

CHEMISCH WEEKBLAD

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

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

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
Dr. Ir. J. A. M. van Liempt en Dr. J. W. Terwen (secretaris).

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden betrekkingen, enz. — Mededeeling van de Redactie. — Dr. Ir. H. A. J. Schoutissen, Studies in de diazochemie. — Dr. Ir. A. Ph. Weber, Een eenvoudig toestel voor automatische filtratie. — Boekaankondigingen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Wij ontvingen. — Correspondentie. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,
postrekening 7680).

Het Secretariaat is gedurende de maand Augustus gesloten. Men gelieve gedurende dezen tijd alleen zeer dringende correspondentie aan het gewone adres te richten, die dan — zij het met eenige vertraging — zal worden beantwoord.

Tegen storting of overschrijving op postrekening 7680 der Ned. Chem. Ver. te 's-Gravenhage van nog niet betaalde contributies gedurende de maand Augustus bestaat geen enkel bezwaar.

* * *

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 22 Mei 1937 onder 149—151 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-leden:

159: Coerman (Ir. J. G.), den Haag, post Loosduinen, Phloxplein 14; voorgesteld door Ir. J. J. van der Spek en drs. J. Ruttink, beiden te Delft.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1936.

- Blz. 29: Boer (drs. Th. H. de), Groningen, Poelestraat 39a.
 " 30: Bos (drs. J. G.), Groningen, Parklaan 14.
 " " : Bosch (Dr. W.), Heiloo, "The Green Lantern", ass. bedrijfsleider b. d. N.V. H. Vettewinkel en Zonen te Amsterdam.
 " 43: Groen (J.), chem. cand., Amsterdam-W., 2e Helmersstraat 42 huis.
 " 46: Hennemann Jr. (drs. G.), Leiden, Oegstgeesterlaan 27.
 " " : Hermans (Dr. J. J.), Oegstgeest, Prins Hendriklaan 1.
 " 48: Holleman (drs. J. W.), Leiden, Rapenburg 123.
 " 55: Kohnstamm (drs. G. A.), Aerdenhout, Zandvoortweg 88, scheik. b. d. B. P. M.
 " 60: Lindeijer (Dr. E. W.), Bandoeng, Java (N. O.-I.), Tjikiniweg 26.
 " 62: Maters (Ir. C.), den Haag, Fuchsiastraat 74.
 " 66: Nieuwenhuis (drs. W. E.), Amsterdam-Z., Uiterwaardenstraat 376.
 " 67: Oosterhoff (drs. L. J.), den Haag, Sleedoornstraat 108.
 " " : Oosterman (Dr. J.), Amersfoort, Fr. v. Blankenheymstraat 57.
 " 73: Royen (Ir. S. F. J. van), Bussum, Lomanplein 1, scheik. b. d. B. P. M.

- Blz. 79: Spruit Jzn. (Ir. P.), Hoorn, Veemarkt 9.
 " 80: Swijter (Ir. H. W.), Bussum, Potgieterlaan 8, scheik. b. d. B. P. M.
 " 14: Vertregt (Ir. J. A.), Medan, Sum. (N. O.-I.), c. o. H. V. A.
 " 89: Weijs (drs. D. A. A.), Leiden, Groenhovenstraat 10.

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

- Blz. 26: Althuisius (Ir. G.), Amsterdam-C., Marnixkade 16II.
 " 66: Nijssen (Mej. dra. J. G. H.) wordt:
 " 61: Maar—Nijssen (Mevrouw dra. J. G. H. de), Epse bij Deventer, „De Korenkamp”.

* * *

Ledenlijst.

Adresveranderingen enz., die tot en met 31 Juli a.s. binnenkomen, kunnen nog in de nieuwe ledenlijst worden vermeld. Na dien datum inkomende opgaven zullen worden verzameld en eerst begin September worden gepubliceerd.

Leden, wier titel, adres en/of beroep niet of niet volledig op het secretariaat bekend zijn, worden dringend verzocht de gewenschte veranderingen of aanvullingen vóór 1 Augustus a.s. aan onderstaand adres op te geven, opdat de nieuwe lijst zoo nauwkeurig mogelijk zal zijn.

* * *

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9—12 en van 1.30 tot 4.30 uur, des Woensdags en des Zaterdag van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.)

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

N.V. Emailleerfabriek „De IJssel” te Dieren vraagt een jongen scheik. ingenieur. Zie verder de adv. in No. 29.

* * *

Suikerfabriek in het Zuiden kan voor de a.s. campagne een scheikundige voor analytisch laboratoriumwerk plaatsen. Kennis van electrom. en colorometrische pH-bepaling vereischt. Zie verder de adv. in no. 28.

* * *

Groote Bierbrouwerij vraagt eenige jonge technologen of chemici, om na enkele jaren opleiding naar de tropen te worden uitgezonden als bedrijfsleider of assistent-bedrijfsleider. Zie verder de adv. in no. 30.

Voor „gevraagde betrekkingen” zie blz. 518.

Mededeeling van de Redactie.

Brieven en handschriften, die men tusschen 15 Augustus en 4 September naar het Redactiebureau zendt, ondervinden vertraging bij de behandeling.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

547.556.7

STUDIES IN DE DIAZOCHEMIE 1)

door

H. A. J. SCHOUTISSEN.

Er is wellicht in de organische scheikunde geen enkele reactie te noemen, die zoo buitengewoon algemeen en veelzijdig is als de diazoteeringsreactie. Zij verloopt met groote snelheid, hooge opbrengst en zonder in het algemeen moeilijkheden te bieden, terwijl de gevormde diazo-(nium)-verbindingen de gelegenheid bieden tot allerlei omzettingen naar zeer belangrijke producten, zoowel van theoretisch als van technisch standpunt gezien. Speciaal heeft de diazoteeringsreactie haar enorme beteekenis voor de kleurstoffen-, geneesmiddelen- en de lithografische industrie. Prof. Green is van meening, dat naar schatting thans 80 % der kleurstoffen van den handel met toepassing van de diazoteeringsreactie worden bereid uit de technische grondstoffen. Ook bewijst de zeer uitgebreide octrooi-literatuur de zeer groote technische beteekenis der diazoteeringsreactie. Het ligt derhalve voor de hand, dat op het terrein der *diazochemie* een zeer groote hoeveelheid arbeid is verricht, zoowel in de zuiver wetenschappelijke als in de fabriekslaboratoria. Saunders, wiens boek: „The aromatic diazo-compounds and their technical applications” (1936), ik onlangs in dit Weekblad besprak²⁾, zegt in het voorbericht: „One might hazard the guess that if all the papers and patents which have been published on diazo-compounds in English, French and German were printed seriatim, a volume of some *fifteen thousand quarto pages* would result”.

Men zal dus vermoeden, dat dit gebied, althans theoretisch, vrijwel is ontgonnen, maar niets is minder waar! De theoretische opbouw van dit terrein is ongetwijfeld in sterke mate geretardeerd door den scherpen pennestrijd tusschen Hantzsch en Bamberger (deze vult ongetwijfeld een boekdeel), die andere onderzoekers gewis heeft weerhouden van het betreden van dit gebied. Alhoewel de ontdekking der diazoteeringsreactie door Peter Griess dateert van 1858, duurde het eigenlijk tot 1899 vooraleer een zwakke poging werd gedaan om het mechanisme van deze belangrijke reactie te bemachtigen³⁾.

Alhoewel het mij door briefwisseling bekend is, dat diverse Universiteitslaboratoria sinds kort met de diazochemie zich meer intensief gaan bemoeien, veroorloof ik mij toch aan te dringen op een hernieuwde belangstelling voor dit gebied. Onder leiding van Prof. Böeseken werden te Delft in 1920 de theoretische studies, gevolgd door de toepassing der verkregen resultaten, begonnen⁴⁾. Er valt evenwel nog een berg werk, en zeer dankbaar werk, te verzetten. Bijna ben ik het eens met Saunders „conclusion”⁵⁾: „The reader who has

persevered to this point may well feel like the sage who in his youth departed from the discussion of the saints and doctors by that same door wherein he went. Advocates have been found to plead for every constitution for the diazocompounds which can be devised within the rules of valency. The impression too often left after the perusal of all the ink which has been spilled on the subject is a feeling that it is a decidedly unsatisfactory situation where such contrary arguments can fairly be urged to explain the same observation. A safe deduction from such a state of affairs is that some vital piece of information is missing, and meanwhile the question of the constitution of the diazo-compounds remains unsettled.” Deze uitspraak sluit aan bij een stelling van mijn proefschrift (1926): „een studie van het evenwicht diazonium \rightleftharpoons diazo is voor een grondig onderzoek van diazochemische reacties essentieel”. Tevens moet echter de „tegenstelling” tusschen de aromatische en de alifatische diazoverbindingen overbrugd worden (zie dissertatie, pag. 119—121). Onderwerpen liggen voor het grijpen, mits men zich eerst inworstelt in het groote feitenmateriaal. De uitwerking ervan zal een bijdrage leveren voor de nagedachtenis van Peter Griess, wiens diensten ten bate van de chemische wetenschap en van de kleurstofindustrie zoo schamper zijn gewaardeerd en beloond tijdens zijn leven, en niet te hoog kunnen worden aangeslagen.

Het is nu bijna 80 jaar geleden, dat Griess de eerste diazoverbinding bereidde (1858), terwijl het tevens spoedig 50 jaar geleden is, dat Peter Griess overleed (1888). Dit wettigt een kleine uitweiding over zijn persoon en zijn werkzaamheden, die in necrologieën⁶⁾ door A. W. Hofmann, door Emil Fischer en door Caro en in een opstel van de hand van H. Grossmann in deel 2, pag. 217 e.v. van: „Das Buch der grossen Chemiker” (1931) van Bugge, zijn vastgelegd.

In het begin van zijn studententijd onderscheidde Griess zich niet door bijzondere prestaties, tenzij men hieronder, van biochemisch standpunt, zijn „Sturm- und Drangperiode” wil meerekenen! Zijn voorliefde had het bier en dus ook de filosofie; later werd hij in Engeland bij de brouwerij Alsopp & Sons bierspecialist. Griess was een ouderwetsch student, derhalve deugde hij niet voor hij beroemd was. Uit zijn studententijd onder Kolbe te Marburg zijn verschillende anecdoten over hem bekend geworden. Hofmann geeft in een necrologie de volgende karakteristieke geschiedenis. Ter gelegenheid van een voorgenomen visite maakte een zijner vrienden Griess erop attent „dasz sich seine Wäsche nicht in untadeligem Zustand finde”. Griess antwoordde: „Lieber Freund, reine Wäsche lässt sich durch stramme Haltung ersetzen!”

Typisch voor zijn reputatie bij hooggeleerden is het feit, dat toen hij in 1856 solliciteerde naar een betrekking aan een chemische fabriek, de groote Kolbe hem vrijwel onvoldoende achtte. Maar, zooals het meer gaat, Griess werd een poos later Kolbe's assistent, en het is weer Kolbe geweest, die hem bij Hofmann introduceerde, waarop zijn benoeming volgde als Hofmann's

¹⁾ Bewerkt naar een lezing, gehouden voor den Chemischen Kring te Rotterdam op 10 Febr. 1936.

²⁾ Schoutissen, Chem. Weekblad 34, 222 (1937).

³⁾ Hantzsch en Schumann, Ber. 32, 169 (1899).

⁴⁾ Böeseken, Brandsma en Schoutissen, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 28, 936 (1920).

⁵⁾ K. H. Saunders, loc. cit., pag. 211.

⁶⁾ A. W. Hofmann, Ber. 24, 1007—1078 (1891).

assistent te Londen; en dit was geen weg-recom-mandeeren! Griess was inmiddels ijverig ge-worden en hij offerde alles wat hij bezat aan de chemie. R. Smitt vertelt de volgende roerende geschiedenis. Op zekeren dag werd anijszuur ge-nitreerd, de kolf sprong en het rookende salpeter-zuur kwam terecht op de pantalon van Griess; hij bleef ongedeerd, maar de broek was weg. Dit was voor hem een zware slag van het noodlot . . . want het was zijn eenige! Deze pijnlijke ervaring maakte hij zich ten nutte, want als assistent van Hofmann ziet men hem, onder algemeen gejuich van de Engelsche studenten, optreden met een rooden doek om den hals en met een blauwen voorschoot, die tot op zijn schoenen hing. Op straat droeg hij een cylinderhoed, van een model, dat in Oxfordstreet sinds jaren onbekend was. Het is echter een feit, daarvan getuigen zijn tientallen publicaties, dat hij een hard werker werd, mede doordat hij zich in Engeland opsloot in zijn kamer, omdat hij de taal niet voldoende meester was. Als assistent van A. W. von Hofmann verschijnen eenige publicaties op het door hem ontgonnen ge-bied, maar wij zien hem eerst goed aan het werk als hij in 1862 verhuist naar de bierbrouwerij van Alsopp & Sons, waar hij buiten zijn bedrijfsarbeid gedurende 25 jaar zijn wetenschappelijk werk voortzette. Griess zond dan zijn nieuw gevonden stoffen ter analyse naar zijn vriend Rudolf Schmitt in Dresden. Hempel vertelt hiervan het volgende: „Regelmässig kamen von Burton an den Ufern des Trents die von Griess dargestellten neuen Körper in kleinen Paketen, um in Dresden analysiert zu werden. Per Fracht kamen dann wohl gleichzeitig als willkommene Beilage Fässer von Alsopp's berühmten Pale Ale in ausgesuchter Quali-tät". Een dergelijke samenwerking moest wel suc-ces oogsten! Het schitterende experimenteele werk van Griess strekte zich uit over een zeer groot aantal diazoverbindingen en afgeleiden hiervan. Merkwaardigerwijze bleef Griess getrouw de diazoteering verrichten met salpeterigzuur, dat hij bereidde uit salpeterzuur en arseentrioxyde. De ni-treuze dampen werden geleid in een alcoholische op-lossing (gekoeld) van het amine of in een suspensie van het aminezout. Hij ontdekte het meerendeel der karakteristieke reacties van de diazoverbindingen. Door koken met water verkreeg hij phenolen, met aethylalcohol benzeen, met joodkalium werd de dia-zogroep door jodium vervangen, chloor bracht hij in de kern door omzetting van het platinachloride-dubbelzout met natriumhydroxyde. Tevens ontdekte hij de eerste azokleurstoffen, waarvan er eenige direct (1876) op de markt verschenen. Zijn eerste kleurstof was benzeen-azo- α -naphthylamine⁷⁾. Op technische schaal werd als eerste azokleurstof het anilinegeel vervaardigd: $C_6H_5N = NC_6H_4NH_2$ (octrooi van Dale 3307 (1863)). Daarop volgt het octrooi van Martius (1865) ter bereiding van vesuvine (Bismarck's bruin). Griess beval oxyazo-benzeen het eerst als kleurstof aan in 1866⁸⁾.

