

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Lobry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, M. D. Rozenbroek, Prof. Dr. Jan Smit en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, van Alkemadeaan 9, telefoon 776480.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. J. P. Wibaut, De invloed van temperatuur en katalysatoren bij de bromering van aromatische verbindingen. — Dr. Ir. A. I. M. Keulemans, De dehydratering van pinacolylalcohol. — Prof. Dr. N. Schoorl†, Open smeltpuntsbepaling. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía. — Vraag en Aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING
(Van Alkemadeaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

Candidaat-leden.

- 153: Leeuwen (J. W. W. van), cand. scheik. ingenieur, Scheveningen, Kapellein 3; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade en Dr. T. van der Linden, beiden te Den Haag.
154: Loon (Ir. W. van), Hoogezand, Singel 8; scheik. b. d. N.V. Carton- en Papierfabriek v.h. W. A. Scholten; voorgesteld door Ir. J. P. W. Houtman en Ir. E. A. M. F. Dahmen, beiden te Delft.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 18 April 1942 onder 143 t/m 146 genoemde kandidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 31: Boon (Drs. S. D.), Amsterdam-Z., Jacob Obrechtstraat 13, ass. laboratorium voor analytische scheikunde der G.U.
„ 52: Hoppenbrouwers (Dr. W. J.), Breda, Zaanmarkstraat 5, chemicus-bacterioloog bij de N.V. Hero-fabrieken.
„ 72: Noppen (Drs. C. D. van), Haarlem, Bosch en Vaartstraat 14.
„ 96: Wagtendonk (Dr. H. M. van), Veldhoven (N.Br.), Locht 65, p.a. fam. Vingerhoets.

* * *

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak, zoowel over Verenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9.30—12 en van 2—4.30, des Zaterdags van 9.30—12 uur.

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

Agenda van Vergaderingen.

- 20 Juni. Nederl. Natuurk. Vereniging (Arnhem): J. C. van Staveren, Inleiding tot het bezoek aan de laboratoria N.V. Kema. R. F. Goosens, Stootspanningsonderzoek. Zie Chem. Weekblad, pg. 296.

- 20 Juni. Nederlandsche Vereniging voor Biochemie (Amsterdam). Voor het volledige programma zie Chem. Weekblad, pg. 324.
24 „ Twentsche Chemische Kring (Enschede): Dr. J. A. van der Hoeve, Micellairtheorie en polymere verbindingen. Zie Chem. Weekblad, pg. 311.
27 „ Nederlandsch Congres voor Openbare Gezondheidsregeling ('s-Gravenhage): Voor volledig programma zie Chem. Weekblad, pg. 340.

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

N.V. Organon te Oss vraagt een academisch gevormde kracht. Zie verder de advertentie in No. 23.

* * *

Aan het Histologisch laboratorium der Gemeente-Universiteit van Amsterdam, Sarphatistraat 108, kan voor direct een chemicus geplaatst worden. Zie verder de advertentie in No. 23.

* * *

Gevraagd: Scheikundig ingenieur of Dr. in de scheikunde, niet ouder dan 35 jaar. Zie verder de advertentie in No. 24.

* * *

De Burgemeester van 's-Gravenhage roept voor directe indiensttreding sollicitanten op voor de betrekking van leider-instructeur van den Gasverkenningdienst. Zie verder de advertentie in No. 24.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 470. Scheik. ing., diploma Delft 1927, met laboratorium- en fabriekspraktijk, 4 jaar in de petroleumindustrie, 1½ jaar in het gas- en 1½ jaar in het waterleidingbedrijf, 4 jaar in de olie-, vet- en margarine-industrie, zoekt verandering van betrekking.

No. 522. Scheik. ing., met 10-jarige bedrijfs- en laboratorium-ervaring (anal. chemie, verf en email, insecticiden, emulsies en suspensies) zoekt verbetering van betrekking. Goede talenkennis, bereid.

No. 688. Chemisch ingenieur, Dr. in de scheikunde, organisch, met langjarige ervaring in de petroleumindustrie, goede talenkennis, zoekt voor tijdelijk of vast nieuwen werkkring in industrie of laboratorium, researchwerk of adviesgeving.

No. 712. Dr. in de scheikunde, 35 jaar, ervaren analyticus, electrochemicus, met laboratorium- en fabriekspraktijk op organisch-synthetisch, electrochemisch en metallurgisch gebied, zoekt anderen werkkring.

No. 714. Scheikundig ingenieur met practischen aanleg zoekt bijverdienste in de avonduren (Delft en omgeving).

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

1) Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadeaan 9 (met ingesloten porto voor doorzending). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

541.127.3 : 541.128 : 542.947.1 : 547.5/8
 DE INVLOED VAN TEMPERATUUR EN
 KATALYSATOREN BIJ DE BROMEERING
 VAN AROMATISCHE VERBINDINGEN *)

door

J. P. WIBAUT.

De invoering van substituenten in aromatische ringen is een onderwerp van uitvoerige studie geweest, sedert het midden van de vorige eeuw tot in onze dagen; neemt men kennis van het zeer uitgebreide feitenmateriaal, dat op dit gebied is verzameld, dan neigt men tot de meening dat verder experimenteel onderzoek hier geen onverwachte feiten aan het licht zal brengen. Toch is dit niet het geval.

De studie der substitutiereacties in den benzeen- en naphhtaleenring is tot voor kort beperkt gebleven tot een vrij klein temperatuurgebied. Bij nitreeringen heeft men zelden boven 100° gewerkt, bij halogeneringen en sulfoneeringen is men bijv. tot 200° of iets daarboven gegaan.

De ervaring, dat in vele gevallen de reactie bij weinig verhoogde temperatuur met voldoende snelheid verloopt, is de voornaamste oorzaak van deze beperking.

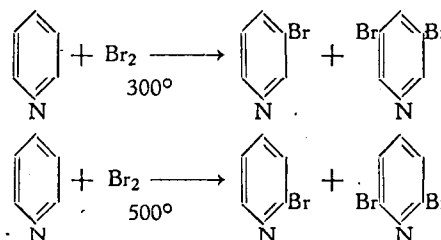
Onderzoekingen gericht op uitbreiding der praeparatief bruikbare methodes in de groep van het pyridine hebben ons er toe geleid de studie van substitutiereacties tot hogere temperaturen uit te breiden.

Voor de bereiding van monosubstitutieproducten van pyridine waren slechts eenige reacties voor praeparatieve doeleinden bruikbaar, o.a. de amideering volgens Tschitschibabine en Seide¹⁾, waarbij een aminogroep op de 2-plaats wordt ingevoerd of de synthese van 4-amino- of 4-hydroxypyridine volgens Koenigs en Greiner²⁾.

Broompyridinen waren reeds door Hofmann en latere onderzoekers bereid door het zoutzure zout van pyridine in toegesmolten buizen op 200° te verhitten, waarbij het broomatoom op de 3-plaats (of op 3 en 5) wordt gesubstitueerd. De wensch om deze uit praeparatief oogpunt weinig aantrekkelijke methode te verbeteren, leidde tot het onderzoek van de bromeering van pyridine in de gasfase, waarbij het aangewezen was bij hoge temperatuur te werken, om de vorming van perbromiden te vermijden. Tezamen met den Hertog werd gevonden dat bij 300° in de gasfase de bromeering met redelijke opbrengst verloopt, het broomatoom treedt dan op 3- en 3,5-plaatsen. Daar intusschen den Hertog en Overhoff³⁾ in een gewaagd experiment hadden aangetoond, dat bij de nitreering van pyridine bij 450° de nitrogroep op de 2-plaats treedt, waagden wij het de bromeering van pyridine bij 500° uit te voeren en vonden tot onze verrassing, dat bij deze temperatuur nauwelijks verkooling of ontleding

plaats vindt, doch een eenvoudige substitutiereactie intreedt, waarbij het broom-atoom op de plaatsen 2 of 6 wordt gesubstitueerd.

Het verloop der bromeering van pyridine wordt dus op merkwaardige wijze beïnvloed door de temperatuur:



Bovendien bleek, dat bij deze gasreacties de plaats waar de broomatomen worden gesubstitueerd, behalve door de temperatuur ook door specifieke contactstoffen — dus door heterogene katalyse — kan worden beïnvloed.

Daar de broomatomen in de pyridinekern onder geschikte omstandigheden door verschillende substituenten kunnen worden vervangen, leverde deze bromeeringsmethode het uitgangsmateriaal voor synthetisch werk in verschillende richting.

Ook buitenlandse onderzoekers pasten deze methode toe, zooals Burstall⁴⁾, die voor de bereiding van derivaten van 2,2'-dipyridyl deze verbinding in de gasfase bromeerde en daarbij door keuze der reactietemperatuur op 300° of 500° substitutie op de 5- of 6-plaats verkreeg.

Bij de bromeering van chinoline⁶⁾ en bij de chloreering van pyridine⁷⁾ werden in ons laboratorium in principe dezelfde effecten gevonden. Deze onderzoekingen in de pyridine-groep leidden als vanzelf tot een hernieuwd onderzoek van substitutie-reacties in den benzeenring en wel in een zoo groot mogelijk temperatuurtraject, dus in de gasfase.

