen, III. Teil: Genusspflanzen, 3. Band: Der Tee-strauch und der Tee; Die Mate- oder Paraguaytee-pflanze. Verlag F. Enke, Stuttgart, 1936, 432 p.p., 88 fig., R.M. 31.—, geb. R.M. 33.—.

Joh. Ketjen, Honderd jaar zwavelzuurfabricatie, 1935, 38 p.p. The phenomena of polymerisation and condensation. A general discussion held by The Faraday Society, September 1935. Gurney & Jackson, 1936, 412 p.p., 22 s. 6 d.

Index to A. S. T. M. Standards and Tentative Standards. American Society for Testing Materials, January 1, 1936, 160 p.p.

Verslag over het jaar 1934 van de Vereniging tot Exploitatie eener proefzuivelboerderij te Hoorn. A. Houdijk, Hoorn, 1935, 293 p.p.

Prof. Dr. G. Grijns' researches on vitamins 1900—1911 and his thesis on the physiology of the N. Opticus translated and reedited by a committee of honour on occasion of his 70th birthday. Gorinchem, J. Noorduyt en Zoon N.V., 1935, 254 p.p.

A. M. Fairlie, Sulfuric acid manufacture. Reinhold Publ. Co., 1936, 669 p.p., geb. \$ 9.75.

F. Rosendahl, Motoren-Benzol, Gewinnung, Reinigung, Verwendung. F. Enke, Stuttgart, 1936, 144 p.p., 27 fig., R.M. 10.30.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Ter leen gevraagd: P. Parrish, Design and working of ammonia stills.

* * *

Porto voor antwoord of doorzending. Hun, die met de Redactie correspondeeren, wordt verzocht een postzegel voor het antwoord of de doorzending van de vraag in te sluiten.

VRAAG EN AANBOD.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

P. Parrish, Design and working of ammonia stills.

J. Chem. Education 10, No. 10 (1933).

R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, 1905.

H. J. Backer, Oude chemische werktuigen en laboratoria van Zosimos tot Boerhave, 1918.

Ter overneming aangeboden:

Balans voor 200 g bel., gevoeligh. 0.1 mg., spiegelaf., fabr. P. Bunge.

Stel gewichten van 100 g—1 mg, zwaar verguld.

Diamantbalans met gewone en karaatsgewichten.

Stel van 16 geperforeerde metalen zeven in koperen doos.

Rec. trav. chim. 40 t/m. 47 ingen., 48 t/m. 54 in afl.

Chem. Weekblad 1927 t/m. 1932, geb.

v. Nieuwenburg en Dulfer, A short manual of systematical qualitative analyses, 1933.

Berthsen, Kurzes Lehrbuch der org. Chemie, 1924.

H. Jentgen, Laboratoriumsbuch für die Kunstseide- und Ersatzfaserstoff-Industrie, 1933.

Em. Heuser, Lehrb. der Cellulosechemie, laatste druk, 1927.

Czapski—Eppenstein, Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente, laatste druk, 1924.

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