Het permanente contact met het bier verliep als volgt:

In 1862 verkondigde Prof. Payen te Parijs in

een populaire lezing, dat de Engelsche brouwers de bitterheid van het „pale-ale” verhoogden door toe-voeging van strychnine. Die opmerking kwam via een Fransch tijdschrift in de Engelsche couranten. Deze onzin werd geloofd, de bieromzet liep terug en een chemicus van een groote Engelsche brou-werij kwam bij Hofmann (zijn vriend) aanwan-delen met het verzoek een tegenartikel te willen schrijven. Hofmann in samenwerking met Craham toonden aan, dat de bieren van Allsopp & Sons geen spoor van dit gift bevatten. Een en ander was ten slotte aanleiding om Griess als extra-bierbewaker aan te stellen bij bovengenoemde firma. Hier zette Griess zijn werk met volle kracht voort.

Het verhaal van Griess over zijn ontdekking is teekend⁹⁾. In opdracht van Prof. Kolbe in Marburg werkte Dr. Gerland aan het onder-werp: „de inwerking van salpeterigzuur op aminobenzoëzuur”. Hij verkreeg aldus oxyben-zoëzuur, hetgeen wees op een omzetting, die toen van groot belang werd geacht. Griess trachtte op dezelfde wijze aminodinitrophenol om te zetten in oxydinitrophenol, maar in plaats daarvan ver-kreeg hij een stof met zulke opvallende en typische eigenschappen, dat hij op slag concludeerde, dat deze verbinding tot een totaal nieuwe klasse be-hoorde. Uit de analyse bleek spoedig, dat deze eigenaardige verbinding de samenstelling had:



Hij onderwierp daarna andere aminoverbindingen op dezelfde wijze aan de inwerking van salpeter-igzuur en hij verkreeg in haast ieder geval de cor-respondeerende diazoverbinding. Zijn succes dankte hij aan de omstandigheid, dat hij de aminoverbin-ding in de koude behandelde, terwijl vroegere onder-zoekers, Hunt en Gerland, de reactie steeds bij hogere temperaturen deden verlopen, waarbij natuurlijk geen diazoverbindingen kunnen bestaan.

Op de ontdekking der aromatische diazoverbin-dingen volgde in 1883 die der alifatische reeks, toen Curtius de aethylester van diazo-azijnzuur isoleerde. Deze ontdekking werd uitgebreid en vast-gelegd in een groot aantal brillante publicaties, o.m. door Staudinger en zijn leerlingen. Von Pechman vond in 1894 de eenvoudigste verbin-ding dezer reeks, het diazomethaan.

Voor het verdere betoog laten wij deze alifati-sche diazoverbindingen buiten beschouwing, hoe in-teressant zij overigens ook zijn.

Hantschen Schumann¹⁰⁾ vonden, dat de diazoteeringsreactie bimoleculair is en met groote snelheid verloopt. Hun zeer onnauwkeurige onder-zoekingsmethode, gebaseerd op het bepalen van de hoeveelheid jodium door het resteerende salpeterig-zuur uit het toegevoegde jodide na verschillende tijden vrijgemaakt en dan nog wel in zure oplossing, waarin de diazoteering niet geremd wordt (Trommsdorff-reactie), gaf als resultaat, dat *alle aminen met dezelfde groote snelheid worden gediazoteerd*. Schumann¹¹⁾ komt een jaar later tot hetzelfde resultaat op grond van geleidbaarheidsmetingen. Het

⁷⁾ P. Griess, Phil. Trans. (1864) 679.

⁸⁾ P. Griess, Ann. 137, 88 (1866).

⁹⁾ P. Griess, Ann. 117, 1 (1861).

¹⁰⁾ loc. cit.

¹¹⁾ Schumann, Ber. 33, 527 (1900).

onderzoek van Tassilly¹²⁾, waarbij de diazoteeringsnelheid gemeten werd langs spectrofotometrischen weg door koppeling na bepaalde tijden van een bepaalde hoeveelheid van het reactiemengsel met Schäfferzout, bevestigt het bimoleculaire karakter der reactie, maar brengt tengevolge van onnauwkeurigheid der onderzoekingsmethode geen scherpe nieuwe conclusie aan het licht. In 1920 werd de studie dezer reactie opnieuw ter hand genomen door Böeseke, Brandsma en mij¹³⁾. Hierbij werd het principe van de methode van Tassilly gevolgd (zij het dan op meer geperfectioneerde wijze en systematischer) met dit verschil tevens, dat gebruik gemaakt werd van een colorimeter ter vergelijking van de hoeveelheid gevormde azokleurstof na diverse tijden. Gevonden werd: 1e. De diazoteeringsreactie is bimoleculair; 2e. de snelheid der reactie is buitengewoon groot; 3e. de snelheid der diazoteering, onder geheel dezelfde omstandigheden uitgevoerd, is groter naarmate de substituent meer *negatief* is (negatief bedoeld in den zin der nitrogroep); 4e. De ortho-gesubstitueerde aminen worden het snelst gediazoteerd, daarop volgen de para-derivaten en ten slotte de metaverbindingen. Ik moge hier uitdrukkelijk aan toevoegen, dat wij vrijwel uitsluitend negatief gesubstitueerde aminen onderzochten, de andere geven storing bij het colorimetrisch onderzoek tengevolge van het optreden van gekleurde bijproducten.

Nu werd verder bewezen¹⁴⁾, dat de diazoteeringsreactie *niet* verloopt tusschen het *vrije amine* en salpeterigzuur, zooals diverse handboeken, waaronder Meyer-Jacobson, aangeven, maar tusschen het *zout van het amine* en salpeterigzuur (*vijfwaredige stikstof*). Het is evenwel bekend, dat de basiciteit der negatief gesubstitueerde aminen *afneemt* in de volgorde: *meta*, *para*, *ortho*, voor de onderzochte aminen. Het blijkt derhalve, dat de substituenten in de benzeenkern een tweevoudigen maar *tegengesteld* invloed uitoefenen op de snelheid der diazoteeringsreactie: 1e. Een *vermindering der snelheid* met het negatiever zijn, van den substituent, tengevolge van de verminderde basiciteit van het amine, en dus, onder gelijke omstandigheden, van de concentratie aan aminozout; 2e. een *toeneming van de snelheid* naarmate de substituent negatiever is, als gevolg van den invloed van de groep op de eigenlijke reactie tusschen aminezout en salpeterigzuur. Latere onderzoekers Ueno en Suzuki¹⁵⁾, hebben de hierboven in het kort geschetste resultaten bevestigd, inclusief de snelheidstoename bij toevoeging van overmaat zoutzuur¹⁶⁾.

Uit het onder 1 en 2 gemelde volgt nu direct, dat, indien substituenten in de kern zó'n sterke negatieve werking uitoefenen, dat van zoutvorming vrijwel geen sprake is, zelfs in vrij sterk zure oplossing de diazoteering slechts *uiterst langzaam* verloopt. Dit verklaart reeds volkomen, dat de literatuur wemelde van aminen, die niet konden worden gediazoteerd, vóór

de onderzoekingen te Delft werden begonnen. Vaak kreeg dan „*Sterische Hinderung*” de schuld; een ander maal werden ter verklaring theorieën opgesteld van zeer gewrongen aard, door Cain en door Morgan¹⁷⁾, ter verklaring van het verschijnsel. Het spreekt nu echter vanzelf, dat men in deze gevallen het uiterste zal moeten betrachten om het amine tot zoutvorming te dwingen, maar... tevens moet vrij salpeterigzuur aanwezig zijn. Dit nu zijn vaak twee tegenstrijdige factoren. De methode van diazoteeren volgens Gattermann, die natuurlijk wel eens lukt, is een sprekend voorbeeld van het gebrek aan dit inzicht. Deze werkwijze geeft den indruk, dat nitrosylzwavelzuur diazoteerend zou werken. In werkelijkheid vindt de diazoteering plaats na het uitgieten van het reactiemengsel in water, dus in de fijne suspensie van het amine in de omgeving van zuur en salpeterigzuur, in wezen is zij dus identiek met de gebruikelijke methode van diazoteeren van *p*-nitroaniline en eenige andere aminen. Deze methode heeft echter geenszins een algemeene toepassing, mede op grond van de instabiliteit der gevormde diazo(nium)-verbinding, indien deze bijv. meer nitrogroepen bevat. Het is mij gelukt op twee manieren het bewijs te leveren, dat nitrosylzwavelzuur, waarin het salpeterigzuur stevig gebonden zit, niet diazoteerend werkt. Lost men 2½ g *p*-aminobenzaldehyd op in 30 cm³ geconcentreerd zwavelzuur en mengt men dit met de theoretische hoeveelheid nitrosylzwavelzuur (bereid uit 1.45 g natriumnitriet en 15 cm³ sterk zwavelzuur bij 0°), en laat men het reactiemengsel gedurende 2 uur staan (0° C), dan slaat, bij toevoeging van nitrobenzeen, dat zich met sterk zwavelzuur mengt, het oranje-kleurige *p*-aminobenzaldehyd onveranderd neer. Er is dus van diazoteering geen sprake. Op de volgende wijze werkend is het bewijs eveneens te leveren. Een oplossing van aniline in sterk zwavelzuur wordt gemengd met de theoretische hoeveelheid nitrosylzwavelzuur bij 0°. Nu wordt een groote hoeveelheid sterk salpeterzuur d. 1.51 toegevoegd en na twee uur wordt het reactiemengsel uitgegoten in een oplossing van potasch met ijs en gekoppeld met β -naphthol. Het koppelingsproduct was *m*-nitrobenzeen-azo- β -naphthol, smpt. 193°; het product bevatte slechts zeer geringe hoeveelheden benzeen-azo- β -naphthol, smpt. 133°. Hieruit blijkt dus, dat nitreering tijdens de aanwezigheid van nitrosylzwavelzuur heeft plaats gehad. Diazoverbindingen, zooals benzeendiazoniumsulfaat, worden evenwel onder deze omstandigheden *niet* genitreerd volgens mijn ervaringen¹⁸⁾. Diazoteering met nitrosylzwavelzuur in de oorspronkelijke oplossing is derhalve uitgesloten. Gattermann's werkwijze, alhoewel ze in eenige gevallen uitkomst kan geven, kan nooit pretendeeren van algemeene toepassing te zijn, en nog minder de theorie dezer reactie te verduidelijken. Voor sterk negatief gesubstitueerde aminen is deze methode zonder beteekenis, omdat de eventueel gevormde diazoverbindingen, die verkregen zijn na het uitgieten in ijswater, zeer snel worden ontleed.

Nu vond ik bij gelegenheid van een onderzoek over de inwerking van salpeterigzuur op phenolen¹⁹⁾, dat toevoeging van sterk fosforzuur (s.g. 1.7) bij nitrosylzwavelzuur een fraaie blauwkleuring veroorzaakte,

¹²⁾ Tassilly, Compt. rend. 157, 1148 (1913), 158, 335 en 489 (1914).

¹³⁾ loc. cit.

¹⁴⁾ Schoutissen, diss. Delft, 1926 en J. Am. Chem. Soc. 58, 259 (1936).

¹⁵⁾ Ueno, Suzuki, J. Soc. Chem. Ind. Japan 36, 615 B (1933).

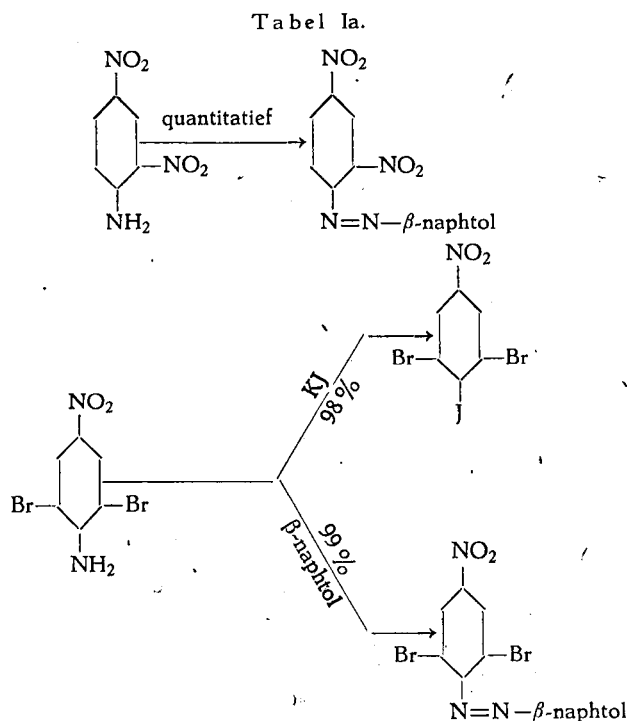
¹⁶⁾ Schoutissen, J. Am. Chem. Soc. 58, 259 (1936), Diss. Delft, 1926, pag. 31—46.

¹⁷⁾ Verg. Cain, The Chemistry and Technology of the Diazocompounds (1920), pag. 186 e.v.