De gasvormige componenten doorstroomden met bekende snelheid een reactiekamer van constante temperatuur, die gevuld is met indifferent contactmateriaal als graphiet, glaswol of puimsteen of met op een drager aangebrachte bromiden van ijzer of koper, die specifiek katalytisch werken. De reactie verloopt bij niet te hoge temperatuur aan het grensvlak van de contactstof, zoodat men te doen heeft met een wandreactie, resp. heterogene katalyse; naarmate de temperatuur wordt verhoogd treedt waarschijnlijk een reactie in de gasfase op den voorgrond. Voor elke onderzochte reactie moest een uitvoerig vooronderzoek betreffende de ontwikkeling der apparatuur en de verwerking en analyse van het reactieproduct worden verricht. Op deze experimentele bijzonderheden zal ik hier niet ingaan. De onderzoekingen waren gericht op de verhouding der isomeren welke ontstaan door invoering van één broomatoom; de reactie blijft daarbij niet staan, er worden ook twee en meer broomatomen ingevoerd. Deze verdere substitutie wordt door keuze

*) Naar een lezing, door Prof. Dr. J. P. Wibaut gehouden te Amsterdam op 3 October 1941 voor het symposium over organische chemie. Figuren verstrekt door den schrijver.

¹⁾ A. E. Tschitschibabine en O. Seide, J. soc. phys. chim. russe 46, 1216 (1914). Chem. Zentr. 1915 I, 1065.

²⁾ E. Koenigs en H. Greiner, Ber. 64, 1055 (1931).

³⁾ H. J. den Hertog en J. Overhoff, Rec. trav. chim. 49, 463 (1930).

⁴⁾ H. J. den Hertog en J. P. Wibaut, Rec. trav. chim. 51, 381, 940 (1932).

⁵⁾ F. H. Burstall, J. Chem. Soc. 1938, 1662.

⁶⁾ H. E. Jansen en J. P. Wibaut, Rec. trav. chim. 56, 699 (1937).

⁷⁾ J. P. Wibaut en J. R. Nicolai, Rec. trav. chim. 58, 709 (1939).

der concentratie van de reagerende stoffen zooveel mogelijk teruggedrongen. In tabel I en de bijbehorende grafiek (fig. 1) ziet U de verhouding der isomere dibroombenzenen, welke ontstaan bij de bromering van broombenzenen⁸⁾ aan een contact van ferribromide op ijzergaas, derhalve heterogene katalyse:

Tabel I.

Bromering van broombenzenen in de gasphase aan FeBr₃ contact.

Temper. in °C	Ortho		Meta		Para	
	ge- vonden	be- rekend	ge- vonden	be- rekend	ge- vonden	be- rekend
200	16.6	17.3	8.0	7.0	75.4	75.7
250	20.6	20.1	9.6	8.8	69.8	71.1
300	23.4	22.4	9.8	10.6	66.8	67.0
350	23.9	24.4	12.3	12.3	63.8	63.3
400	25.9	26.2	13.4	13.8	60.7	60.0
450	27.8	27.6	14.2	15.3	57.8	57.1

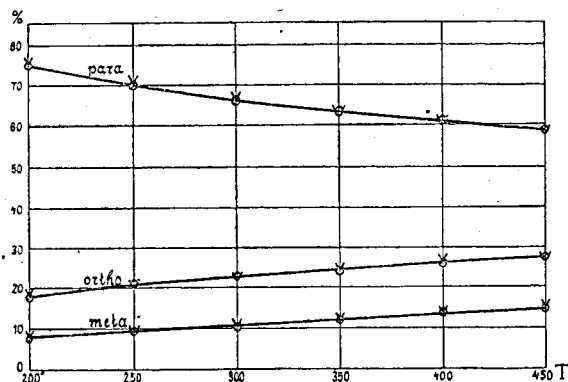


Fig. 1. Bromering van broombenzenen met ferribromide als katalysator.

○ waargenomen cijfers v berekende cijfers

Van 200—450° neemt het gehalte van het hoofdproduct paradibroombenzenen regelmatig af, dat van de bijproducten ortho en meta regelmatig toe. Scheffer⁹⁾ heeft voor deze en dergelijke simultane reacties verondersteld, dat de verhouding der partiele snelheden voor de vorming van ortho, meta, para wordt bepaald door het verschil der activeeringsenergieën, terwijl het verschil der activeerings-entropieën wordt verwaarloosd. Hierbij wordt aangenomen, dat de activeeringsenergieën onafhankelijk zijn van de temperatuur. Men verkrijgt dan formules van de volgende gedaante:

$$\log \frac{k_{\text{ortho}}}{k_{\text{para}}} = \frac{q_{\text{para}} - q_{\text{ortho}}}{RT}$$

Met de waarden $q_o - q_p = 2036$ en $q_m - q_p = 2890$ zijn de verhoudingen der isomeren berekend. De afwijkingen tusschen experimenteel gevonden en berekende waarden zijn niet groter dan de waarnemingsfouten, zoodat in dit geval de experimentele resultaten door de theorie van Scheffer goed worden weergegeven.

⁸⁾ Zie voor de bromering der halogeenbenzenen J. P. Wibaut, L. M. F. van de Lande en G. Wallagh, Rec. trav. chim. 52, 794 (1933) en M. van Loon en J. P. Wibaut, ibid. 56, 815 (1936).

⁹⁾ F. E. C. Scheffer, Versl. Akad. Wetenschappen Amsterdam 21, 1134 (1913), 25, 592 (1916). F. E. C. Scheffer en W. F. Brandsma, Rec. trav. chim. 45, 522 (1926).

Geheel andere resultaten verkrijgt men bij de bromering van gasvormig broombenzen in een buis gevuld met grafiet of puimsteen. Onder deze omstandigheden begint de reactie pas bij ongeveer 350°, tusschen 380° en 450° neemt het paragehalte snel af, het metagehalte toe, terwijl het orthogehalte ongeveer hetzelfde blijft. Boven 600° vindt veel verkoling plaats, het was echter toch mogelijk de verhouding der disubstitutieproducten tot 700° te bepalen; opvallend is, dat deze verhouding niet veel verandert in het traject tusschen 470 en 700° (zie tabel II en fig. 2).

Tabel II.

Bromering van broombenzenen in de gasphase aan grafiet of puimsteen als contact.

temperatuur °C	%		
	ortho	meta	para
380	23.0	24.9	52.1
400	25.6	33.0	40.4
420	24.6	43.0	32.4
450	20.5	54.5	25
500	21	56	23
585	19.6	58.8	21.6
630	18.9	59.9	21.2
700	—	—	22.7

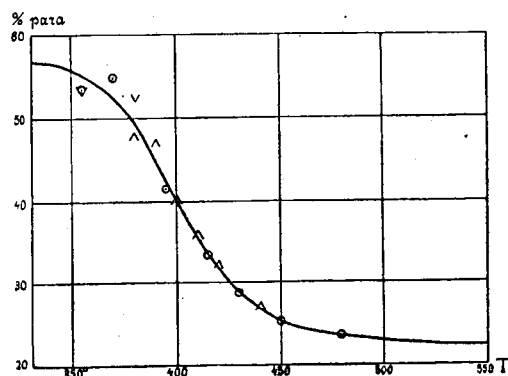


Fig. 2. Bromering van broombenzenen over grafiet als contactstof.

Aparte proeven hebben aangetoond, dat omzetting der isomeren in elkaar niet plaats vindt, en dat de gevonden verhouding der isomere dibroombenzenen niet beïnvloed is door de vorming van hogere substitutieproducten. De gevonden cijfers geven dus het primaire resultaat van de invoering van een 2e broomatoom weer.

Het is duidelijk, dat het verloop dezer niet-katalytische bromering niet door de formules van Scheffer kan worden voorgesteld. In dit verloop valt vooral op de snelle daling van het paragehalte tusschen 380 en 450°; het metagehalte stijgt in dit gebied in dezelfde mate.

Volkomen analoge verschijnselen zijn gevonden bij de niet-katalytische bromering van fluoorbenzenen en van chloorbenzenen. Men kan zeggen, dat beneden 350° het halogeenatoom F, Cl of Br in deze halogeenbenzenen als een para-orthorichter, boven 450° als een metarichter werkt, volgens de definitie van Holleman¹⁰⁾. Immers bijv. bij 500° wordt gevonden

¹⁰⁾ A. F. Holleman, Rec. trav. chim. 42, 368 (1923).

56 % meta, 21 % ortho en 23 % para, terwijl bij gelijke kans voor alle 5 vrije plaatsen in monobroombenzeen gevormd zouden worden 40 % meta, 40 % ortho en 20 % para.

De vraag doet zich voor waarom verhooging der temperatuur een verandering in het substitutietype teweeg brengt en waarom bij gelijk blijvende temperatuur, bijv. 450°, ortho-para substitutie plaats vindt bij gebruik van ferribromide als specifieke katalysator, daarentegen meta substitutie aan puimsteen of grafiet als contactstof.

Speekman¹¹⁾ geeft hierover de volgende beschouwing. Hij neemt aan, dat men boven 450° in hoofdzaak met een gasreactie te doen heeft, terwijl bij lagere temperaturen een wandreactie op den voorgrond komt. Het is nu opmerkelijk, dat de verhouding der isomere dibroombenzenen van 500° af niet veel verandert en dat het gehalte aan meta ruim tweemaal zoo groot is als dat aan para. De substitutie op de orthoplatsen kan door sterische invloeden worden belemmerd, de meta- en de paraplatsen zijn sterisch vrij. Deze plaatsen zullen dus gelijke kans hebben om in reactie te treden, voorzover de in de benzeenkern reeds aanwezige substituent (in dit geval het chloor of broom-atoom), behalve eventueel een sterische belemmering, geen andere werking uitoefent. Aangezien er twee metaplatsen zijn en een paraplats, zou de verhouding meta : para dus als 2 : 1 moeten zijn.

Uit tabel II blijkt echter, dat de verhouding meta : para in het gebied van 450°—630° belangrijk groter is dan 2. Deze afwijking kan m.i. niet geheel worden veroorzaakt door experimentele fouten, ook al neemt men in aanmerking, dat de nauwkeurigheid der bepaling bij deze temperaturen kleiner is dan bij lage temperaturen, daar de verwerking van het reactieproduct door aanwezige ontledingsproducten wordt bemoeilijkt.

Het experimentele materiaal wijst er op, dat ook bij 500° en daarboven de meta- en de paraplats niet volkomen gelijke kans hebben, maar dat de metaplats nog in zekere mate bevoorrecht is.

Beneden 380° overweegt de wandreactie en tussen 380° en 450° bevindt zich een overgangsgebied, waar wand- en gas-reactie beide voorkomen. Werken we aan een ijzerbromide contact, dat veel actiever katalytisch werkt dan een puimsteencontact, en waaraan de reagerende stoffen sterker geadsorbeerd zullen worden, dan strekt zich het gebied der wandreactie tot hogere temperaturen uit. Bij 450° verloopt de reactie met een ijzerbromidevulling nog voornamelijk aan den wand, met een puimsteen vulling vooral in de gasfase.

Men moet dan verder aannemen, dat bij de wandreactie, waar het broombenzeenmolecule in geabsorbeerden toestand reageert, het in de benzeenkern aanwezige broomatom op de een of andere wijze de ortho-paraplatsen sterker activeert dan de metaplats.

De para-ortho richtende werking van het aanwezige halogeenatom in het temperatuurgebied waar de wand-reactie overheerscht, moet dus evenals in vroegere theorieën als een feit worden aangenomen.

Het door Speekman gemaakte onderscheid tusschen wandreactie en zuivere gasreactie is m.i. als werkhypothese van belang.

Bespreken wij thans de resultaten, verkregen bij een recent onderzoek van Suyver¹²⁾ over de bromering van naphhtaleen. In de literatuur wordt vermeld, dat bij de inwerking van broom op naphhtaleen, hetzij in vasten, gesmolten of opgelosten toestand, van de beide mogelijke monobroomnaphhtalen alleen het α -broomnaphhtaleen ontstaat. Wij vonden echter, dat bij de bromering in de gasfase in een buis, gevuld met glaswol, welke stof in dit geval aan de eischen van een indifferente contactstof bleek te voldoen, ook β -broomnaphhtaleen ontstaat. Het gehalte aan β neemt van 250° tot 350° langzaam, tusschen 350 en 500° snel toe; bij 500° en daarboven nadert het de 50 procent (zie fig. 3).

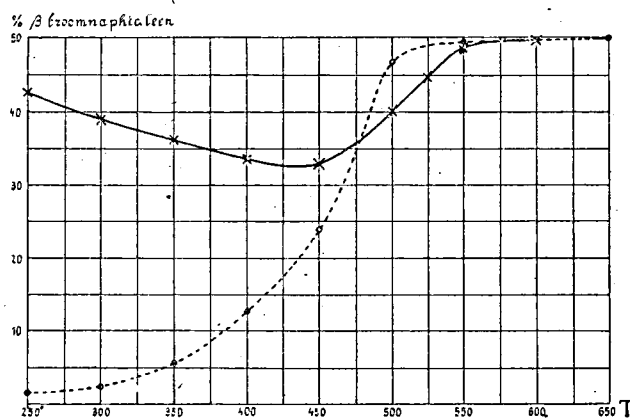


Fig. 3. Bromering van naphhtaleen in de gasfase.

— aan een ferribromide contact ——— aan glaswol

Wij zien dus een verloop, analoog aan de niet-katalytische bromering van gasvormig broombenzeen. Beneden 350° C overweegt een wandreactie, waarbij om onbekende redenen de α -plaats is bevoorrecht. Bij hogere temperaturen komt de gasreactie meer op den voorgrond en overweegt bij 500° C en daarboven geheel. In het naphhtaleenmolecule bevindt zich geen substituent: invloed op de verschillende substitueerbare waterstofatomen door elektronenverschuiving is dus niet mogelijk. Bovendien zijn de α - en β -plaats beide sterisch ongehinderd, zoodat beide plaatsen gelijke kans hebben en bij reactie in de gasfase 50 % van beide isomeren wordt gevormd. In de buurt van 600° neemt de totale opbrengst aan monobroomnaphhtalen sterk af, daar er veel verkoling plaats vindt, doch de verhouding α : β wordt hierdoor blijkbaar niet beïnvloed.

Het beeld der reactie verandert als we de gasreactie uitvoeren in tegenwoordigheid van een contact van ferribromide op puimsteen. Niet alleen verloopt de reactie dan veel sneller, zooals te verwachten was, doch ook blijkt het ferribromide een specifieke werking uit te oefenen op de vorming van β -broomnaphhtaleen. Het gehalte aan β neemt echter bij temperatuurverhoging eerst af, gaat door een minimum bij circa 450° en nadert daarna de waarde voor de niet-katalytische bromering. Blijkbaar werkt de invloed van temperatuur en katalysator in het gebied

¹¹⁾ B. W. Speekman, Bijdrage tot de kennis der substitutie in de benzeenkern. De bromering van phenol in de gasfase. Dissertatie, Amsterdam 1941.

¹²⁾ J. F. Suyver, De bromering van naphhtaleen in de vloeistof en in de gasfase. Dissertatie, Amsterdam 1941.

van 250° tot 550° in tegengestelde richting, tengevolge waarvan een minimum in de kromme optreedt.

Men ziet ook hier weer, dat bij gebruik van een ferribromide-contact de wandreactie zich tot hogere temperaturen uitstrekt dan bij gebruik van een glaswolcontact. Bij 550° en daarboven maakt het geen verschil meer of men een glaswol- of ferribromide-contact gebruikt, daar de reactie dan alleen in de gasphase verloopt.

Wij vermoeden aanvankelijk, dat in het gebied van 250—450° een nieuwe oorzaak werkzaam zou zijn, namelijk een wederzijdsche omzetting $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Het is namelijk uit de literatuur bekend, dat uit α -broomnaphhtaleen bij verwarmen in zwavelkoolstofoplossing met aluminiumchloride¹³⁾ β -broom-naphtaleen wordt gevormd. De vorming van het β -isomeer heeft ook plaats als dampvormig α -broomnaphhtaleen bij 240° over silicagel wordt geleid¹⁴⁾. Wij konden beide waarnemingen bevestigen, doch vonden bovendien dat β -broomnaphhtaleen zich onder de juist genoemde omstandigheden gedeeltelijk in het α -isomeer omzet.

Het reactieverloop is niet eenvoudig; in beide gevallen hebben verschillende nevenreacties plaats. De door ons gebruikte ijzerkatalysatoren veroorzaken echter de omzetting $\alpha \rightleftharpoons \beta$ niet. Op dit punt is nader onderzoek gewenscht.

Ook bij bromering van naphhtaleen in gesmolten toestand heeft toevoeging van ferrichloride, waarmee men beter reproduceerbare resultaten verkrijgt dan met ferribromide, een grooten invloed op de verhouding $\alpha : \beta$.

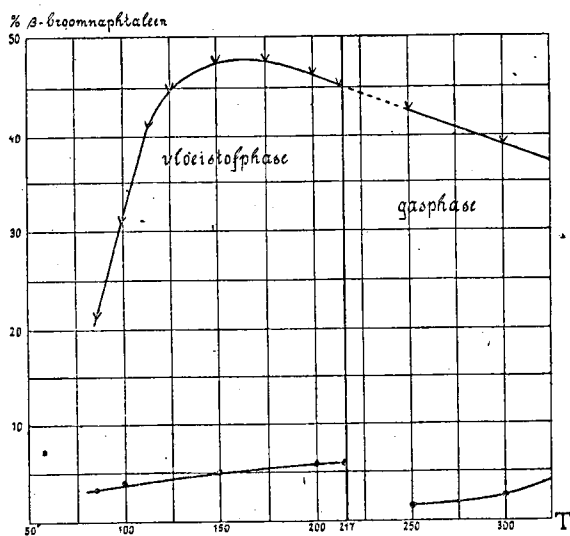


Fig. 4. Bromering van naphhtaleen in de vloeistofphase en in de gasphase.

v met FeCl_3 als katalysator • zonder katalysator

Ook hier zijn blijkbaar invloeden in tegengestelde richting werkzaam, temperatuur en katalysator, tengevolge waarvan een maximum in de kromme optreedt.

Bij de bromering of chloreering der halogeënbenzenen blijkt, dat de substitutieregels van Holleman, namelijk, dat het optreden van para-ortho- of van meta-substitutie bepaald wordt door den aard van den reeds aanwezigen substituent, slechts beperkte geldigheid heeft. Immers, een halogeën-atoom is beneden

400 of 450° een para-ortho- richter, boven 450° treedt een ander substitutie-type op. Deze beperking doet niets af aan de beteekenis van de regels van Holleman voor de systematiek der aromatische substitutie. Deze systematiek blijft ook thans haar groote waarde behouden voor de invoering van substituenten in de benzeenkern bij temperaturen beneden 200°, d.w.z. in het gebied waarin deze reacties meestal worden uitgevoerd.