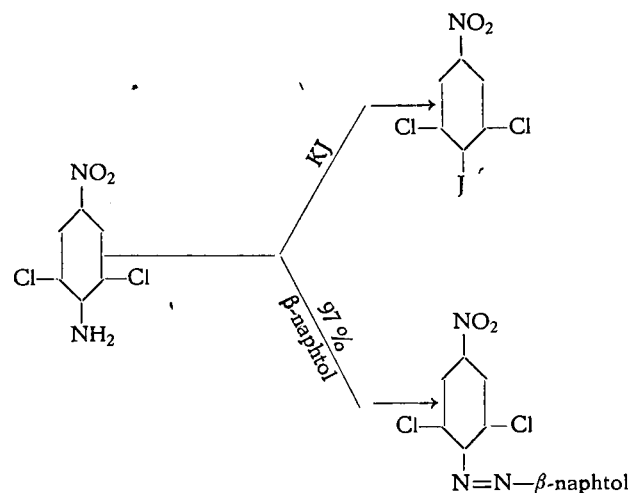
¹⁸⁾ Schoutissen, Rec. trav. chim. 40, 763 (1921).

hetgeen wees op de afsplitsing van N_2O_3 . Het verdere onderzoek wees uit, dat de inwerking van een mengsel van nitrosylzwavelzuur en geconcentreerd fosforzuur (in bepaalde verhouding) een rustige nitrosering, gevolgd door een regelmatige indophenolvorming, veroorzaakte op eenige phenolen, terwijl oxazinecondensatie onder die omstandigheden niet optrad. Het gelukte tevens met behulp van bovengenoemd mengsel zeer zwak basische aminen te diazoteeren. De omstandigheden zijn dan ook bij uitstek gunstig: sterk zuur medium gecombineerd met aanwezigheid van vrij salpeterigzuur. De diazotering van de door van Duin en Roeters van Lennep²⁰ te zelfder tijd bereide sterk negatief gesubstitueerde aminen, pikramid inclusief, verliep vlot. Gelijkzeitig vond Misslin²²) een methode ter diazotering van pikramid, die gebaseerd is op het gebruik van nitrosylzwavelzuur en ijsazijn. Het gebruik van fosforzuur biedt in vele gevallen voordeelen, omdat dit zuur in tegenstelling met ijsazijn ook bij zeer lage temperaturen ($-20^{\circ}C$), waarbij de diazotering in de moeilijke gevallen moet worden uitgevoerd, geen last veroorzaakt door kristallisatie en bovendien geen aanleiding geeft tot de vorming van diverse bijproducten. De diazoteringmethode met nitrosylzwavelzuur en fosforzuur is nadien door verschillende onderzoekers met succes toegepast. De door mij onderzochte aminen zijn met opgave van eindproduct en rendement weergegeven in tabel I (a, b, c).

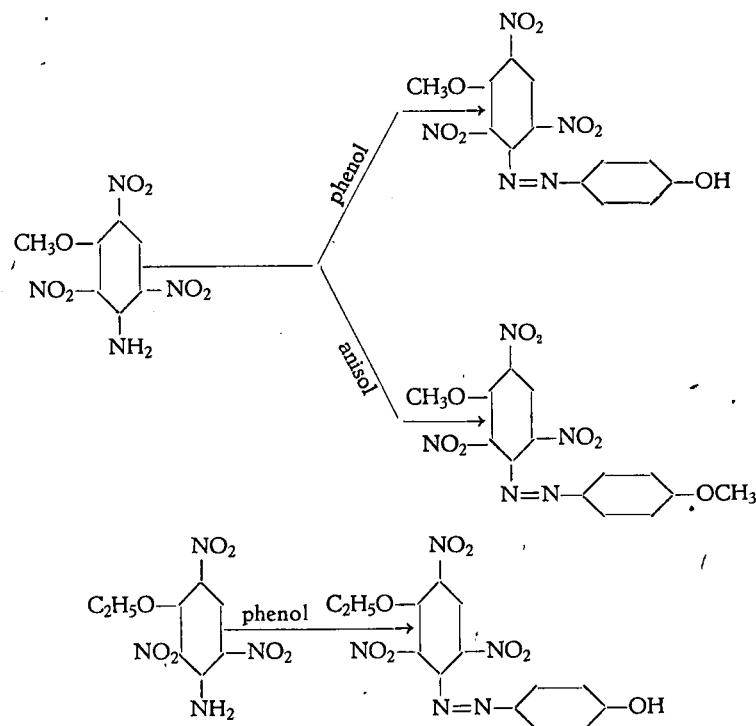
Nadat ik nu aan de hand van de hierboven aangegeven principes een diazoteringmethode had gevonden, waarmede een flinke bres werd gesloten in de zogenaamd niet diazoteerbare aminen, lag het voor de hand eveneens de phenyleendiaminen op tetrazoteerbaarheid te onderzoeken. Een nieuwe over-



- ¹⁹) Schoutissen, Rec. trav. chim. 40, 753 (1921).
²⁰) Van Duin en Roeters van Lennep, Rec. trav. chim. 39, 145 (1920).
²¹) Misslin, Helv. Chim. Acta 3, 626 (1920); Chem. Zentr. I, 241 (1921).
²²) Hantzsch en Borghaus, Ber. 30, 93 (1897).

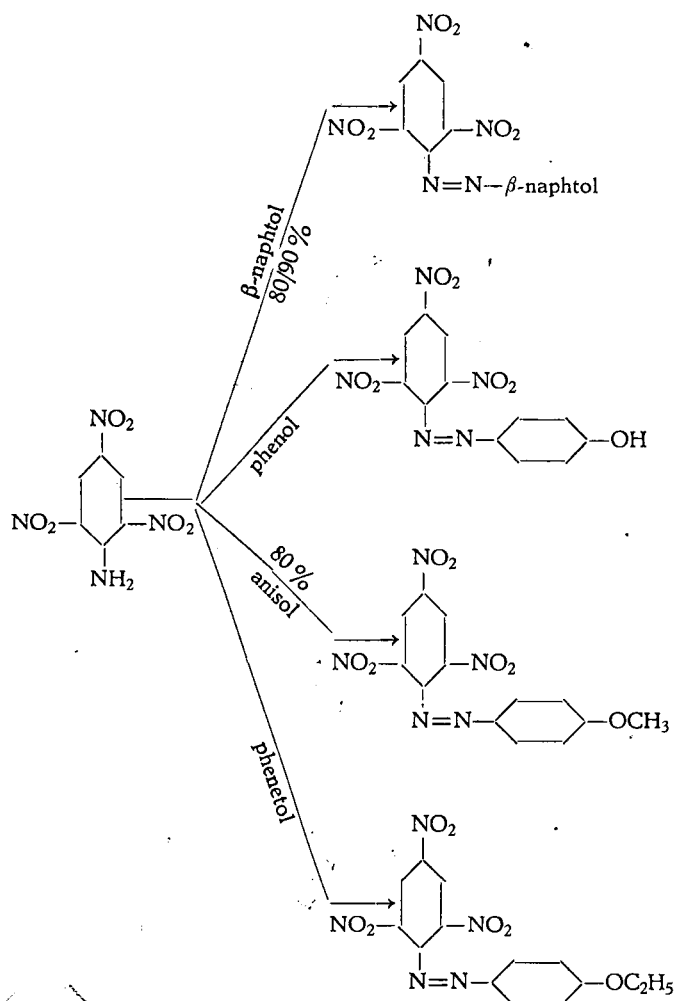


Tabel Ib.



weging, waarover straks meer (negatief karakter der diazoniumgroep) deed veel hoopvol verwachten. Deze diaminen namelijk stonden als *niet-* of *zeer moeilijk tetrazoteerbaar* te boek. Het begint al direct bij het *m*-diaminobenzeen, dat bij inwerking van salpeterigzuur het z.g. Bismarck-bruin vormt, al wil ik hier direct aan toevoegen, dat het Hantzsch en Borghaus²²) gelukte de bis-diazoverbinding te bereiden. Zij werkten in sterk zoutzure oplossing met een overmaat nitriet, een quantitative tetrazotering werd echter niet bereikt. Evenmin werd in de literatuur een quantitative tetrazotering van *p*-diaminobenzeen vermeld. Steeds ontstonden *mengsels* van diazo- en tetrazo-verbinding. Van de negatief gesubstitueerde diaminen was het nooit gelukt tetrazotering te bereiken; wij komen hier straks op terug. In de techniek bereidt men dan ook de belangrijke reeks der bis-azokleurstoffen van *p*-diaminobenzeen en afgeleiden door uit te gaan van de monoacetylverbinding (werkwijze Nietzki) of van *p*-nitroanilinen (werkwijze Meldola). Door diazoteeren

Tabel Ic.



dezer verbindingen en koppelen met den gewenschten azocomponent bereidt men eerst kleurstoffen van het mono-azo-type, hierna volgt verwijdering van de acetylgroep door verzeeping of reductie van de nitrogroep met natriumsulfide. Daarna wordt de gevormde aminogroep op haar beurt gediazoteerd en gekoppeld met een azocomponent. Het falen der tetrazotering van deze aminen kon bij voorbaat worden voorspeld!

Het is sinds lang bekend, dat het karakter der aromatische aminen door het intreden van substituenten in de kern gewijzigd wordt. Zoo vermindert bijv. de invoering van een nitrogroep, zelfs indien zij op de metaplaats staat, zeer sterk de basiciteit van het aromatische amine. Ook bij de diaminen treden door het invoeren van negatieve substituenten veranderingen op in de basiciteit van de beide aminogroepen. Zooals bekend, geeft *p*-diaminobenzeen tweezurige zouten. Dit is ook nog het geval met monochloor-, evenals waarschijnlijk met symm. dichloor- en dibroom-*p*-diaminobenzeen. De mononitroverbinding van *p*-diaminobenzeen daarentegen geeft volgens Bülow²³⁾ slechts een éénzurig zout. Wolff²⁴⁾ vond hetzelfde voor 2-6-dichloor-*p*-diaminobenzeen, benevens een nog veel sterker verzwakte neiging tot zoutvorming bij trichloor- en dichloor-nitro-*p*-diaminobenzeen. Krause²⁵⁾ vond, dat tetrachloor-

p-diaminobenzeen zelfs uit sterk zoutzuur kan worden omgekristalliseerd; in dit diamine is dus de basiciteit van beide aminogroepen zeer gering. Zouten van trichloor-nitro-*p*-diaminobenzeen zijn slechts bestendig in sterk zoutzuur en sterk zwavelzuur; zij ontleden bij verdunning met weinig water onder afscheiding der vrije base. Uit deze feiten volgt dus, dat in de kern aanwezige negatieve substituenten de basiciteit van de beide aminogroepen in de diaminen sterk verminderen.

Nu bleek uit het voorafgaande, dat *diazotering slechts mogelijk is, indien de aminogroep in een ammoniumgroep is omgezet*. Bij het *p*-diaminobenzeen, dat gemakkelijk tweezurige zouten kan vormen, zal de eerste *diazotering* geen moeilijkheden bieden en plaats kunnen vinden bij vrij geringe zuurconcentraties. Zoodra nu echter een diazoniumgroep in de kern is getreden, zal deze door haar buitengewoon sterk negatief karakter²⁶⁾, dat ongeveer overeenkomt met 2 nitrogroepen op de plaatsen ortho en para t.o.v. den substituent, de basiciteit van de overgebleven aminogroep zeer sterk verminderen. Dan zal zoutvorming en dus ook de *diazotering* van deze aminogroep slechts kunnen verkregen worden bij zeer hoge zuurconcentraties. Het probleem van het tetrazoteren van aromatische diaminen is derhalve teruggebracht tot dat van het diazoteren van sterk negatief gesubstitueerde aminen. De nitrosylzwavelzuur-fosforzuurmethode zal dus uitkomst kunnen bieden. Deze theoretische opzet werd door het experiment ten volle bevestigd.

Met de toepassing van de bovengenoemde methode verloopt de tetrazotering vlot voor: *p*-diaminobenzeen, *p*-diaminobenzeen-sulfonzuur, nitro-*p*-diaminobenzeen, 2-5-dichloor-, 2-6-dichloor-, 2-6-dibroom-, trichloor-*p*-diaminobenzeen en, last not least ook voor *o*-diaminobenzeen. Voor het *o*-diaminobenzeen heb ik tetrazotering op overtuigende wijze kunnen aantoonen door omzetting van de tetrazo(nium)-verbinding met kaliumjodide; ongeveer 20% *o*-dijoodbenzeen werd verkregen²⁷⁾. Verschillende factoren, die trouwens kunnen worden verwacht (geringe stabiliteit der tetrazo(nium)-verbinding, koppeling met ontledingsproducten, enz.), hebben een ongunstigen invloed op het rendement. H. H. Hodgson en J. Walker²⁸⁾ zijn er later in geslaagd een hooge opbrengst van *o*-dichloorbenzeen te verkrijgen door toepassing van de methode Misslin (loc. cit.), welke bij hun eerste publicatie ongeveer 12 jaar bekend was, maar uitdrukkelijk vermeld wordt als „Our method”²⁹⁾. Ten aanzien van de door hen beweerde prioriteit verwijs ik naar mijn publicaties: Rec. trav. chim. 40, 763 (1921); Chem. Weekblad 19, 217 (1922); diss. Delft 1926, en J. Am. Chem. Soc. 55, 4531 (1933). In ieder geval is dus het sprookje uit de wereld geholpen, dat *o*-diaminobenzeen met salpeterigzuur uitsluitend een Bis-marckbruinachtige verbinding vormt dan wel tot azimide-vorming aanleiding geeft. De tetrazotering van *p*-diaminobenzeen en afgeleiden verloopt op

²⁶⁾ Schoutissen, Rec. trav. chim. 40, 763 (1921); J. Am. Chem. Soc. 55, 4535 (1933); idem 55, 4541 (1933); Chem. Weekblad 19, 217 (1922).

²⁷⁾ Schoutissen, Diss. Delft 1926, pag. 90; J. Am. Chem. Soc. 55, 4540 (1933).

²⁸⁾ Hodgson en Walker, J. Chem. Soc. London, 1935, 530.

²⁹⁾ Hodgson en Walker, Ibid. 1933, 1620.

²³⁾ Bülow, Ber. 29, 2284 (1896).

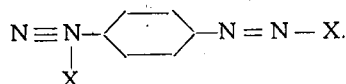
²⁴⁾ Wolff, Diss. Berlin, pag. 9 en 15 (1909).