In verband met de indeeling der substituenten in para-ortho- en meta-richters was het interessant een verbinding te onderzoeken, waarin een phenolische OH groep voorkomt, daar de OH groep volgens Holleman's klassificatie nog sterker ortho-para-richtend werkt dan een halogeën-atoom. De bromering en chloreering van phenol in de vloeistofphase is reeds lang geleden door Rinkes onderzocht¹⁵⁾. Deze onderzoeker vond o.a., dat tot ongeveer 180° para- en ortho-broomphenol wordt gevormd. De meta-verbinding ontstaat niet of voor minder dan 1%. Speekman¹¹⁾ heeft deze reactie in de gasphase onderzocht in een buis, gevuld met glaswol. Bij dit onderzoek was de te volgen verwerkings- en analyse-methode zeer moeilijk en tijdrovend, zoodat moest worden volstaan met proeven bij drie temperaturen tusschen 200° en 500°. Het resultaat is, dat naast para- en orthobroomphenol als hoofdproducten slechts zeer kleine hoeveelheden metabroomphenol ontstaan, namelijk tusschen 1 en 2%, d.i. aan de grens der aantoonbaarheid. In figuur 5 is het percentage para (herleid op 100% para + ortho) gegeven als functie van de temperatuur.

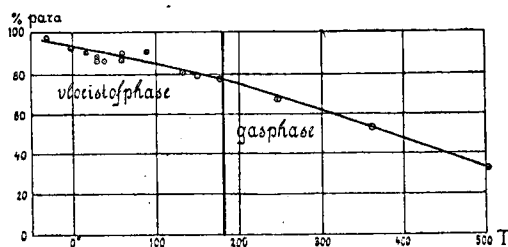


Fig. 5. Bromering van phenol in de vloeistofphase en in de gasphase.

De substitutie blijft tot 500° toe het ortho-para-type vertoonen, waarbij het paragehalte met de temperatuur afneemt. Het verloop der bromering van gasvormig phenol sluit goed aan bij de waarnemingen beneden 200° van Rinkes. Daar broom en phenol reeds bij gewone temperatuur gemakkelijk op elkaar inwerken zonder dat hiervoor een katalysator noodig is, neemt Speekman aan, dat de reactie in het geheele gebied van 200°—500° in de gasphase en dus niet als wandreactie verloopt. Men moet dan verder aannemen, dat de substitueerbare C—H bindingen in het phenol-molecule door de aanwezige OH groep zoodanig worden beïnvloed, dat uitsluitend de para- en orthoplaatsen reageeren. Misschien vindt hier indirecte substitutie plaats in den zin van Blankisma. Hoe dit ook zij, de OH groep blijkt in het geheele toegankelijke temperatuurgebied de para-ortho-richter bij uitnemendheid te zijn.

In den aanyang vermeldde ik, dat de bereiding

¹³⁾ L. Roux, Ann. chim. phys. 6, 341 (1887).

¹⁴⁾ F. Mayer en R. Shifner, Ber. 67, 67 (1934).

¹⁵⁾ I. J. Rinkes, Dissertatie, Amsterdam 1910; Rec. trav. chim. 30, 48 (1911).

van broompyridinen en broomchinolinen volgens de nieuwe methodes vele nieuwe mogelijkheden voor praeparatief synthetisch werk heeft geopend. Ook in de groep der benzeen- of naphtaleenderivaten schijnt praktische toepassing der nieuwe werkwijzen niet uitgesloten.

Zooals uit de hier medegedeelde onderzoeken blijkt, kan het zijn nut hebben om van ouds bekende reacties opnieuw onder tot dusver niet toegepaste omstandigheden te bestudeeren; men heeft daarbij een kans nieuwe vondsten te doen.

Discussie:

Dr. J. van Alphen vraagt: Is bij de reactie in de gasfase toch een contact-massa noodig? Antwoord: Proeven in een ledige buis zijn nog niet verricht, doch dienen gedaan te worden.

Dr. C. Vogelesang vraagt: Heeft bij de bromering van fluorbenzeen meer orthosubstitutie plaats dan bij broombenzeen? Antwoord: De smeltlijnen der fluorbroombenzenen zijn niet te bepalen, daarom is dit vraagstuk niet opgelost.

Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman vraagt: 1°. Of het aannemelijk is, dat bij de besproken proefnemingen bij hogere temperatuur de adsorptie aan het contactoppervlak zoo klein wordt, dat men deze kan verwaarlozen? Antwoord: Uit het feit, dat de aard der contactmassa dan geen invloed heeft, nemen wij aan, dat wij met een homogene gasreactie te maken hebben.

2o. Zijn er experimenteele gegevens over de absorptie? Hierop antwoordde de spreker ontkennend.

Dr. C. P. A. Kappelmeier vraagt: Is het resultaat der bromering in de gasfase hetzelfde als men van benzeen inplaats van monobroombenzeen uitgaat? Antwoord: Ja.

Dr. G. C. A. Schuyt vraagt: Is bij de bromering van naphtaleen de combinatie van verschijnselen zoo op te vatten, dat bij de katalytische reactie een evenwichtsmengsel ontstaat, doch bij de thermische reactie een mengsel, dat uitsluitend door de kansrekening wordt-bepaald? Dit onderstelt een veel grootere snelheid van de thermische reactie boven 450° C.

Antwoord: In tegenwoordigheid van de door ons gebruikte ijzerkatalysatoren heeft geen omzetting tusschen α en β plaats en ontstaat dus niet een evenwichtsmengsel.

Nader onderzoek van de condities waarbij wederzijdsche omzetting plaats vindt, is zeer gewenscht.

Inderdaad wordt verondersteld, dat de thermische reactie boven 450° veel sneller is dan de katalytische reactie.

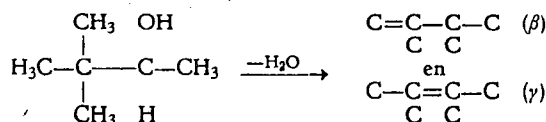
Laboratorium voor organische scheikunde der
Universiteit van Amsterdam, October 1941.

542.936 : 547.266.022.3 : 66.093.673 DE DEHYDRATEERING VAN PINACOLYLALCOHOL *).

door

A. I. M. KEULEMANS.

In verband met een onderzoek naar de isomerisatie van olefinen moesten wij een aantal van deze koolwaterstoffen langs synthetischen weg bereiden. Een veel gebruikte methode bestaat hierin, dat men den overeenkomstigen alcohol maakt, waaruit door dehydratering het gewenschte olefine ontstaat. Wil men echter volgens dezen weg het 3.3.dimethylbuteen-1 (α) bereiden¹⁾, dan stuit men op moeilijkheden; zoo ontstaat bijv. bij de dehydratering van pinacolylalcohol met zwavelzuur niet het gewenschte α , maar een mengsel van 2.3.dimethylbuteen-1 (β) en 2.3.dimethylbuteen-2 (γ)²⁾.



Ook met andere bekende dehydrateerkatalysatoren werd geen α , doch een mengsel van uitsluitend β en γ verkregen, totdat in 1933 Whitmore en Meunier³⁾, die een speciale studie maakten van de verschijnselen, die zich voordeden bij de dehydratering van alcoholen met een quaternair koolstofaatom, bij de dehydratering van pinacolylalcohol over fosforzuur op SiO_2 (300° C, hoge druk) een olefinenmengsel verkregen, dat voor 3 % uit α , 31 % uit β en 61 % uit γ bestond (de rest, 5 %, komt op rekening van de bij de analytische rectificatie verkregen overgangsfractionen). Whitmore⁴⁾ toonde een jaar later aan, dat het verkregen olefinenmengsel bij 300° C in thermodynamisch evenwicht was.

In 1939 voerden Cramer en Glasebrook⁵⁾ de dehydratering uit over Al_2O_3 en watervrij $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. De door hen verkregen resultaten zijn in verschillende opzichten merkwaardig, zooals uit onderstaande tabel moge blijken.

Dehydratering van pinacolylalcohol (Cramer en Glasebrook).

Grondstof	cm ³ /h	Temp. °C	Katalysator	0/0 olefinen	Samenstelling		
					α	β	γ
pin. alc.	30	310	Al_2O_3	85	64.2	28.2	7.6
pin. alc.	60	390	Al_2O_3	83	61.5	21.6	spoor
pin. alc.	50	275	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	74	3.5	44.0	62.5
	30	275	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	89	4.3	33.3	62.4
	20	350	Al_2O_3	—	100.0	—	—

*) Naar een lezing, door Ir. A. I. M. Keulemans gehouden te Amsterdam op 3 October 1941, voor het symposium over organische chemie. Figuren verstrekt door den schrijver.

¹⁾ In dit artikel zullen 3.3.dimethylbuteen-1 met α 2.3.dimethylbuteen-1 met β 2.3.dimethylbuteen-2 met γ worden aangeduid.

²⁾ Zie o.a. Zelinsky en Zelikow, Ber. 34, 2856 (1901).

³⁾ F. C. Whitmore en P. L. Meunier, J. Am. Chem. Soc. 55, 3721 (1933).

⁴⁾ K. C. Laughlin, C. W. Nash en F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 56, 1395 (1934).

⁵⁾ P. L. Cramer en A. L. Glasebrook, J. Am. Chem. Soc. 61, 230 (1939).

Ook hier ontstaat bij de dehydratering α , zij het dat daarnaast ook weer de beide andere dubbelver-takte hexenen gevormd zijn. Bij gebruik van alumi-niumoxyde als katalysator ontstaan α , β en γ in een sterk van het evenwicht afwijkende verhouding, zoo-dat de indruk gewekt wordt, dat bij de dehydratering primair α gevormd wordt, waaruit β en γ door isomeri-satie ontstaan. Het laatste experiment is hiermede, schijnbaar althans, in tegenspraak; immers hieruit blijkt, dat α zelfs onder voor de isomerisatie gunstigere condities (hoogere temperatuur, langere contacttijd) niet isomeriseert over den gebruikten katalysator.