²⁵⁾ Krause, Ber. 12, 51 (1879).

deze, bovengeschetste wijze voor vrijwel 100 %.

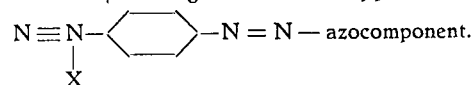
Toen dit gelukt was, meende ik een toepassing van het gevondene te kunnen maken, die ook van technisch belang kan zijn, terwijl zij tevens een nieuw bewijs geeft van het sterk „negatief karakter” der diazoniumgroep. H a n t z s c h heeft gevonden, dat een evenwicht moet worden aangenomen tusschen diazonium- en diazoverbinding, de ligging van dit evenwicht is zeer sterk afhankelijk van den zuurgraad: zuren drijven dit evenwicht in de richting van de diazoniumverbinding. Ook substituenten in de benzolkern hebben een uitgesproken invloed op de ligging van dit evenwicht. H a n t z s c h ging dit na door het meten van de geleidbaarheid van eenige benzeen-diazo(nium)cyanide-oplossingen. In tegenstelling met de diazocyaniden zijn de benzeendiazoniumcyaniden sterke electrolyten, zoodat uit de geleidbaarheid als het ware het percentage aan diazoniumverbinding kan worden bepaald. Nu vond hij, dat, terwijl de affiniteitsconstante der aryldiazoniumhydraten sterk afneemt naarmate de substituenten negatiever zijn, deze constante tot die der sterke alkaliën nadert indien positieve substituenten aanwezig zijn; m.a.w. het evenwicht $\text{diazonium} \rightleftharpoons \text{diaz}$ verschuift zeer sterk naar den diazokant met het negatiever worden der substituenten. G o l d s c h m i d t³⁰⁾ heeft verder exact bewezen, dat de koppelingsreactie door zuren wordt geremd: de snelheid der koppelingsreactie is omgekeerd evenredig met de concentratie der waterstof-ionen. Door combinatie van deze beide gegevens komt men tot de conclusie, dat de koppelingsreactie zich afspeelt tusschen de diazo-verbinding en den azocomponent. Het ligt dus voor de hand, dat sterk negatief gesubstitueerde diazo-verbindingen bij veel hogere zuurconcentratie nog zullen kunnen koppelen dan de minder negatief gesubstitueerde. Mijn onderzoekingen hebben dit volkomen bevestigd. Diazoverbindingen met meer nitrogroepen in de kern (tabel I) koppelen in het sterke zwavelzuur-fosforzuur-medium snel met phenol en β -naphthol. K u r t H. M e y e r en L e h n a r d vonden³¹⁾, dat sterk negatief gesubstitueerde diazoverbindingen niet alleen met phenolen, maar ook met hunne aethers kunnen koppelen en het bleek, dat de snelheid der koppeling grooter was naarmate de diazoverbinding meer krachtig negatieve groepen bevatte. Uit proefnemingen, vastgelegd in tabel I, blijkt dat de onderzochte afgeleiden van aniline met nitrogroepen in de kern, eveneens koppelen met aethers in het sterk zure medium zwavelzuur-fosforzuur.

Beschouwen we nu *p*-diaminobenzeen, welks tetrazotering met fosforzuur-nitrosylzwavelzuur quantitief verloopt. Indien de diazoniumgroep een buitengewoon sterk negatieve groep is, kan men verwachten, dat de tetrazoniumverbinding zelfs in sterk zure oplossing ten deele omgezet is in den diazonium-diazo-vorm:



Immers, de eene diazoniumgroep bewerkt als sterk negatieve groep de omzetting van de tweede naar den diazotoestand. M.a.w. getetrazoteerd *p*-diaminobenzeen gedraagt zich als gediazoteerd 2-4-dinitro-

aniline en pikramid. Derhalve zal dan, zelfs in het sterk zure zwavelzuur-fosforzuurmedium koppeling moeten optreden met phenol en β -naphthol, maar bovendien met anisol, phenetol en andere aromatische aethers. De proefnemingen hebben deze voorspelling volkomen bevestigd³²⁾. Een tweede conclusie kan hieraan worden toegevoegd. De koppeling van het getetrazoteerde *p*-diaminobenzeen in het genoemde sterk zure medium moet *éénzijdig* zijn; een diazogroep zal na de eerste koppeling het vermogen missen tot vorming van een azoverbinding. Zoodra immers tengevolge van de koppeling der diazogroep een azogroep in de kern is getreden (welker natuur ten hoogste zwak negatief is), kan men verwachten, dat de resterende diazoniumgroep geheel in dit medium als diazoniumgroep is vastgelegd. Dan zal dus eerst in zwak alkalische of zwak zure oplossing een tweede azocomponent kunnen worden aangelegd. De experimenten hebben ook deze verwachting volkomen bevestigd³²⁾. Het getetrazoteerde *p*-diaminobenzeen koppelt in de oorspronkelijke fosforzuur-zwavelzuuroplossing zeer snel met phenol, β -naphthol, α -naphthol, maar ook met anisol, phenetol en naphtholaethers tot diazonium-azoverbindingen van het type:



Bijproducten treden vrijwel niet op. Door uitgieten in water scheidt zich de diazonium-azo-verbinding in kristallijnen vorm af en men kan haar omkristalliseeren uit water bij 30—40° C. Van vorming van bis-azoverbindingen is geen sprake, hetgeen blijkt uit de volledige oplosbaarheid in water. Door uitzouten zijn deze verbindingen kristallijn te isoleeren. Ook de typische reactie van N i e t z k i - M e l d o l a, de blauwkleuring na toevoeging van alkali, gelukt met deze verbindingen. Het is mogelijk, dat een en ander technische beteekenis heeft, immers vervalt op deze wijze het verzeepings- of het reductie-proces, dat ik hier vóór noemde, ter bereiding van *p*-phenyleen-bis-azokleurstoffen. De producten der eerste koppeling zijn op eenvoudige wijze (eventueel door uitzouten) te isoleeren en daarna kan de tweede koppeling geschieden met een willekeurigen component. Zoowel voor meta- als voor para-diaminobenzeen is deze werkwijze gelukt³³⁾. Deze onderzoekingen bevestigen opnieuw de premisse van het sterk negatieve karakter der diazoniumgroep. Zelfs een diazoniumgroep op de *meta*-plaats heeft een uitgesproken effect. Ik wil dit als volgt toelichten: *m*-nitrobenzeen-diazonium-verbindingen koppelen in sterk zure oplossing *niet* met phenolen en naphtholen en dus zeker niet met hunne aethers. Gediazoteerd 3-5-dinitroaniline koppelt onder dezelfde omstandigheden snel met phenolen en naphtholen, maar niet met de aethers hiervan. Daarvoor is de negatieve invloed nog te gering. Aangezien nu uit tabel 2 blijkt, dat een diazoniumgroep op de paraplaats ongeveer den invloed evenaart van twee nitrogroepen, resp. op de plaatsen ortho en para, kunnen we getetrazoteerd *m*-diaminobenzeen in zijn gedrag het best vergelijken met gediazoteerd 3-5-dinitroaniline. Daar dit laatste wél koppelt met phenol en β -naphthol, maar niet met anisol, kan verwacht worden, dat getetrazoteerd *m*-diaminoben-

³⁰⁾ Goldschmidt, Ber. 32, 355 (1899); 30, 670 (1897).

³¹⁾ K. H. Meyer en Lehnard, Ann. 398, 74 (1913).

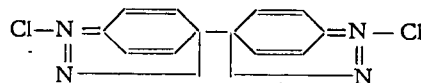
³²⁾ Schoutissen, J. Am. Chem. Soc. 55, 4541 (1933); Chem. Weekblad 19, 217 (1922); Diss. Delft (1926).

³³⁾ Schoutissen, Rec. trav. chim. 54, 381 (1935).

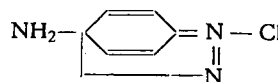
zeen in het sterk zure diazoteeringsmedium hetzelfde gedrag vertoont. Uit experimenten ³⁴⁾ bleek mij, dat getetrazoteerd *m*-diaminobenzeen vlot koppelt met β -naphthol, α -naphthol, phenol, resorcinol, *o*-kresol, Schäferzout (2-naphthol-6-sulfonzuurnatrium), H-zuur (1-8-aminonaphthol-3-6-disulfonzuur). Het koppelen met *anisol* verloopt in de sterk zure oplossing, volgens de voorspelling, zeer langzaam. Ook nu werden fraai gekristalliseerde diazo-azo-verbindingen met phenol enz. als azocomponent verkregen, eventueel na uitzouten der oplossing. Deze producten werden daarna in zwak zure of zwak alkalische oplossing gekoppeld met een tweeden component. Ik wil er tevens op wijzen, dat men aan de hand van deze tabel (II), die kan worden uitgebreid, een eenvoudige methode heeft om het karakter van een substituent te begrenzen. Uit deze tabel spreekt tevens duidelijk het verschil in onderlinge beïnvloeding tusschen twee aminogroepen tijdens de diazotering van *p*-diaminobenzeen en benzidine.

Om een indruk te geven van hetgeen op deze wijze met eenvoudige redeneeringen en eenvoudige experimenten is bereikt, citeer ik uit het standaardwerk van Cain. Cain verklaart waarom *p*-diaminobenzeen in twee stadia door salpeterigzuur wordt omgezet en benzidine niet en waarom negatief gesubstitueerde *p*-diaminen niet kunnen worden getetrazoteerd, op de volgende wijze ³⁵⁾. „We shall now consider some phenomena in diazochemistry which have hitherto remained unexplained by any of the former theories. When we compare *p*-phenylenediamine and benzidine, we find a great difference in their behaviour towards nitrous acid. The former is converted into the tetrazocompound only with difficulty and under special conditions, but the latter changes with perfect readiness. According to the Blomstrand or Kékulé formula this cannot be

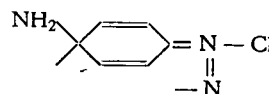
explained, but light is thrown on the mechanism of the reaction by the following considerations. Benzidine, when tetrazotised, becomes:



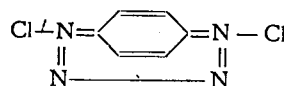
but the first stage in diazotising *p*-phenylenediamine must give a compound of formula:



We now obtain a compound containing an amino-group, which is in the para-position with respect to the carbon atom, all of the affinities of which are satisfied, and therefore it cannot link up with a second nitrogen atom. This explains why the tetrazotisation does not proceed normally. Under the special conditions necessary, however, the linking between the aminic carbon atom and the tervalent diazonitrogen atom is broken, thus:



and now the aminogroup can be diazotised, for its added nitrogen atom unites with the corresponding nitrogen atom of the first diazogroup:



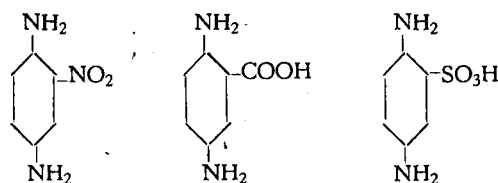
There are also several *p*-diamines in which only one aminogroup can be diazotised, thus:

³⁴⁾ Schoutissen, Rec. trav. chim. 54, 381 (1935).

³⁵⁾ Cain, loc. cit., pag. 188.

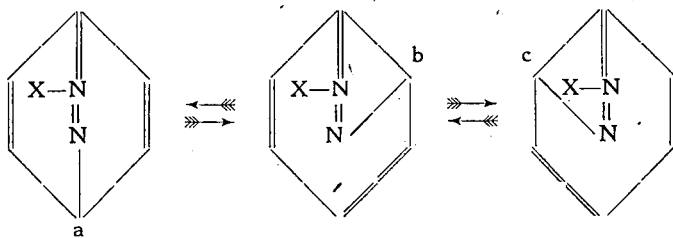
Tabel II.

Gediazoteerd	Azocomponent	
	β -Naphthol	Anisol
Aniline	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
<i>p</i> -Toluïdine	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
<i>p</i> -Anisidine	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
<i>p</i> -Aminophenol	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
<i>p</i> -Chlooraniline	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
<i>p</i> -Chlooraniline	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
<i>p</i> -Joodaniline	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
<i>p</i> -Aminobenzoëzuur	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
Sulfanilzuur	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
2-4-Dichlooraniline	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
2-4-Dibroomaniline	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
2-4-6-Trichlooraniline	Volkomen kleurloos	Volkomen kleurloos
2-4-6-Tribroomaniline	Langzame koppeling	Volkomen kleurloos
<i>p</i> -Nitroaniline	Langzame koppeling	Volkomen kleurloos
2-Chloor- <i>p</i> -nitroaniline	Snelle koppeling	Zeer langz. koppeling
2-Broom- <i>p</i> -nitroaniline	Snelle koppeling	Zeer langz. koppeling
2-6-Dichloor- <i>p</i> -nitroaniline	Snelle koppeling	Zeer langz. koppeling
2-6-Dibroom- <i>p</i> -nitroaniline	Snelle koppeling	Langzame koppeling
3-5-Dinitroaniline	Snelle koppeling	Langzame koppeling
2-4-Dinitroaniline	Snelle koppeling	Volkomen kleurloos
2-4-6-Trinitroanisidine	Zeer sn. koppeling	Snelle koppeling
2-4-6-Trinitrofenetidine	Zeer sn. koppeling	Snelle koppeling
2-4-6-Trinitroaniline	Zeer sn. koppeling	Snelle koppeling
<i>p</i> -Diaminobenzeen (getetrazoteerd)	Zeer sn. koppeling	Zeer sn. koppeling
Benzidine	Volkomen kleurloos	Snelle koppeling
		Volkomen kleurloos



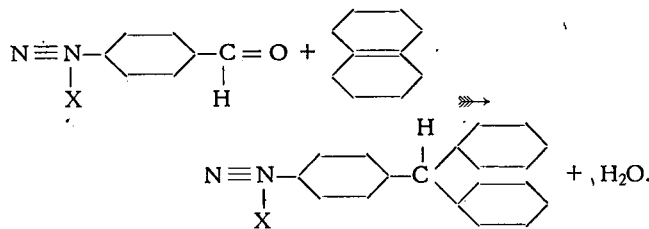
Here the same explanation as that given for the case of *p*-phenylenediamine probably holds good, but the para-linking may be rendered more stable by the presence of the acidic groups, and hence it does not break to allow the diazotisation of the second amino-group to take place. This is, however, broken when an azocompound is formed, so that the second aminogroup may now be readily diazotised."

Morgan bracht het er niet beter af met het aannemen van een chinoïde structuur-isomerie:



Dergelijke formuleringen zijn bovendien onhoudbaar op grond van de eigenschappen der diazonium-verbindingen. Met inachtneming van de sterk negatieve natuur der diazoniumgroep zijn deze verschijnselen volkomen te voorspellen en op eenvoudige wijze te verklaren. Ik zal U nog een ander voorbeeld geven van een succes, dat met het op den voorgrond stellen van het sterk negatief karakter der diazoniumgroep werd bereikt.

Stolz³⁶⁾ heeft gevonden, dat *p*-nitrobenzaldehyd opgelost in vrij sterk zwavelzuur met benzeen in een paar dagen condenseert tot een triphenylmethaan-derivaat, terwijl benzaldehyd in het geheel niet tot condensatie is te brengen onder deze omstandigheden. Ook geeft 2-5-dichloorbenzaldehyd onder dezelfde omstandigheden een zeer geringe opbrengst. Het lag dus voor de hand na te gaan of deze bekende condensatie volgens Bayer speciaal door negatieve substituenten wordt versneld. Een sprekend voorbeeld is het gediazoteerde *p*-aminobenzaldehyd. De volgende reactie kan dan optreden, waarbij de aldehyd-groep onder den sterk negativen invloed staat van een diazoniumgroep op de paraplaats. Inderdaad gelukte deze condensatie:³⁷⁾



Daartoe werd *p*-aminobenzaldehyd gediazoteerd volgens de genoemde fosforzuurmethode, omdat deze juist door de aanwezigheid van sterk zwavel-

zuur (en na extra zwavelzuur-toevoeging) mooie kansen tot condensatie biedt. De verkregen producten werden omgezet in het hydroxy- en in het jodiumderivaat van triphenylmethaan. Aangezien *p*-aminobenzaldehyd een product is, dat via *p*-nitrotolueen, op groote schaal wordt bereid, meen ik te mogen aannemen, dat bovengenoemde condensatiemethode, via de diazoniumverbinding, *technische* beteekenis heeft voor de kleurstoffenindustrie en *wetenschappelijke* voor de configuratiebepaling van triphenylmethaan-derivaten, vooral als men bedenkt, dat deze werkwijze nog uitgebreid kan worden tot de condensatie met aminen. Eenvoudig preparatief werk is het echter veelal niet, omdat men stuit op producten, die vaak harsachtig zijn en eerst na langen tijd kristalliseeren.

Daarna heb ik getracht zoowel het getetrazoteerde para- als het metadiaminobenzeen om te zetten in de respectieve dihydrazinen³⁸⁾. Deze schijnbaar zoo eenvoudige verbindingen had men tot dusver nooit kunnen verkrijgen door reductie van de bis-diazoniumverbinding, niettegenstaande verschillende onderzoekers getracht hebben door reductie met stannochloride tot deze stoffen te geraken volgens de bekende methode van Meyer en Lecco. Wieland en medewerkers schrijven nog in de Berichte van 1931³⁹⁾, dat deze reductie niet gelukt.

Ik ben er echter van overtuigd, dat thans de bereiding der dihydrazine-zouten van benzeen (meta para) geen moeilijkheden meer biedt. Tal van malen zijn deze verbindingen ook door mijn amanuensis, den heer A. Teeuw, in goede opbrengst bereid. Tetrazoteering verliep volgens de fosforzuurmethode, daarna werd, door uitgieten in een sterk afgekoelde oplossing van stannochloride in sterk zoutzuur, gereduceerd. Uitgaande van het aldus verkregen zoutzure zout van het dihydrazine gelukte het zoowel voor de meta-, als voor de para-verbinding door toevoeging van natriumacetaat en een component dihydrazonen van deze verbindingen te bereiden. De resultaten dezer onderzoekingen heb ik, zonder op finesses in te gaan, vastgelegd in tabel III. De resultaten zijn in volkomen overeenstemming met de onderzoekingen van Emil Fischer voor het phenylhydrazine. Thans krijgen we echter twee maal den betrokken substituent in de benzeenkern. Een en ander is aangegeven door „idem”. Tabel III geeft de afgeleiden van *p*-dihydrazinobenzeen, dezelfde resultaten werden ook voor de meta-derivaten verkregen⁴⁰⁾. Wieland en medewerkers³⁹⁾ schrijven, dat het door hen langs geheel anderen weg bereide *m*-dihydrazinobenzeen geen condensatie geeft met acetylazijnester. Het bleek mij echter, dat wèl een dihydrazon wordt gevormd, een kleurloze kristallijne verbinding (fraaie ruitvormige kristallen), die echter door licht snel oppervlakkig worden gekleurd, tot geel-oranje. In beide gevallen gelukte de condensatie met acetylaceton onder vorming van dipyrazol-afgeleiden.

Speciale beteekenis heeft de condensatie met acetylazijnester om na te gaan of dit dihydrazon, omgezet in een z.g. *dubbel antipyrine*, voor de geneeskunde van beteekenis kan zijn. Bij de heden-

³⁶⁾ Stolz, Ber. 20, 615 (1887); D.R.P. 40340.

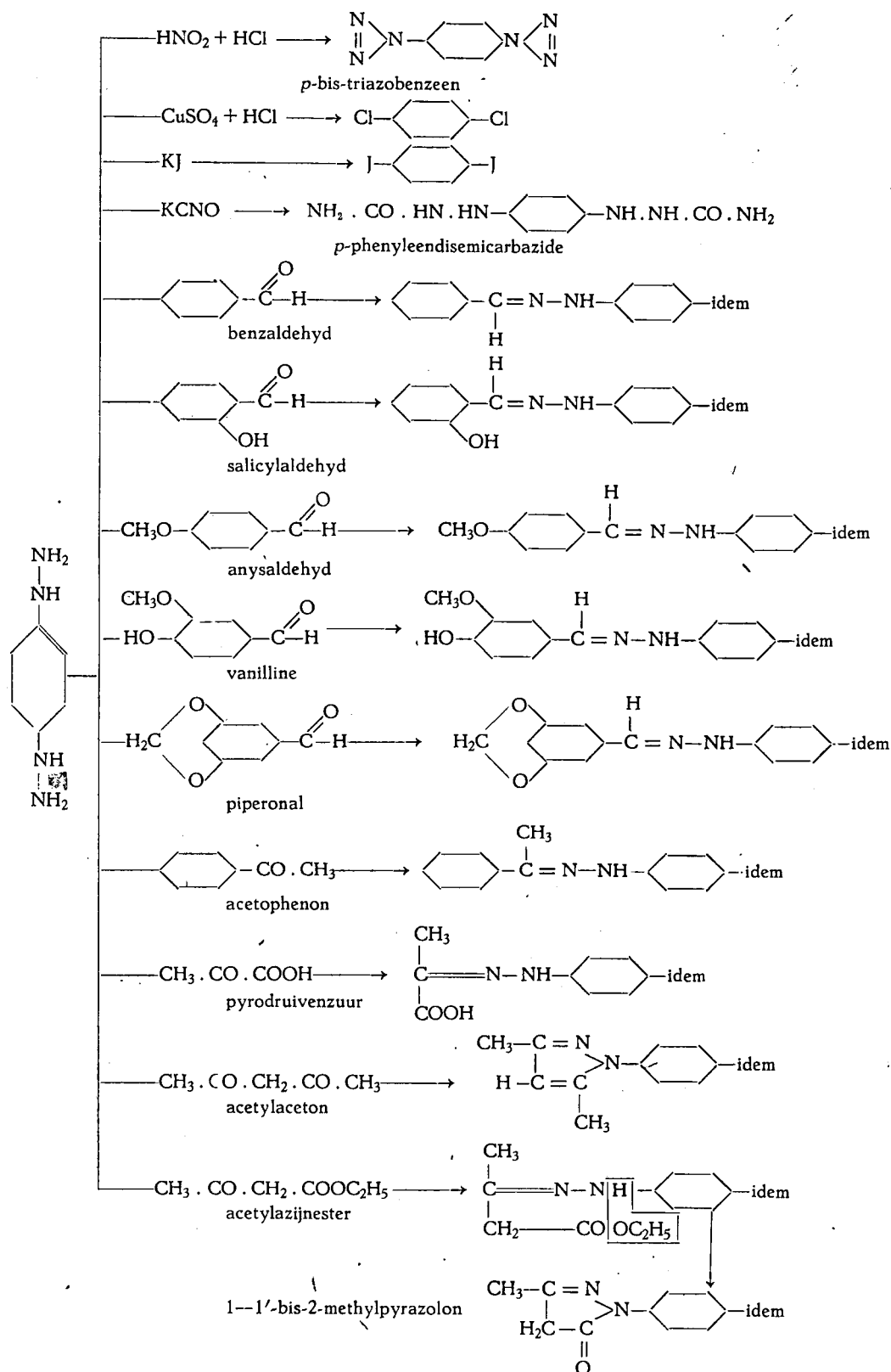
³⁷⁾ Schoutissen, Rec. trav. chim. 54, 97 (1935).

³⁸⁾ Schoutissen, Diss. Delft, 1926, pag. 106; J. Am. Chem. Soc. 55, 4545 (1933); Rec. trav. chim. 54, 253 (1935).

³⁹⁾ Wieland, Juchum en Maier, Ber. 64, 2515 (1931).

⁴⁰⁾ Schoutissen, Rec. trav. chim. 52, 869 (1933) en 53, 561 (1934).

Tabel 3.



daagsche toestanden bij het middelbaar onderwijs is de mogelijkheid afwezig, mijne onderzoekingen voort te zetten. Een deel ervan wordt voortgezet door Prof. Böesen en leerlingen te Delft, een ander deel door Prof. Ruggli en medewerkers te Basel.

Samenvattend kunnen we dus zeggen:

1°. De diazoteeringsreactie verloopt bimoleculair.

2°. Diazoteering vindt plaats tusschen aminezout en salpeterigzuur.

3°. Negatieve substituenten versnellen de reactie in toenemende mate in de volgorde *meta*, *para*, *ortho*.

4°. Toevoeging van een extra hoeveelheid sterk zuur (zoutzuur) heeft ten gevolge, dat in alle onderzochte gevallen de snelheid der diazoteeringsreactie toeneemt. Deze wordt grooter dan uit berekeningen was te verwachten.

5°. De diazoniumgroep is een buitengewoon sterk negatieve groep; haar karakter komt ongeveer overeen met den invloed van twee nitrogroepen op de ortho- en paraplaats in de benzeenkern.

6°. Het sterk negatieve karakter der diazoniumgroep is bewezen door bestudeering van:

a. het gedrag van diazoniumverbindingen t.o.v. sterk salpeterzuur;

b. de mogelijkheid van tetrazoteering van diaminen; *m*-diaminobenzeen, *p*-diaminobenzeen, diaminen met uitgesproken negatieve substituenten, en last not least *o*-diaminobenzeen, bij sterk verhoogde zuurconcentratie;

c. de éézijdige koppeling dezer bis-diazoverbindingen in sterk zure oplossing onder vorming van diazo-azoverbindingen;

d. de condensatiemogelijkheid van *p*-diazoniumbenzaldehyd met benzeen.

7°. Het bleek vrij eenvoudig getetrazoteerd *m*- of *p*-diaminobenzeen met behulp van stannochloride om te zetten in de overeenkomstige dihydrazinezouten.

8°. Dihydrazonen, zowel van de para- als van de meta-verbinding, werden bereid uit de zoutzure zouten der dihydrazinen na toevoeging van natriumacetaat. Zoowel met aldehyden als met ketonen treedt dan, analoog aan hetgeen bekend is uit de onderzoekingen van Emil Fischer, condensatie op tot hydrazonen, in dit geval dihydrazonen.

9°. Bij inwerking van acetylaceton werd direct een pyrazolon-derivaat verkregen (dubbel). Met acetylazijnester vormen zich dihydrazonen. Ringsluiting zal verbindingen kunnen opleveren, verwant met het bekende antipyrine.

10°. Een methode werd uitgewerkt ter bereiding van bis-azokleurstoffen, eventueel met twee verschillende componenten, zoowel voor de afgeleiden van meta- als van para-diaminobenzeen. In sterk zuur diazoteeringsmedium (fosforzuur-nitrosylzwavelzuur) vindt tetrazoteering plaats. In ditzelfde medium wordt gekoppeld met den eersten azocomponent. Daarna kan de tweede azocomponent in zwak zure of zwak alkalische oplossing worden aangelegd.

11°. Met behulp van de fosforzuur-methode gelukt de diazoteering van zeer zwak basische aminen. Eveneens worden *p*-diaminobenzeen en afgeleiden en zelfs *o*-diaminobenzeen vlot getetrazoteerd.

12°. Door het gevondene kunnen diverse verschijnselen uit de diazochemie op ongedwongen wijze worden verklaard, waardoor de theorieën van Cain en Morgan geen beteekenis meer bezitten.

Rotterdam, Juni 1937.