De hierboven vermelde resultaten werden in 1940 bevestigd door Brooks, Howard en Cra-fton⁶⁾, die voor de bereiding van de drie dubbelver-takte hexenen uitgingen van pinacolylalcohol, die zij over Al_2O_3 dehydrateerden. Zij verkregen hierbij een mengsel van 51 % α , 40 % β en 9 % γ , (een samen-stelling, die wel eenigszins van die door Cra-mer en Gla-sebrook verkregen afwijkt, maar toch in zooverre hiermede overeenstemt, dat te veel α en te weinig β wordt verkregen in vergelijking met de even-wichtsverhouding). Zij wenschten van de drie olefinen ongeveer gelijke hoeveelheden; daarom leidden zij de overmaat α bij 285° C over watervrij aluminiumsulfaat en verkregen nu een mengsel van 7 % α , 28 % β en 65 % γ .

Dit literatuuronderzoek doet de verschijnselen, die zich bij het dehydrateren van pinacolylalcohol voor-doen, kennen als een onderwerp, dat in verschillende opzichten het bestudeeren waard is:

1. in katalytisch opzicht.

Het blijkt, dat men de dehydrateerkatalysatoren in ten minste drie typen verdeelen kan:

a. zwavelzuur, β -naphtholsulfonzuur, enz.

Dit zijn katalysatoren, waarmede uitsluitend een mengsel van β en γ verkregen wordt.

b. aluminiumoxyde.

Bij gebruik van dezen katalysator verkrijgt men een mengsel van α , β en γ , dat echter geen evenwichtsmengsel is, terwijl zuiver α over dezen katalysator niet wordt geïso-meriseerd.

c. aluminiumsulfaat, phosphorzuur-op- SiO_2 .

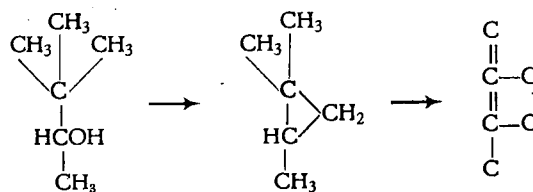
Hierbij ontstaat een mengsel van de drie olefinen ongeveer in de evenwichtsverhouding. Deze katalysatoren zijn geschikt voor de isomerisatie van olefinen.

2. in reactiekinetisch opzicht.

a. Bij het dehydrateren met katalysatoren van het type als onder 1 a vermeld, wordt het te-verwachten olefine (α) niet verkregen. Heeft hier isomerisatie van den alcohol plaats?

b. Bij gebruik van Al_2O_3 als katalysator lijkt het alsof α primair bij de dehydratering ontstaat en dat β en γ door isomerisatie hieruit zijn gevormd. Is het mogelijk, dat het water, dat bij de dehydratering ontstaat, de isomerisatie bij Al_2O_3 (dat op zichzelf niet isomeriseerend werkt) veroorzaakt?

c. Indien de dehydratering plaats heeft door afsplitsing van OH met één van de waterstof-atomen van de tertiaire butylgroep, ontstaat dan een cyclopropaanring?



Op deze wijze zou men het ontstaan van een olefinenmengsel, dat uitsluitend uit β en γ bestaat, kunnen verklaren. Het blijkt dan echter vreemd, dat de afsplitsing van dat H-atoom plaats heeft, dat van de OH-groep het verst verwijderd is *).

3. in thermodynamisch opzicht.

Reeds is bekend, dat bij de dehydratering met katalysatoren van het type 1 c een evenwichtsmengsel van de drie olefinen kan ontstaan (zie pag. 2). Indien nu bij de dehydratering een mengsel van uitsluitend β en γ ontstaat, zijn deze beide componenten dan ook met elkaar in even-wicht?

Voor de tertiaire alcoholen beschikken wij over een tweetal publicaties, waarbij een studie is ge-maakt van de verhouding, waarin de bij de dehydratering met jodium ontstane olefinen voor-komen. Church, Whitmore & McGraw⁷⁾ vonden, dat de plaats, die de dubbele binding in het olefine innam, beïnvloed werd door den aard van de alkylgroepen aan de carbinolgroep **).

Wiest, Henne & Boord⁸⁾ komen tot de conclusie, dat de dehydratatie van tertiaire alco-holen met jodium een zuivere toevalsreactie is. In beide publicaties wordt voor de identificatie en voor de berekening van de hoeveelheid van elk olefine gebruik gemaakt van de ozonisatiemethode. Deze methode is uit den aard der zaak onnauw-keurig, en het lijkt mij moeilijk te kiezen tusschen de door deze auteurs verdedigde opvattingen. De mogelijkheid van een thermodynamisch evenwicht wordt door geen van beiden overwogen.

Alhoewel het niet in de bedoeling gelegen heeft, op alle hier aangeroeide vragen een bevredigend antwoord te vinden, hebben wij voor eenige der genoemde kwesties een redelijke verklaring gevonden.

Het experimenteele werk, dat in verband met de bereiding van 3.3.dimethylbuteen-1 is verricht, kunnen wij in drie deelen splitsen:

a. Het opstellen van een reactiemechanisme voor de dehydratatie.

b. Het onderzoeken van diverse katalysatoren voor de dehydratatie van pinacolylalcohol.

c. Het bepalen van het evenwicht $\beta \rightleftharpoons \gamma$.

*) In verband met deze kwestie zijn wij thans bezig den alcohol $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ te bereiden om na te gaan hoe deze zich bij de dehydratering gedraagt.

**) Volgens een door Whitmore opgestelden regel zal bij de dehydratering van een alcohol de OH-groep met de H van een naburig C-atoom als water afgesplitst worden; bij voorkeur echter zal deze H niet van de CH_3 -groep worden afgesplitst, indien een andere groep aanwezig is. De volgorde van voorkeur is: aethyl, propyl, butyl, methyl.

⁷⁾ J. M. Church, F. C. Whitmore en P. V. McGraw, J. Am. Chem. Soc. 56, 276 (1934).

⁸⁾ E. G. Wiest, A. L. Henne en C. E. Boord, Cincinnati Meeting Am. Chem. Soc., Org. Div., April 1940.

⁶⁾ D. B. Brooks, F. L. Howard en H. C. Crafton, J. Research Natl. Bur. Standards 24, 33 (1940).

1. Apparatuur, werkwijze, grondstof en analyse-methodes.

Apparatuur en werkwijze.

Voorzover de dehydratatie in de gasphase geschiedde, is gebruik gemaakt van een apparaat, zooals hierbij is afgebeeld.

De katalysator werd in een maatcilindertje afgemeten, daarna gewogen en tusschen twee lagen glaswol op een vaste plaats in de reactiebuis aangebracht. Tijdens het verwarmen werd door de reactiebuis een matige stikstofstroom gestuurd en zoodra de temperatuur ongeveer gelijk was aan de werktemperatuur, werd met het overleiden van den pinacolylalcohol begonnen. In den regel was na ca. een half uur de goede temperatuur bereikt en was deze voldoende constant; dan werd verder nog gedurende een half uur alcohol overgeleid, waarbij werd nagegaan of de proefcondities zóó waren, dat zij ongeveer aan onze verwachtingen voldeden. Na afloop van deze periode werden de condensatievatjes geleidigd en werd met de eigenlijke proef begonnen. De proef werd voortgezet totdat ca. 100 cm³ olefine was verkregen. (Soms kon met aanzienlijk minder olefine worden volstaan). Deze werkwijze heeft nog het voordeel, dat men het rendement van de dehydratering bepaalt zonder last te hebben van allerlei (vnl. mechanische) verliezen bij begin en einde van de proef (bevochtigen van het apparaat, vullen van schadelijke ruimten, e.d.).

Grondstof.

De voor de proeven benodigde pinacolylalcohol werd op twee verschillende wijzen bereid:

- Volgens Organic Syntheses⁹⁾, eenigszins gewijzigd door Brooks, Howard & Crafton. De bereiding geschiedde uit aceton en magnesium-amalgaam, waarbij pinacolhydraat ontstond. Door destillatie met zwavelzuur werd hieruit pinacon verkregen.

(Brooks reduceert nu dit keton met natrium in aetherisch milieu, waarbij een rendement van 89 % verkregen wordt. Deze reductiemethode is zeer omslachtig, en bovendien kan men het rendement tot 100 % opvoeren door de reductie uit te voeren onder waterstofdruk met een katalysator; waar Brooks bijna 11 liter alcohol bereid heeft, verdiende een katalytische reductie zeker de voorkeur).

Wij voerden de reductie van het pinacon uit bij 150° C en een waterstofdruk van 100—150 atm. Als katalysator werd gekozen de z.g. 25 K.A.F. katalysator van Adkins¹⁰⁾ (1 gram op 1 mol. alcohol). Het rendement was 100 %. De verkregen alcohol had de volgende phys. constanten:

Kookpunt 119.7° C, n_D^{20} 1.4155, d_4^{20} 0.8202.

- Daar de kwaliteit van de voor ons beschikbare aceton als gevolg van de tijdsomstandigheden te wenschen overliet, moesten wij later een andere bereidingswijze volgen.

Door koppeling van tert. butylmagnesium-chloride met acetaldehyde ontstond de pinacolyl-

alcohol met een rendement van ca. 40 % (gerekend op magnesium).