542.67

EEN EENVOUDIG TOESTEL VOOR AUTOMATISCHE FILTRATIE

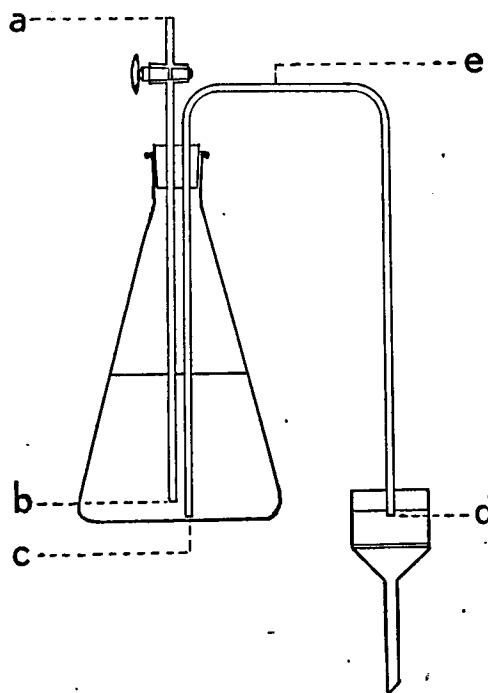
door

A. PH. WEBER.

Naar aanleiding van het artikel: „Apparatuur voor automatisch uitwasschen, filtreren en extraheeren”, van Prof. Dr. G. Kapsenberg, in het Chemisch Weekblad van 12 Juni 1937, acht ik het niet over-

bodig, hier een korte beschrijving te geven van een zeer eenvoudig, betrouwbaar en weinig kostbaar toestel, uitstekend geschikt voor automatisch filtreren, uitwasschen en extraheeren.

Het principe, waarop de werking berust, wordt verduidelijkt door de onderstaande figuur.



Een kolf (of een flesch) van willekeurige grootte is ingericht als vat van Mariotte en voorzien van een hevel, waarvan beide openingen in hetzelfde horizontale vlak liggen. Beide buizen hebben een inwendigen diameter van ± 5 mm; de uiteinden zijn recht afgesneden. De opening *c* van den hevel bevindt zich zoo dicht mogelijk boven den bodem van de kolf, terwijl de opening *b* van de luchtbuis 1 cm boven *c* en *d* is geplaatst. Stelt men den hevel in werking, dan stroomt de vloeistof uit onder constanten druk, welke wordt bepaald door het hoogteverschil tusschen *b* en *d*, het soortelijk gewicht van de vloeistof, den weerstand, welchen deze bij het stroomen door den hevel ondervindt en den weerstand, welke moet worden overwonnen om uit *b* luchtbellen te doen ontwijken. Bedraagt het hoogteverschil tusschen *b* en *d* 1 cm, dan houdt het uitstroomen op (bij water van kamertemperatuur en een totale hevel-lengte van 55 cm), wanneer de vloeistofspiegel in het filter ongeveer 5 mm boven *d* is gestegen. Laat men de vloeistof vrij uitstroomen, dan geschiedt dit onder genoemde omstandigheden met een hoeveelheid van ruim 75 cm³ per min. Voor de meeste doeleinden zal deze hoeveelheid zeker voldoende zijn; zoo niet, dan dient men het hoogteverschil tusschen *b* en *d* een weinig te vergroeten. (Bij een verschil van 1.5 cm stroomt per min ongeveer 120 cm³ water uit, terwijl het uitvloeien eindigt, wanneer *d* zich ± 1 cm onder den water-spiegel bevindt.)

Passeert de vloeistof het filter met een snelheid van minimaal 4 druppels per sec, dan worden regelmatig luchtbellen bij *b* naar binnen gezogen en het niveau boven het filter blijft volkomen constant. Bij geringere filtratiesnelheid treden de luchtbellen bij kleine, regelmatige tusschenpoozen op, zoodat de

stroom uit den hevel telkens even wordt onderbroken. De hierdoor veroorzaakte schommeling van het niveau bedraagt echter niet meer dan ± 1.5 mm.

Het toestel wordt in werking gesteld door zacht te blazen in de opening *a*. Vooraf heeft men het filter (in een gewonen trechter, Büchner-trechter of glasfilterkroesje) zoodanig geplaatst, dat het gewenschte niveau zich $\frac{1}{2}$ cm boven *d* bevindt (bij hoogte-verschil tusschen *b* en *d* van 1 cm). Op ieder gewenscht oogenblik kan men de werking onderbreken door afsluiten van de kraan, welke tevens kan dienen om de uitstroomings-snelheid te regelen. Wenscht men de kolf te openen, dan moet eerst de hevel worden geleidigd. Dit geschiedt door even te zuigen aan *a* of door de kolf een weinig achterover te doen hellen.

Het uitheven gaat regelmatig door tot het niveau in de kolf beneden *b* is gedaald. Van dit oogenblik af is de vloeistofspiegel, welke thans $\pm \frac{1}{2}$ cm boven het niveau in het filter staat, in onmiddellijke aanraking met de omringende atmosfeer. De uitstroomings-druk, nu afhankelijk geworden van het niveau-verschil, is hierdoor een weinig toegenomen, met het gevolg, dat de spiegel boven het filter een geleidelijke stijging van hoogstens 3 mm vertoont. Daarna begint de definitieve daling, welke langzaam verloopt zoolang de hevel nog werkt.

Door beide openingen van den hevel in één horizontaal vlak te brengen, heeft men bereikt, dat deze geheel met vloeistof gevuld blijft, wanneer het uitstroomen is geëindigd. Was *d* lager geplaatst dan *c*, dan zou tenslotte de hevel zich met een schok ledigen, daarbij wervelingen en in sommige gevallen belangrijke stijging van het niveau boven het filter veroorzakend. Uit het voorafgaande blijkt, dat men het toestel na het in werking stellen veilig aan zijn lot kan overlaten.

Met het oog op verontreiniging van de vloeistof zij er op gewezen, dat deze in het toestel alleen met glas in aanraking is. Niettemin kan het noodig zijn de rubberstop of kurk te vervangen door een glazen stop met ingesmolten buizen. Wegens breekbaarheid is het in dit geval gewenscht den hevel uit twee deelen, verbonden door een bij *e* te plaatsen normaal slijpstuk, samen te stellen.

Het is wellicht overbodig te vermelden, dat men de filtratie, de extractie of het uitwasschen op de gebruikelijke wijze door vermindering van druk onder het filter kan bespoedigen. De stand van het niveau wordt hierdoor niet gewijzigd.

Vergeleken met de opstelling van Prof. Kapsenberg bezit het hier beschreven toestel de volgende voordeelen:

1°. Het toestel is samengesteld uit weinig deelen, die gemakkelijk kunnen worden gereinigd of vervangen;

2°. de bediening vraagt weinig tijd, immers af-dichten van het filter aan de bovenzijde door een deksel met klemmen en het volledig doen aansluiten van het papier in den trechter, vervalt;

3°. in het toestel is de vloeistof alleen in aanraking met glas;

4°. trechters, Büchner-trechters, glasfilterkroesjes enz. van alle afmetingen zijn zonder meer bruikbaar;

5°. de kosten, zelfs in den duursten vorm, zijn zeer laag.

Nog zij vermeld, dat men tijdens de werking het toestel niet mag verwarmen, daar hierdoor stijging van het niveau boven het filter optreedt. Langzame of snelle afkoeling heeft daarentegen geen storenden invloed. Wenscht men met een warme vloeistof te werken, dan dient men de kolf van te voren met geopende stop op de gewenschte temperatuur te brengen. Gedurende de filtratie kan men de temperatuur constant houden of langzaam doen dalen.

Bij het gebruik van zeer vluchtige vloeistoffen (aether, petroleum-aether) is het noodzakelijk, dat de ruimte boven de vloeistof vooraf met den damp ervan is verzadigd. Dit is gemakkelijk te bereiken door de kolf (met geopende stop) even te verwarmen.

Utrecht, 18 Juni 1937.

BOEKAANKONDIGINGEN.

669(05)

Journal of the „Institute of Metals”. Vol. LVI en LVII, 306 resp. 311 blz. en Metallurgical Abstracts, Vol. I en II (nieuwe serie), 780 resp. 890 blz. G. Shaw Scott, secr. London, Inst. of Metals, 1934—1935, 13 × 21 cm.

Deel I van dit jaarboek bevat 13 verslagen van voordrachten, welke titels, verkort, als volgt luiden: Duralumin, vermoeidheidsproeven, invloed van de weersgesteldheid op de eigenschappen, aluminium-gietwerk, SnO₂ in koper, magnesium-alliages, cadmium-zilver-alliages, cadmium-tin-alliages, tin-alliages met aluminium, mangaan of bismuth, lettermetaal-alliages, diffusie van zacht soldeer in staal, spectrografische analyse van aluminium, atoomrangschikking in metalen en alliages.

De voordracht van onzen landgenoot Dr. Ir. L. J. G. van Ewijk, over het indringen van zacht soldeer en andere vloeibare alliages in staal bij temp. tot 400° oogstte veel lof.

Deel II bevat de verslagen van 17 voordrachten n.l.: het smelten van metaal, metaalverlies bij het smelten van messing enz., brons gietwerk, speciale bronzen, lood, het wezen van kruip bij buiging, veroudering en kruip, verpoedering van alliages, breuk van een smeltzekering van goud, bescherming van magnesium-alliages tegen roesten, onderzoek van magnesium en magnesium-alliages met elektronen, roesten van magnesium, aantasting van vloeibare metalen, Röntgen-onderzoek van koper-zilver, koper-tin-alliages, magnesium-alliages, Röntgen-onderzoek van zilver-zink. Beide deelen worden gevolgd door een namen-index.

Wat vroeger in het Journal opgenomen was en later als afzonderlijk derde deel verscheen, is nu tot een nieuwe serie gevormd.

De trots der bewerkers is, dat geen publicatie, in welk tijdschrift of welke taal ook, aan hun aandacht ontsnapt, maar, naar mijn opvatting, hebben ze daardoor over het doel heengesloten.

De overstelpend groote massa publicaties moeten worden ondergebracht in ± 650 blz. druks, het overwegend grootste aantal is daardoor niet meer dan een vermelding van het onderwerp, den schrijver en het tijdschrift, zoodat men, zonder de originali er niets aan heeft, in vele gevallen met deze evenmin, voor zoover de lezer geen japsansch, russisch, italiaansch, enz. kent.

Van groot nut is de uitvoerige bibliografie (dissertaties inbegrepen) en boekbespreking.

Vooraf voor de leden van het Inst. of Metals is het maandelijks verschijnen van de Abstracts van belang, als-

mede het feit, dat nagenoeg alle tijdschriften in de bibliotheek van het Institute aanwezig zijn.

Persoonlijk geef ik de voorkeur aan de vroegere methode van rangschikking der onderwerpen voor een heel jaar, nu is dat per maand gedaan onder 24 hoofden. Elk deel wordt afgesloten met een zeer uitvoerig onderwerpen- en namen-register.

A. Vosmaer.

* * *

541.6(022)

Prof. Dr. Robert Kremann unter Mitarbeit von Dr. Max Pestemer, Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Th. Steinkopff, Dresden, 1937, 225 Seiten, brosch. RM. 16.—, geb. RM. 18.—.

Zoals het bij den opzet der serie „Wissenschaftliche Forschungsberichte“ de bedoeling is, wil dit boek in gecompriëerde vorm weergeven, wat er sinds 1914 op het betrokken gebied bekend is geworden. Wij zien dan ook in een kort bestek een groote hoeveelheid gegevens verzameld over vraagstukken als: opbouw der moleculen, additiviteit van molvolumen, vormings-, bindings- en verbrandingswarmte, molrefractie en kookpunt alsmede over elektrische polarisatie, dispersie, lichtabsorptie, spectra, optische activiteit en magnetische eigenschappen. Dat dit alles in ruim 200 blz. moet geschieden, geeft — zooals de schrijvers zich zelf bewust zijn — aan het boek een zekere gedrongenheid, die de gemakkelijke leesbaarheid niet ten goede komt. Men moet het boek dan ook meer beschouwen als een „Baedeker“ ter verkrijging van een overzicht aangaande den huidige stand van zaken. Ons inziens is het jammer, dat door de van buiten opgelegde beknoptheid het vinden der literatuurplaatsen bemoeilijkt wordt; juist daaraan heeft men bij dit soort van reiswijzer dikwijls behoefte. Tegenover deze bezwaren staat onze groote appreciatie, dat men voor den prijs van circa f 10.— over zulk een omvangrijk gebied den weg gewezen krijgt. De uitvoering is goed.

R. Houwink.

* * *

665.5 : 389.6(73)

A. S. T. M. Standards on Petroleum Products and Lubricants. American Society for Testing Materials, 1936, 372 pp.

In dit werkje, waarvan ieder jaar een nieuwe druk verschijnt, wordt allereerst een overzicht gegeven van de wijzigingen en aanvullingen, die de standaardmethoden van de A.S.T.M. in 1936 ondergingen. In zijn nieuwen vorm omvat het boekje de volledige beschrijving van 57 methoden voor het onderzoek van petroleumproducten (waarvan 14 nog niet definitief door de A.S.T.M. zijn aanvaard), 5 „specifications“ en twee lijsten van termen, die verband houden met petroleumproducten.

Ook werden enkele nieuwe standaardmethoden voorgesteld en enkele actuele onderwerpen besproken. De nieuw voorgestelde methoden omvatten de meting van de kinematische viscositeit, de omrekening van Saybolt-seconden tot kinematische eenheden en de bepaling van het zuurgetal volgens de potentiometrische methode. Uit het opnemen van voorstellen tot meting van de kinematische viscositeit van petroleumproducten blijkt, dat ook van Amerikaansche zijde de noodzaak wordt gevoeld, om voor het bepalen van viscositeiten meer gebruik te maken van viscosimeters, die nauwkeuriger en wetenschappelijk beter gefundeerde resultaten geven dan de Saybolt-viscosimeter. De A.S.T.M. beschrijft het gebruik van den viscosimeter „met hangend niveau“ en van een gewijzigden Ostwald-viscosimeter.

Het werkje geeft een waardevol overzicht over het uitgebreide werk, dat door de A.S.T.M., o.a. voor de normalisatie van de onderzoekingsmethoden van petroleumproducten, werd verricht. Het kan ook in ons land

in vele gevallen als handleiding bij de uitvoering van analyse's, die betrekking hebben op petroleumproducten, worden gebruikt.

J. J. Leendertse.

* * *

535.338 3 : 544.62(08)

Fritz Löwe, Atlas der Analysen-linien der wichtigsten Elemente, II. Auflage. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff, 1936, 37 pp., 15 × 23 cm, geb. RM. 10.—.

De tweede druk van Dr. Löwe's Atlas verschilt belangrijk van den eersten. Zooals ook uit den gewijzigden titel blijkt, zijn het niet meer alleen de laatste lijnen, die opgenomen zijn, maar nagenoeg alle lijnen, die voor de analyse van beteekenis zijn.