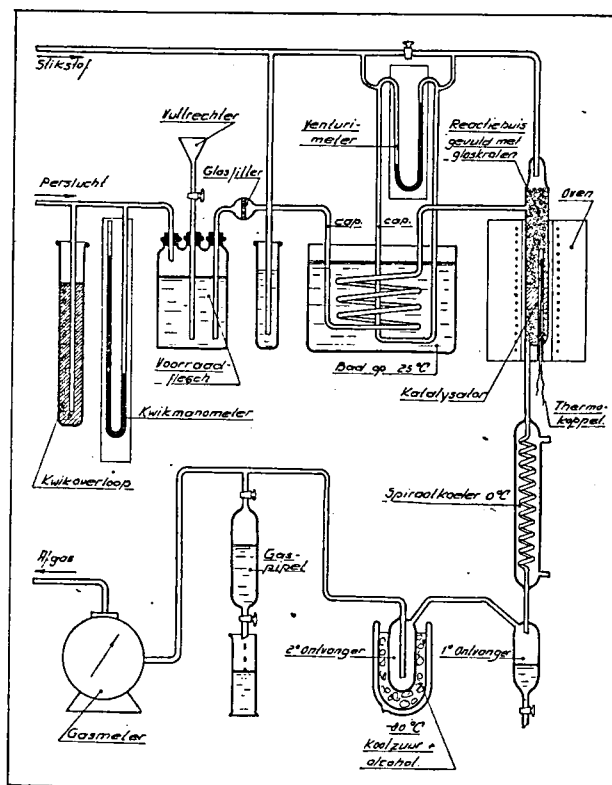
Kookpunt 119.5° C, n_D^{20} 1.4152, d_4^{20} 0.8200.

De bereiding geschiedde in porties van 5 gmol. magnesium.

In totaal werd 5 liter alcohol bereid en wel ca. 1 ½ l volgens a. en de rest volgens b. Deze hoeveelheid werd zorgvuldig in een kolom met 40 theor. schotels gerectificeerd. De middenfractie had de volgende fysische constanten:

Kookpunt 119.7° C, n_D^{20} 1.4154, d_4^{20} 0.8202.

Volgens beide syntheses werd dus een behoorlijk zuiver product verkregen.



Analyse van de verkregen reactieproducten.

Het ruwe reactieproduct werd gemeten en gewogen, daarna werd in een scheitrechter het water verwijderd en vervolgens het product met zoo weinig mogelijk gegloeid natriumsulfaat gedroogd. Van het droge product werd dan een analytische rectificatie verricht in een kolom met een schotel-aequivalent van ca. 22 theoretische schotels. (Indien slechts kleine hoeveelheden ter beschikking stonden, zooals dat o.a. bij de kinetische metingen het geval was, werd in een kleine kolom van ca. 12 theoretische schotels gedestilleerd). Daar het te destilleeren product in alle gevallen nog eenige procenten alcohol bevatte, kon deze laatste als bodemvloeistof dienst doen, zoodat het geheele 72°-plateau (γ) afgedestilleerd kon worden. Van de fracties werden brekingsindex en Cottrell-kookpunt bepaald (micro-Cottrell met 4 cm³ vloeistof). Uit deze gegevens kon de samenstelling van het reactieproduct worden berekend (het kookpunt gebruikten wij als controle). Hierbij werden de plateau-fracties met constanten brekingsindex als zuivere componenten beschouwd.

⁹⁾ Organic Syntheses (John Wiley & Sons, New York), Collective Vol. I, pag. 448.

¹⁰⁾ H. Adkins en R. Connor, J. Am. Chem. Soc. 53, 1092 (1931).

Bij de analyse, waarbij wij de beschikking hadden over 100 cm³ olefine, kon een voor koolwaterstoffen ongekende nauwkeurigheid worden bereikt. Dit danken wij aan de sterk uiteenlopende fysische constanten der drie dubbelvertakte hexenen en het uitblijven van nevenreacties bij de dehydratering.

Koolwaterstof	Kookpunt °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
3-3-dimethylbuteen-1 (α) . .	41.2	1.3760	0.6529
2-3-dimethylbuteen-1 (β) . .	55.6	1.3902	0.6780
2-3-dimethylbuteen-2 (γ) . .	73.2	1.4121	0.7088

Bij zorgvuldige destillaties konden wij op de 20 fracties 16 plateaufracties verkrijgen, zoodat van slechts 4 fracties de samenstelling uit den brekingsindex behoefde te worden berekend. De fout in de analyse bedroeg daardoor slechts eenige tienden procenten absoluut.

Uit de samenstelling in volumenprocenten, die wij bij de destillatie verkregen, is met behulp van de dichtheid de samenstelling herleid tot moleculeprocenten.

Wij hebben nog getracht de analyse te vereenvoudigen door het product snel te destilleeren ter verwijdering van den onomgezetten alcohol, en van dit destillaat brekingsindex en dichtheid te bepalen. Wij analyseerden een synthetisch mengsel van de drie olefinen op de twee manieren; de eerste methode bleek aanzienlijk nauwkeuriger te zijn, zoodat deze verder uitsluitend is toegepast.

2. Het reactiemechanisme voor de dehydratering van pinacolylalcohol over Al₂O₃.

Bij de bereiding van 3-3-dimethylbuteen-1 voor het bepalen van het evenwicht tusschen de drie dubbelvertakte hexenen interesseerde ons de bij het dehydrateren optredende isomerisatie natuurlijk ten eerste.

Uit de proeven van Cramer & Glasebrook en uit die van Brooks c.s. (loc. cit.) was het wel duidelijk, dat voor de bereiding van α de omslachtige weg door pyrolyse van pinacolylacetaat niet behoefde te worden gevolgd. Genoemde auteurs verkregen echter, wat de quantitative samenstelling van het reactieproduct betreft, verschillende resultaten.

Alvorens tot de bereiding van een grootere hoeveelheid α over te gaan leek het ons dus gewenscht eerst aan de hand van een aantal orienteerende proeven de gunstigste bereidingscondities (wat temperatuur en contacttijd betreft) uit te zoeken. Deze proeven leerden ons tevens iets omtrent het waarschijnlijke mechanisme van de reacties, die bij de dehydratering plaats hebben.

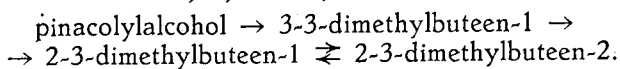
De proeven werden verricht met als katalysator, een door ons met verdund zoutzuur uitgewasschen preparaat, dat in den handel onder den naam „Activated Alumina Grade A” wordt verkocht*). De analyses werden met 20 cm³ olefine verricht en zijn ten hoogste op 1 % nauwkeurig. De resultaten zijn in onderstaande tabel samengevat:

Dehydratering van pinacolylalcohol over „activated alumina” (23 cm³ alcohol/h)

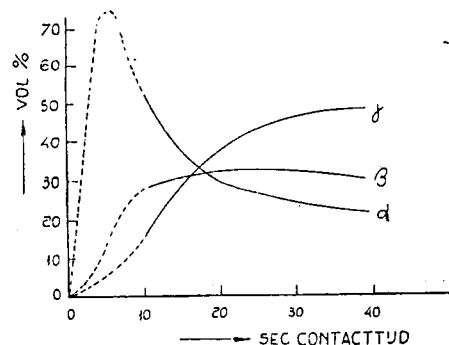
Proef No.	Temp. °C	Hoeveelheid katalysator cm ³	Samenstelling reactieproduct		
			α	β	γ
Da-2 . . .	300	100	22	30	48
Da-3 . . .	300	50	30	32	38
Da-4 . . .	305	25	55	29	16
Da-5 . . .	295	25	69	25	6
Da-6 . . .	285	25	75	25	spoor

De resultaten van Da-2, -3 en -4 zijn ook nog weer gegeven in onderstaand grafiekje.

Voor al uit de grafiek blijkt duidelijk, dat bij de reactie primair α wordt gevormd, en dat het mechanisme waarschijnlijk zal zijn:



Men heeft nu de volgende paradox: Eenerzijds schijnt tijdens het dehydrateren van den alcohol α geïsomeriseerd te kunnen worden, anderzijds constateerden wij (in overeenstemming met Cramer en



Glasebrook), dat zelfs onder gunstiger reactieomstandigheden zuiver α niet geïsomeriseerd werd over den gebruikten katalysator. Het verschil is echter, dat bij het dehydrateren ook nog water ontstaat, zoodat het voor de hand lag om na te gaan of α, met een hoeveelheid water tezamen over den katalysator geleid, wel isomeriseerde. Daar de toevoeging van water aan het olefine eenige bezwaren met zich mede bracht (twee fasen) besloten wij het water toe te voegen in den vorm van een hoeveelheid (5 %) pinacolylalcohol, die met het olefine één fase vormt en bij de ontleding water opleverde. Ook bij deze proef werd géén isomerisatie geconstateerd. Wij brachten nu in de apparatuur een wijziging aan, waardoor het mogelijk was, gelijktijdig twee vloeistoffen te doseeren, en leidden het olefine met een aequimoleculaire hoeveelheid water over den katalysator. In tegenstelling met de vorige proeven troffen wij nu een paar procent polymeren en 5 % 2-3-dimethylbuteen-1 in het reactieproduct aan.

Wij hebben hiermede dus aangetoond, dat de dehydratering van pinacolylalcohol over aluminiumoxyde gevolgd wordt door een isomerisatie van het primair gevormde olefine onder invloed van het bij de dehydratering ontstane water.

Wil men het 3-3-dimethylbuteen-1 bereiden, dan heeft men, zooals uit de proeven Da-5 en -6 blijkt, niet noodzakelijk den door van Pelt^{10a)} voor de bereiding van dergelijke olefinen aanbevolen weg, nl. de

*) Activated Alumina Grade A, afkomstig van The Aluminium Corporation of America.

^{10a)} A. J. van Pelt, Diss. Amsterdam 1940.

pyrolyse van het acetaat, te volgen. Deze pyrolyse zal zeker geen hogere rendementen geven dan de dehydratering onder de condities van Da-6, terwijl daarenboven in dit laatste geval nog twee kostbare olefinen als bijproduct kunnen worden gewonnen.

3. Onderzoek naar het gedrag van diverse stoffen als katalysator voor de dehydratering van pinacolylalcohol.

Het tweede punt, dat ons interesseerde, was of nog andere stoffen dan aluminiumoxyde zich op analoge wijze gedragen bij de dehydratering.

Wij hebben voor dit deel van het onderzoek de volgende stoffen als katalysator onderzocht:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (mol. verhouding 10:90), zwavelzuur, zirkoonoxyde, thoriumoxyde, magnesiumoxyde, boriumoxyde en boorzuur.

Van deze stoffen bleek thoriumoxyde een slechte dehydrateerkatalysator te zijn; eerst bij 370°C had dehydratering, begeleid door kalking, plaats. (Dit was de eenige proef, waarbij gasvorming werd geconstateerd).

Magnesiumoxyde gaf tot 400°C geen reactie.

Met boriumoxyde en boorzuur werd getracht de dehydratering op dezelfde wijze uit te voeren als dit met zwavelzuur gebruikelijk is, nl. door den alcohol met den katalysator in een ronde kolf met destilleeropzet te verhitten totdat destillatie optreedt. Wij verkregen hierbij boorzure esters, die onontleed overdestilleerden, echter geen dehydratering.

Met zwavelzuur ontstond een mengsel van β en α , evenals met zirkoonoxyde en met $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$. De beide laatste dehydrateringen geschieden in de gasphase en de resultaten hiervan komen in de volgende paragraaf ter sprake.

Van de tot dusverre door ons onderzochte katalysatoren is er dus geen, die zich op dezelfde wijze gedraagt als aluminiumoxyde.

4. Het evenwicht 2-3-dimethylbuteen-1 $\rightleftharpoons$ 2-3-dimethylbuteen-2.

Wij vermelden eerst de resultaten van een aantal in de vorige paragraaf besproken proeven:

Dehydratering van pinacolylalcohol met behulp van verschillende katalysatoren.

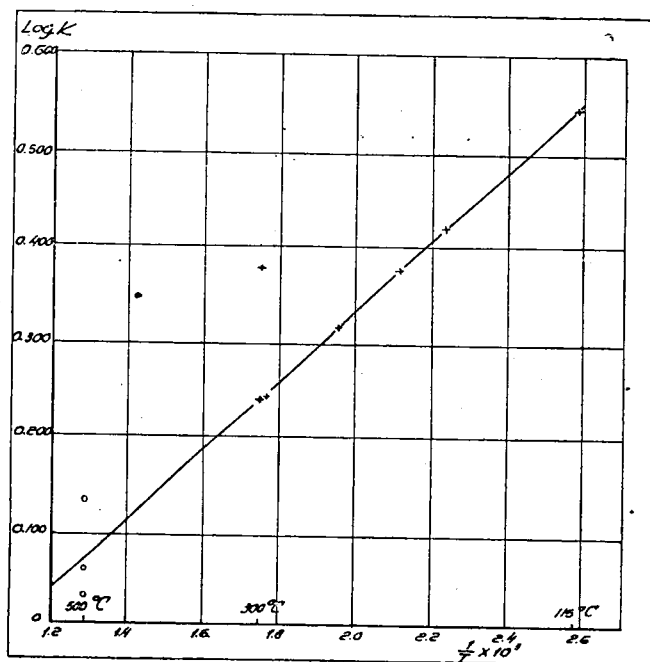
Proef No.	Katalysator	Temp. $^\circ\text{C}$	Contact-tijd, sec.	Rendement %	Analyse		
					α	β	γ
Da-31	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	240	9.0	96	—	32.6	67.4
Da-32	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	200	10.9	97.5	—	29.7	70.3
Da-39	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	178	8.5	97	—	27.6	72.4
Da-43	ZrO_2	295	4.0	niet bep.	—	36.3	63.7
Da-34	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	300	3.2	niet bep.	—	29.6	70.4
Da-37	4% gec. H_2SO_4	115	—	niet bep.	—	22.5	77.5

Bij bovenstaande proeven werd een reactieproduct verkregen, dat uitsluitend uit een mengsel van β en γ bestond.

Bij alle proeven is gedehydrateerd in de gasphase; bij Da-37 geschiedde de dehydratering door den alcohol met 4 gew. % geconcentreerd zwavelzuur op 115°C te verhitten in een kolf, voorzien van een spijkeropzet (oliebad). Na eenigen tijd destilleerde het reactieproduct (water en een mengsel van β en γ) over.

Om na te gaan, of bij de dehydratering een evenwichtsmengsel van β en γ ontstaan was, hebben wij de logaritmen van de verhouding van γ en β uitgezet tegen het reciproke van de absolute temperatuur:

Proef No.	γ	β	$\frac{[\gamma]}{[\beta]}$	$\log \frac{[\gamma]}{[\beta]}$	$\frac{1}{T}$
Da-31	67.4	32.6	2.067	0.3153	1.949
Da-32	70.3	29.7	2.367	0.3742	2.114
Da-34	70.4	29.6	2.378	0.3762	1.747
Da-37	77.5	22.5	3.444	0.5371	2.577
Da-39	72.4	27.6	2.623	0.4188	2.232
Da-43	63.7	36.3	1.755	0.2443	1.761



Uit de grafiek blijkt wel, dat bij alle proeven, met uitzondering van proef Da-34, een evenwichtsmengsel van β en γ ontstaan is. De afwijking bij Da-34 doet vermoeden, dat hierbij geen evenwicht is bereikt. De oorzaak hiervan kennen wij niet *). Het percentage γ is te hoog, en nu is het opmerkelijk, dat ook Brooks c.s. (zie pag. 331) een te hoog percentage aan γ vonden toen zij α over $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ isomeriseerden, waarbij een mengsel van olefinen ontstond, dat zeker nog niet in evenwicht was. Dit zou er op kunnen duiden, dat bij deze dehydratering, evenals bij de isomerisatie van α , primair γ wordt gevormd. Dit is dus in tegenstelling met de dehydratering over Al_2O_3 , waarbij primair α , en hieruit β en γ worden gevormd.

Met behulp van de methode der kleinste vierkanten hebben wij door de punten van Da-31, -32, -37, -39 en -43 de rechte bepaald, die de volgende vergelijking verkreeg:

$$\log \frac{[\gamma]}{[\beta]} = \log K_p = \frac{360}{T} - 0.387.$$

Wij hebben uit deze vergelijking voor de reactie $\beta \rightleftharpoons \gamma$ de ΔH° en de ΔS° berekend en hiervoor gevonden:

*) Wel is 300°C voor den gebruikten katalysator, althans voor de dehydratering, een hoge werktemperatuur, daar met denzelfden katalysator bij 178°C reeds nagenoeg volledige dehydratering bereikt werd.

$$\Delta H^\circ = -1.650 \pm 0.040 \text{ kcal.}$$

$$\Delta S^\circ = -1.84 \pm 0.1 \text{ E.U.}$$

De hier opgegeven fout is de middelbare fout ¹¹⁾.

Vergelijken wij de hier gevonden isomerisatiewarmte met die, welke men verkrijgt door het verschil in de hydreerwarmte van β en γ te nemen, zooals door Kistiakowsky ¹²⁾ bepaald, dan vinden wij voor deze laatste -1.366 , terwijl de fout in de hydreerwarmte ± 0.150 kcal is, zoodat de fout in het verschil ca. 0.200 kcal zal zijn.

Discussie:

Ir. J. P. W. Houtman vraagt: Waarin ligt het verschil in werking van verschillende soorten aluminiumoxyde? Kan het zijn, dat aanwezige zouten verantwoordelijk zijn voor deze isomerisatie? Antwoord: Het is nog niet bekend, waaraan het verschil tusschen Al_2O_3 dat niet en wel isomeriseert, moet worden toegeschreven. Wel weten wij, dat alleen $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$ geschikt is voor de isomerisatie en dat de weg, waarlangs dit bereikt wordt, van invloed is op de eigenschappen van het verkregen praeparaat. Wij zijn met een onderzoek (langs röntgenografischen weg) thans aan den gang. De aanwezigheid van zouten kan zeker van invloed zijn op de isomerisatie.

536.5 : 536.421.1

OPEN SMELTPUNTSBEPALING *)

door

N. SCHOORL †.

Behalve bij de smeltpuntsbepaling volgens Landolt (waarbij de thermometer in de smeltende stof wordt geplaatst) wordt de stof gewoonlijk in een capillair buisje gebracht en te zamen met den thermometer in een bad verwarmd.

Er zijn evenwel ook methodes van smeltpuntsbepaling, waarbij de stof op een goed geleidend metaaloppervlak wordt gebracht, waarvan men de temperatuur meet en door aanschouwing, eventueel met een loupe, op het open metaaloppervlak beoordeelt of de stof smelt.

Van deze open smeltpuntsbepaling is het oudste voorbeeld die op het *bloc-Maquenne* (1887) ¹⁾. Een vrij groot messing blok wordt plaatselijk met een glasvlam verwarmd en nadat een stationaire toestand is ingetreden, wordt met verschillend ver in een gat gestoken thermometer de temperatuur ter plaatse gemeten. Men kan in verschillende holten van het horizontale oppervlak de stof deponeeren en de temperatuur aflezen wanneer deze smelt.