Verder zijn er elf nieuwe elementen opgenomen, terwijl er drie, minder belangrijke, zijn weggelaten.

De grootste verbetering is echter de betere reproductie van de spectra, die in den eersten druk te wenschen overliet, doordat op de foto's de koolbanden, afkomstig van de elektroden, sterk storend werkten. Dit is nu grootendeels vermeden door een andere wijze van opnemen van de spectra.

Het boek geeft verder een overzicht van de nieuwere tabellen en atlassen, die op het gebied der spectraal-analyse zijn verschenen. Het eindigt met een tabel van de analyse-lijnen van de behandelde elementen, die door haar beknoptheid, door verwijzing naar volgende lijnen, en door een zeer duidelijken druk, het opzoeken van de bij de lijnen behorende elementen gemakkelijk maakt.

A. H. W. Aten.

* * *

542.9(021) : 547.07

R. Asmus, Organische Synthesen, vertaling van „Organic Syntheses, collective volume I.“ F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1937, 586 pp., RM. 45.—, geb. RM. 48.—.

We hebben hier een Deutsche vertaling en bewerking van het voortreffelijke, ook in ons land zeer bekende, Amerikaansche werk: Organic Syntheses, collective volume I. Het bevat dus de uitgewerkte voorschriften voor de bereiding van een driehonderdtal organische verbindingen, behorende tot zeer verschillende typen.

Oorspronkelijk was de Deutsche uitgave bedoeld als een zuivere vertaling van het in 1932 verschenen Amerikaansche verzamelwerk. Het bleek echter, dat de voorschriften niet altijd zonder meer reproduceerbaar waren, tengevolge van de soms ongelijke geardeheid van de Amerikaansche en Deutsche uitgangsstoffen. De bewerker heeft, om dit bezwaar uit den weg te ruimen, de kwaliteiten der Amerikaansche en Deutsche grondstoffen vergeleken en in de voorschriften de Amerikaansche zuiverheidsaanduidingen door de corresponderende Deutsche vervangen. Ook de materialen, glas, filtreerpapier en zeven, zijn aan het Deutsche gebruik aangepast.

Tevens is het boek, met medewerking van professor Gilman, gemoderniseerd; verschillende voorschriften van de Amerikaansche editie zijn verbeterd of geheel door nieuwe vervangen.

Samenvattend kunnen we deze uitgave dan ook warm aanbevelen, speciaal aan hen, die, wat chemicaliën en materialen betreft, Duitsch georiënteerd zijn. Een bezwaar van het uitstekend uitgevoerde boek is wellicht de prijs, die momenteel in ons land meer dan tweemaal zoo hoog is als die van de Amerikaansche uitgave.

P. L. Stedehouder.

PERSONALIA, ENZ.*)

Dr. J. J. Hofman. Op 16 Juli j.l. heeft Dr. Hofman den dag herdacht, waarop hij vóór 50 jaren tot apotheker werd bevorderd. In het Pharm. Weekblad van 10 Juli 1937 is een artikel opgenomen van de hand van Prof. van der Wielen, waarin Dr. Hofman's levensloop wordt geschetst en zijn verdiensten, in het bijzonder voor de Nederl. Maatschappij ter bevordering der pharmacie en de Fédération internationale pharmaceutique, worden geschetst. Een reproductie van zijn portret en een lijst van zijn publicaties zijn aan het artikel toegevoegd.

De Fransche Regeering heeft Dr. Ir. C. W. Schonebaum, penningmeester van het uitvoerend comité van het te Scheveningen van 12 tot 17 Juli gehouden internationaal technisch en chemisch congres van landbouwindustrieën benoemd tot commandeur van de Mérite Agricole en Ir. Dr. E. Elion, adjunct-secretaris-generaal, tot officier van deze orde.

Wereldpetroleumcongres. In „De Ingenieur” van de vorige week geeft Ir. G. D. Boerlage verslag van dit te Parijs van 14 tot 19 Juni gehouden congres. De zittingen vonden plaats in het Maison de la Chimie. Onder de 1630 deelnemers van 33 nationaliteiten waren er 60 uit Nederland. Van de 392 verhandelingen waren een 50-tal afkomstig van Nederlanders.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- E. Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang und H. Stamm, *Neuere massanalytische Methoden.* Verlag F. Enke, Stuttgart, 1937, 234 pp., RM. 22.—, geb. RM. 23.60, 2. Aufl.
- A. Lalande, *Introduction à la cinétique des réactions chimiques en phase gazeuse.* Hermann & Cie., Paris, 1936, 45 pp., fr. 12.—.
- M. Prettre, *Réactions en chaînes, I. Théorie des chaînes. Combustion de l'hydrogène,* 1936, 88 pp., II. *Etude cinétique de diverses réactions de combustion,* 1936, 79 pp., Hermann & Cie., resp. fr. 18.—, fr. 20.—.
- A. C. Candler, *Atomic spectra and the vector model, I. Series spectra,* 1937, 237 pp., 15 s., II. *Complex spectra,* 1937, 279 pp., 15 s. Cambridge, At the University Press.
- L. Bergmann, *Der Ultraschall.* VDI-Verlag, G. m. b. H., 1937, Berlin, 230 pp., 148 fig., geb. RM. 18.50.
- W. L. Bragg, *Atomic structure of minerals.* Oxford University Press, 1937, 292 pp., 144 fig., geb. 18 s.

WIJ ONTVINGEN *):

Het jaarverslag over 1936 van: De N.V. Maatschappij voor zwavelzuurbereiding; het Kaasconrolestation Zuid-Holland-Brabant; het Kaasconrolestation Zuid-Holland voor Volvette Kaas; het Boterconrolestation Zuid-Holland; het Kaasconrolestation Friesland; over het tijdvak van 1 Juni 1935—1 Juni 1936 van het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht; over het tijdvak van 1 Mei 1935—3 April 1936 van het Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek te Groningen. Verder de prospectus der Achema VIII (2—11 Juli 1936), 108 pp.; Canned Beer, 14 pp.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

K. te M. Een soortgelijk werk als „E. Merck, Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit (1922)” is: Rosin, *Reagent chemicals and standards; with methods of assaying and testing them; also the preparation and standardization of volumetric solutions and extensive tables of equivalents,* 1937, 530 blz.

Kent een onzer lezers andere boeken op dit gebied (ook liefst een Nederlandsch)? Tot zekere hoogte kan de Nederlandsche Pharmacopee goede diensten bewijzen.

J. te A. Inderdaad hebben de chemici naar aanleiding van de „chemische strijdmiddelen” geen goede pers. Het lijkt ons dan ook van groot belang, dat van chemische zijde (zouden jonge werkloze chemici dat niet kunnen doen?) in de dagbladen en in

*) Berichten voor deze rubriek zijn steeds welkom.

*) Worden gaarne aan belangstellenden afgestaan.

algemeen gelezen tijdschriften, door middel van populair-wetenschappelijke verhandelingen, aangetoond wordt welk een rol de chemie speelt in het dagelijksch leven, de industrie, enz., dus op geheel vreedzaam terrein. In den oorlog wordt niet alleen de chemie misbruikt, ook andere wetenschappen worden dan voor vernietiging toegepast.

Personalia. Hoewel deze rubriek met zorg bewerkt wordt, ontsnapt van tijd tot tijd een examen of een promotie aan de aandacht der Redactie. Daarom verdient het aanbeveling deze rubriek te controleren en aanvullingen of verbeteringen *spoedig* in te zenden. Toezending van een exemplaar der dissertatie of van het titelblad voorkomt de niet-vermelding der promotie.

Ook de inzending van berichten over congressen, vergaderingen, benoemingen enz. zal zeer op prijs worden gesteld.

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

Sommige schrijvers verzuimen blijkbaar hun handschriften, ook indien deze getypt zijn, nog eens door te lezen en brengen dan in de drukproeven allerlei *veranderingen* aan, die zij reeds in het handschrift behoorden verbeterd te hebben. Dergelijke veranderingen zullen den schrijvers in 't vervolg als *extra-correctie* in rekening worden gebracht.

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

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 336. Dr. Ir., anorg. en phys. chemicus, met langdurige wetenschappelijke en technische ervaring als laboratorium- en bedrijfs-leider, kennis van administratie en organisatie en veelzijdig onderlegd, zoekt passende betrekking in binnen- of buitenland.

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 controle-lab., technoloog petrol. fabr., paraffine- en smeeroliefabr., kraakinstallatie, in het bezit van boekhouddiploma, economisch geschoold, zoekt werkkring.

No. 397. Scheik. ing., 27 jaar, met algemeene technische ontwikkeling, fysisch en electrotechnisch geïntereerd, binnen- en buitenlandsche ervaring op commercieel gebied, zoekt passende werkkring of relatie's met firma's voor het geven van adviezen of het verrichten van technisch propaganda-werk.

No. 425. Scheik. ing., dipl. Delft, zoekt plaatsing bij chemisch bedrijf. Praktijk: 1½ jaar pharmaceutisch bedrijf, 1 jaar hoogovenlab., 7 jaar textiel-chemisch bedrijf, 1½ jaar lab. toxicologie, 1½ jaar research-lab.

No. 426. Scheik. ing. (Delft), 28 jaar, ook werktuigkundig goed onderlegd (massafabricage), ervaring in gasfabr., radio-lampen fabricage, zoekt betrekking.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

Chem. Abstracts (laatste jaargangen).

Le lait (" ").

J. Dairy Science (" ").

Milchwirtsch. Forschungen (laatste jaargangen).

Intern. Critical Tables.

Landolt—Börnstein, Tabellen.

Laboratorium-kneedmachine.

Ullmann, Enzykl. techn. Chem., 2e druk.

F. P. Treadwell, Lehrb. anal. Chem. I, II, een der laatste dr.

Kolthoff—Sandell, Anorg. Analyse, liefst Duitsche uitg.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met *ingesloten porto voor doorzending*).

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

Sharpless-lab. supercentrifuge.
Een laboratoriumautoclaaf.
Een analytische balans.
Een elektrische broedstoof.

Ter overneming aangeboden:

Simplicia-verzameling in stopfleschen.
Leitz-microscop.
Dompelrefractometer.
Holleman, Leerb. anorg. Chem., 6e druk.
Holleman, Leerb. org. Chem., 7e druk.
Naske, Die Portlandzementfabrikation, 4. Aufl.
Killig, Lab.buch f. d. Portlandzementfabrik, 2. Aufl.
W. Ostwald, Grundlinien anorg. Chem., 4. Aufl.
Küster, Log. Rechentafeln für Chemiker, 23. Aufl.
Werner, Neuere Anschauungen anorg. Chem., 4. Aufl.
Treadwell, Kurzes Lehrb. anal. Chem., 10. Aufl.
Newcomb—Engelmann, Populäre Astronomie, 5. Aufl.
Ullmann's Enzykl. techn. Chem., 1. Aufl., Band 1 t/m 7.

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

Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau van de Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, te Den Haag¹⁾.

Bulgarije.

Nieuwe bepalingen en heffingen voor cosmetica. Met ingang van 1 Januari 1938 treden nieuwe bepalingen voor parfumerie- en toiletartikelen in werking, welke o. a. het navolgende omvatten: Parfums, eau de Cologne, toiletpoeders, huidcrèmes, lippenstiften, tandpoeders, tandpasta's, toiletzeepen, e.d. mogen slechts in den handel gebracht worden in de daartoe gebruikelijke vaten en origineele fabrieksverpakkingen als glaasjes, doosjes, tubes etc. Parfums mogen slechts verkocht worden in fleschjes met een maximalen inhoud van 100 cm³ (c.q. 100 g); voor eau de Cologne bedraagt dit 1 liter. Bij den invoer van de laatste twee genoemde artikelen dient de inhoud op de fleschjes vermeld te worden.

Op genoemde artikelen worden de navolgende extra-rechten geheven: eau de Cologne, tandpasta's, toilet- en medicinale zeepen, toiletcrèmes, tandpoeders e.d. 0.02 lewa per g netto; toiletpoeder 0.04 lewa per g netto; lippenstiften 0.30 lewa per g netto; parfums- en andere parfumerie- en toiletartikelen 0.40 lewa per g netto.

Bovengenoemde artikelen mogen slechts in den handel gebracht worden, wanneer zij voorzien zijn van een banderolle, welke te verkrijgen is bij de Bulgaarsche Nationale Bank.

China.

Contrôle op geneesmiddelen. Met ingang van 18 Februari j.l. zijn de navolgende bepalingen t.a.v. geneesmiddelen ingesteld:

§ 1. De op bacteriologische basis en volgens de leer der besmettelijke ziekten vervaardigde middelen voor de reiniging van het bloed, alsmede middelen tegen vergiftigingen, entstoffen en dergelijke middelen (in het hiernavolgende kortweg als „middelen" aangeduid) zijn aan onderstaande bepalingen onderworpen.

§ 2. Degenen, die een laboratorium met volledige uitrusting en vaklieden voor de vervaardiging en den verkoop van genoemde middelen wenschen in te richten, dienen zich bij den Gezondheidsraad aan te melden, onder overlegging van een volledig ingevuld aanvraagformulier, alsmede de benoemde legitimatiepapieren en nauwkeurige omschrijvingen van de te volgen werkwijzen en methoden voor onderzoek van de aan te maken middelen. Eerst na verstrekking van een vergunning voor de vervaardiging der middelen kan een aanvang hiermede genomen worden.

Diegenen, die de middelen voor den verkoop uit het buitenland invoeren, dienen zich met de volledige ingevulde aanvraagformulieren bij den Gezondheidsraad aan te melden, terwijl de invoer van de middelen pas mogelijk is na verstrekking van de vergunning.

¹⁾ De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart.

§ 3. Van de aangemaakte of ingevoerde middelen dienen in ieder geval monsters te worden gezonden aan den Gezondheidsraad, die deze monsters laat onderzoeken door instanties, welke door genoemden raad daartoe bevoegd zijn verklaard. Voor ongeschikte middelen wordt geen vergunning tot verkoop verleend.

Bij de indiening van de aanvraag tot onderzoek van een middel kunnen de copieën van de aantekeningen, betrekking hebbende op den aanmaak en het onderzoek der middelen bijgevoegd worden.

§ 4. Degenen, die om verstrekking van een aanmaak- of verkoopvergunning verzoeken, zijn ingevolge onderstaande bepalingen de kosten voor de vergunning en de jaarlijksche kosten voor de onderzoekingen naast de wettelijk vastgestelde stempelbelasting van 2 \$ verschuldigd.

De leges voor de vergunning bedraagt bij de invoer- of aanmaakvergunning 5 \$ per stuk. Voor het onderzoek wordt het navolgende berekend: Voor elk soort middel (aan te maken of in te voeren) wordt jaarlijks 10 \$ berekend. Uitgezonderd het verschuldigde bedrag voor het eerste jaar, hetwelk terstond na het verstrekken van de vergunning voldaan dient te worden, zullen de bedragen in de eerste maand van het jaar aan den Gezondheidsraad betaald moeten worden. Ook in die gevallen, waar de aanmaak of verkoop van de middelen niet toegestaan is, worden de reeds voldane gelden voor het onderzoek niet terugbetaald.

§ 5. Op de uitwendige verpakking en op de fleschjes, tuben e. d. van middelen, waarvoor een verkoopvergunning is afgegeven, moet in Chineesche letters het navolgende aangegeven zijn: fabrieknummer; hoeveelheid (in stuks); geldigheidsduur en vervaldatum van de vergunning; naam en plaats van het laboratorium; nummer van de vergunning. Bij de ingevoerde middelen dienen bovendien de naam en het adres van den importeur te worden vermeld.

§ 6. De tot verkoop toegelaten middelen moeten in een koude en donkere plaats bewaard worden. Anders wordt de verkoop niet toegestaan. De boeken, betrekking hebbende op leveringen van middelen, waarvoor vergunning benodigd is, dienen minstens 5 jaar bewaard te blijven, opdat zij zoo noodig gecontroleerd kunnen worden.

§ 7. Het onderzoek en de vervaardiging van middelen dient te geschieden overeenkomstig de door den Gezondheidsraad vastgestelde methoden. Bij overtreding hiervan wordt de vervaardiging (c.q. verkoop) van het middel niet meer toegestaan.

§ 8. De laboratoria, welke voor de inwerkingtreding van genoemde bepalingen de middelen vervaardigden (c.q. de firma's, welke deze middelen voor genoemden datum verkochten), dienen uiterlijk 3 maanden na het in werking treden van genoemde bepalingen hun aanvragen tot verkrijging van vergunningen overeenkomstig de bepalingen vermeld in § 2 bij den Gezondheidsraad in te dienen.

§ 9. De Gezondheidsraad is bevoegd te allen tijde ambtenaren te sturen naar de laboratoria, welke de midelen vervaardigen of naar de importeurs, om ter plaatse een onderzoek in te stellen, waarbij eenige middelen als monster meegenomen kunnen worden. De laboratoria mogen zich hiertegen niet verzetten.

Frankrijk.

Veranderingen in belasting en invoerrechten. Op grond van de machtigingswet van 30 Juni j.l. heeft de regeering op 8 Juli j.l. een aantal decreten vastgesteld, welke op 9 Juli zijn afgekondigd, tot herstel der financiën. Een dezer maatregelen beoogt ten aanzien van de artikelen, welke in October 1936 een verlagening van invoerrecht hebben ondergaan, weder zooveel mogelijk de oude rechten te herstellen. Eenvoudigheidshalve wil men dit thans bereiken door een verhooging van 13 % van de thans geldende tarieven. Uitgezonderd zijn o. a. kunstmatige reukstoffen, zuiver of onder toevoeging van natuurlijke essences, alcoholische oplossingen of natuurlijke aetherische oliën (uit post 112 bis), terpentijnolie (post 116), kunstmatige slijpmiddelen, zuiver of gemengd met natuurlijke slijpmiddelen of andere stoffen, siliciumcarbide, gemalen of in korrels (uit post 178 bis), kopersulfaat (post 0123), ijzersulfaat (post 0131), calciumcarbonaat (post 0157), butylalcohol (post 0193 bis), methylalcohol gerectificeerd (post 0195), aceton (post 0200), butylacetaat (post 0201 bis), dubbelsuperfosfaat, ammoniumsuperfosfaat, kaliumsuperfosfaat (uit post 0379), lijm uit beenderen, weefsels, huiden e. d. in platen, vellen, poedervorm, vloeibaar of in deegvorm (post 325), lichtgevoelige fotografische platen (post 361 ter), fotografisch papier, lichtgevoelig gemaakt met zilver of platinazouten, in vellen, rollen e. d. (a. papier of carton met een maximaal gewicht van 250 g per m², b. andere (uit post 461 quater A)), fotografische filmen, lichtgevoelig gemaakt met zilver of platinazouten of andere stoffen (a. portret-

filmen, b. andere (uit post 361 *quater* B)), positieve onbelichte kinofilmen (uit post 469 *quater*).

Op de artikelen, welke vóór 9 Juli naar Frankrijk zijn verzonden en aldaar zijn ingeklaard, zijn nog de vóór dien datum geldende rechten van toepassing.

Verder werd de „Taxe à la production” („Taxe sur la circulation des produits”) verhoogd van 6% op 8% van de waarde. De „Taxe à la production” op vischconserven en andere producten van visch werd gebracht van 5.20% op 6%, die op andere conserven, met uitzondering van varkensvleeschconserven van 4.60% op 5.40% ad valorem.

De licentiegelden voor de gecontingenteerde producten, welke ten vorigen jare eveneens een verlaging met 20% ondergingen, zijn weer met 25% verhoogd en dus op het oude peil teruggebracht, met uitzondering alleen van de kosten der vergunningen voor appels, peren en steenkolen. De bovengenoemde verhogingen zijn op 12 Juli 1937 in werking getreden en moeten beschouwd worden als een eerste stap op den weg van een algehele tariefsherziening in meer protectionistische geest.

Griekenland.*

Invoerreglementeering tweede halfjaar 1937. Bij een op 1 Juli j.l. verschenen decreet is het invoerregiem van het tweede halfjaar 1937 afgekondigd. Behalve de reeds vermelde wijzigingen voor naphthaleen en vischolie, vermeld in het Chem. Weekblad van 17 Juli j.l., pag. 504, zijn slechts enkele ondergeschikte veranderingen aangebracht, zoodat gezegd kan worden, dat op enkele uitzonderingen na, het bestaande invoersysteem wederom voor een half jaar verlengd is. Ook voor het tweede semester is de vrije invoer wederom toegestaan tot een waarde van 2.500.000 drachmes c.i.f. Grieksche haven, van goederen vermeld in de lijsten B en F, uit landen waarmee Griekenland geen clearing-verdrag, doch een actieve handelsbalans heeft.

Indo-China.

Invoerrecht van pyrethrumhoudende middelen. Het besluit van de regeeringscommissie om pyrethrumhoudende insecticiden, niet volgens het gehalte aan pyrethrum, maar volgens dat der overige niet koperhoudende middelen van tariefpost „0381 quinquiès” met 15% ad valorem in het minimale tarief te brengen, is volgens „Journal Officiel de l'Indochine Française” van 1 Mei j.l. in werking getreden, aangezien de Fransche regeering binnen den vastgestelden termijn geen bezwaren heeft ingediend.

Italië.

Vrijdom van invoerrechten. Bij wet van 7 Juni j.l. wordt voor den tijd van 5 jaar vrijdom van invoerrechten verleend voor materialen en machines, welke onder normale omstandigheden niet in Italië vervaardigd worden en mits zij bestemd zijn voor industriele bedrijven, waarvan de veranderingen of uitbreiding voor den aanmaak van oorlogsmateriaal door de Ministers van Justitie en van Financiën in het belang van het land zijn toegestaan.

Jamaïca.

Rechten op verpakkingen. Naar verluidt zou voor de periode van 1 April 1937—31 Maart 1938 voor elke verpakking, welke in het land eenige toepassing heeft, een recht van 1 sh. worden geheven. De verpakkingsbelasting bedraagt voor verpen per 112 lbs of gedeelten ervan 1 sh. Genoemde rechten gelden niet voor verpakkingen van artikelen, welke bestemd zijn voor de Regeering of Overheidsinstanties.

Roemenië.

*Verlichting der contingententeering.** Door een één dezer dagen afgekondigd besluit van den Roemeenschen Ministerraad, die zich daarbij beriep op de verbeterde positie van de Roemeensche handels- en betalingsbalans, is een verlichting gebracht in het bestaande contingententeeringsstelsel, in dien zin, dat men thans een onderscheiding maakt in 3 categorieën van invoer:

- 1e. den invoer door den Staat, de petroleumindustrie en de industrieën die voor landsverdediging produceeren. Het betreft hier vnl. den invoer van machines en vervangingsdeelen;
- 2e. den invoer van grondstoffen;
- 3e. den invoer van halffabrikaten, respectievelijk van niet onontbeerlijke en gemakkelijk te vervangen eindproducten.

Voor wat de derde categorie betreft, blijft het bestaande contingententeeringsregiem ongewijzigd van kracht; voor de groepen 1 en 2 echter wordt het systeem der invoervergunningen afgeschaft en kan de invoer in het vervolg plaats vinden met een eenvoudige toestemming van de „Directie voor de regeling van den buitenlandschen handel”, terwijl er tevens voor zorg gedragen zal worden, dat de benoedigde deviezen ter betaling der importen aanwezig zullen zijn.

Ten aanzien van de categorieën 1 en 2 vallen onder de nieuwe regeling (tusschen haakjes zijn de tariefposten vermeld): vrij jodium (1568); kwikzilvermetaal (1569); aluminiumhydraten en hydrosilicaten etc. (863); voorwerpen van kunstmatige en natuurlijke amaril (893); bijproducten van de distillatie van hout, steenkool, aardolieproducten etc. (1015); zoutzuur (1582); diverse chroomzouten (1635); zwavelkoolstof (1664); chemisch-technische specialiteiten (1732); in het tarief niet afzonderlijk genoemde chemische producten (1733).

Kartels van chemische industrieën. Bij het Bureau van de Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag, ligt voor belanghebbenden ter inzage de lijst, vermeldende de 18 kartels en de daarbij aangesloten chemische fabrieken. Volgens de nieuwe kartelwet van 10 Mei j.l. zijn n.l. opgeheven alle kartels, welke niet binnen den vastgestelden termijn volgens de nieuwe bepalingen zijn ge(re)organiseerd en zich niet opnieuw hebben aangemeld. Hierdoor is het aantal kartels, welke de chemische industrie omvat, tot 18 teruggebracht.

Tsjecho-Slowakije.

Invoerbepalingen voor geneesmiddelen. Het Ministerie van Handel maakt bekend, dat inheemsche apotheken de meest noodzakelijke geneesmiddelen (tariefpost 630 v. d. tariefwet), welke niet in het land vervaardigd worden, in zendingen als brief met een maximaal gewicht van 300 g vrij kunnen invoeren. De apotheken behoeven hiertoe slechts een verzoek in te dienen.

De vergunning tot vrijen invoer van in het totaal maximaal 5 kg van de desbetreffende geneesmiddelen, wordt verleend voor den tijd van 6 maanden. Zij kan evenwel op verzoek tot een jaar verlengd worden.

Turkije.*

Wijziging invoerreglementeering. Blijkens telegrafisch bericht van Hr. Ms. Gezantschap te Ankara is een decreet afgekondigd tot afschaffing van het contingententeeringssysteem voor landen, die bij clearingverdrag tenminste 20% vrije deviezen toestaan, dus ook voor Nederland, dat 30% in vrije deviezen betaalt. Bij dit decreet dat op 15 Juli j.l. in werking getreden is, is tevens voorzien in een algemeene nieuwe invoerregeling met gewijzigde invoerrechten.

Uruguay.*

Invoerrecht op aluminiumhydraat en gelatine. Bij besluit van 6 Mei j.l. is het invoerrecht op aluminiumhydraat voor de fabricage van drukinkten op 9% ad valorem gesteld. Tenslotte is bij besluit van 30 April j.l. op gelatine voor technische doeleinden een invoerrecht vastgesteld van 9% van \$ 0.85 goud per kg.

Vrijdom van invoerrechten voor grondstoffen. Bij het Bureau van de Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag, ligt voor belanghebbenden ter inzage de lijst van industrieën, welke grondstoffen, voor zoover deze in klasse XV van het invoerregiem zijn ondergebracht, vrij van rechten kunnen invoeren.

Vereenigde Staten van Amerika.

Vrijdom van invoerrechten voor naphteenzuren en terpeenvrije bergamot- en lavendelolie. In de tariefwet zijn o.m. de navolgende veranderingen aangebracht:

Naphteenzuren, welke ontstaan bij de distillatie van aardoliën en gebruikt worden bij de bereiding van siccatieven en zeepen, ressorteeren niet meer onder tariefpost 1 (invoerrecht 25% ad val.), maar onder tariefpost 1733 (invoer vrij). („Treasury Decisions” No. 49.026).

Terpeenvrije bergamot- en lavendelolie zijn ingevolge een daartoe ingediend en ingewilligd verzoek overgebracht van tariefpost 58 (invoerrecht 25% ad val.) naar tariefpost 1731 (invoer vrij). („Abstracts No. 36.338”).

Zweden

Contrôle van middelen tegen gassen. Op 1 Juli 1937 zijn nieuwe bepalingen, welke omschreven zijn in „Svensk författningssamling” onder No. 326 en 327 en betrekking hebben op de controle van materiaal voor de bescherming tegen gassen uitgevaardigd.

De vervaardiging, zoowel als de invoer en de verkoop zijn hierbij afhankelijk gesteld van een invoervergunning. Verkocht mag alleen worden materiaal, dat goedgekeurd is door de chemische afdeling van het Departement van Defensie of door het Rijkslaboratorium voor onderzoek van waren, terwijl voor laatstgenoemde de buskruitfabriek van Akers („Åkers krutbuk”) in de plaats kan treden.