Dit toestel is zeer verbeterd door Dolique ²⁾, die in de eerste plaats een studie ervan maakte, welke vorm van metalen plaat de geschiktste is om een goed temperatuurverval te krijgen.

Van zijne verschillende modellen is een koperen staaf van 5 cm breed en 75 cm lang het meest aangenaam in gebruik. Aan het eene uiteinde (waar de vlam geplaatst wordt) is deze staaf ruim 1 cm dik, aan het andere uiteinde enkele mm. Zij is verchroomd om zooveel mogelijk oxydatie te voorkomen en een glad oppervlak te verzekeren, van begin tot einde voorzien van een schaalverdeling in mm en wordt gedragen op chamotte consoles op een voetstuk, die isoleren en dus een zooveel mogelijk regelmatige warmtegeleiding waarborgen.

Bij een bepaalde vlamhoogte van een Bunsen-gasvlam met hoed, aan het uiteinde van de staaf geplaatst, en nadat de toestand stationair is geworden (ongeveer na een uur), kan nu de temperatuur op verschillende punten van de staaf bepaald worden met behulp van ijkstoffen van een bepaald smeltpunt. Daarvoor zijn dienstig:

Heliotropine	36°	ortho-Dinitrobenzol	117°
Thymol	50°	Phenacetine	134.5°
Cumarine	70°	Kamfer	177°
Naphtaline	80°	Anthraceen	216°
m. Dinitrobenzol	91°	Coffeine	236°
Phenanthreen	99.5°	Anthrachinon	286°

Men ziet gemakkelijk waar het punt op de staaf gelegen is, dat overeenkomt met het smeltpunt van de stof, door eenige korreltjes daarvan over de staaf te strooien; deze worden alleen vloeibaar daar waar de temperatuur boven het smp. is.

De uitkomst is dan bijv. de volgende:

Men kan door de gevonden smeltpunten in een grafiek een vloeijende curve trekken en weet dan de

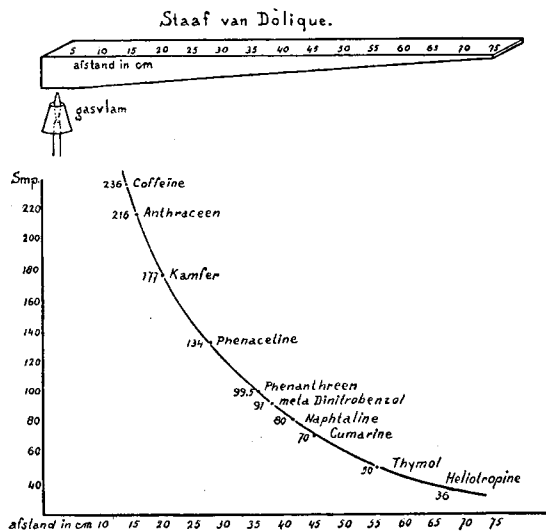


Fig. 1.

temperaturen op de verschillende punten van de staaf van Dolique, noodig om van een onbekende stof nu het smeltpunt te bepalen.

Wanneer men bij verschillende vlamhoogten en nadat de stationaire toestand is ingetreden, zulk een curve bepaalt, blijkt die nagenoeg gelijkvormig te zijn en natuurlijk hoger te liggen in de grafiek naarmate de vlamhoogte grootter is.

Aangezien deze vlamhoogte niet goed reproduceerbaar is en ook de kamertemperatuur invloed heeft, zou men telkens vooraf opnieuw de curve moeten bepalen. Het is evenwel voldoende dat men een stel der curven (die elkaar niet snijden) op grafisch

¹¹⁾ Zie o.a. E. Borel, „Probabilité, Erreurs”, Collection Armand Collin.

¹²⁾ G. B. Kistiakowsky c.s., J. Am. Chem. Soc. 57, 876 (1935).

*) Figuren verstrekt door den schrijver.

¹⁾ Maquenne, Bull. soc. chim. (2), 48, 771 (1887). Men vindt o.a. een afbeelding en beoordeeling in Houben, Die Methoden der Organischen Chemie I, bl. 807.

²⁾ Dolique, J. pharm. chim. 22, 441—51 (1935).

papier teekent en onder de gegeven omstandigheden enkel die curve uitzoekt, waarvan het punt $\text{smp. } 100^\circ$ overeenkomt met de plaats op de staaf waar phenanthreen blijkt te smelten.

Na deze zeer eenvoudige ijking met phenanthreen, heeft men slechts van de te onderzoeken stof de plaats op de staaf te bepalen, waar juist smelting intreedt om het smeltpunt van de stof op de curve te kunnen aflezen.

De bepaling van een smeltpunt op deze wijze uitgevoerd, is in het algemeen op enkele graden nauwkeurig en wel des te minder nauwkeurig naarmate men in hogere smeltpunten komt. Aan het verloop van de geteekende temperatuurcurve ziet men, dat bij smeltpunten tusschen 216° — 236° een verschil in afstand van slechts 1 mm op de staaf met een verschil van 1° in smeltpunt overeenkomt, terwijl tusschen 50° en 70° wel 5 mm verschil in afstand met 1° temperatuurverschil correspondeert.

Na afloop der smeltpuntsbepaling laat men het best de staaf tot lauwwarm bekoelen en reinigt haar dan door af te wrijven met een doek met sterken spiritus (oplosmiddel voor de meeste organische stoffen).

Het voordeel van de staaf van *Dolique* is wel, dat wanneer deze eenmaal is geijkt en ingesteld is op constante temperatuur, men zeer snel van een groot aantal stoffen na elkaar de smelttemperaturen benaderd kan bepalen. De nauwkeurigheid is evenwel niet groot.

Ik ben op een andere wijze tot een meer nauwkeurige methode van open smeltpuntsbepaling gekomen door een combinatie van de werkwijzen van *Dolique* en van *Berl-Kullman*³⁾. Deze laatsten gebruiken een cilindrisch koperen blok, waarin in boorgaten zoowel thermometer als capillair buisje met de stof worden verzonken en waarbij men door een venster het smeltverschijnsel waarneemt.

Dit laatste nu bleek mij niet noodig, omdat de temperatuurverdeling in een goed geleidend metaal een bijzonder regelmatige is en men daarop ook een open smeltpuntsbepaling kan verrichten.

Bij de staaf van *Dolique* is, gereed voor het gebruik, de temperatuurtoestand stationair en komt de plaats op de staaf met een steeds wisselende temperatuur overeen. Bij een geschikt blok kan omgekeerd de temperatuur over een aantal goed gekozen plaatsen dezelfde zijn, maar wisselt deze steeds af gedurende opvoering der temperatuur met een warmtebron.

De keuze van het metaal. De vraag is welk metaal het geschiktste is om veel calorieën per volumeneenheid op te nemen en homogeen te verdeelen. Van eenige metalen volgen hier de noodige gegevens:

	Ag	Cu	Al	Pt	Fe	Pb
Warmtegeleidend vermogen	1.0	0.9	0.5	0.17	0.14	0.08
Warmtecapaciteit (cal. p. gew.)	0.06	0.10	0.23	0.03	0.12	0.03
Soort. gew.	10.5	8.9	2.7	21.4	7.86	11.3
Warmtecapaciteit (cal. p. vol. eenh.)	0.63	0.89	0.62	0.65	0.94	0.34
Smeltpunt	961	1083	659	1770	1530	327

Het is duidelijk dat zilver en koper het in genoemd opzicht winnen van aluminium, dat daarna volgt.

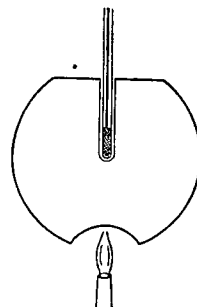


Fig. 2.

Omdat zilver te duur is en koper zich aan de oppervlakte sterk oxydeert bij verhitting, heb ik aluminium gekozen.

Keuze van den vorm. Met het oog op een homogeen verdeling der temperatuur leek mij de bolvorm het beste. Ik liet van aluminium een bol gieten, de diameter was 73 mm. De oppervlakte werd zorgvuldig afgedraaid en gepolijst. Boven op werd een platte kant aangebracht, eveneens gepolijst voor het opbrengen der stoffen. In het midden daarvan was een boorgat tot in het middelpunt van den bol, waarin de thermometer paste en waarvan het contact werd bevorderd door wat aluminiumpoeder. Onder in den bol was een uitholling voor het inplaatsen van een kleine vlam. Zie fig. 2.

Deze kogel werd in een pijpenstelen driehoek geplaatst, opgehangen aan een statief of geplaatst op een driepoot.

Het gewicht van den kogel was 480 g, de warmtecapaciteit dus slechts 110 calorieën, zoodat reeds met een kleine vlam snel een voldoende hoge temperatuur wordt bereikt.

Het was verrassend hoe zeer in een dergelijken aluminiumkogel de temperatuurverdeling homogeen en de snelheid van opvoering der temperatuur practisch geheel onverschillig is, anders dan bij een

Snelheid der temperatuurstijging bij verschillende hoogten eener microvlam:

		Vlamhoogte:					
Na tijdsverloop		1 cm	2 cm	3 cm	5 cm	7 cm	8 cm.
0 min	Temp. Δ 20	21	21	21	20	20	
5 "	22	12	18	28	45	60	
10 "	22	33	39	49	65	80	
15 "	2	12	16	24	43	50	
20 "	24	45	55	73	108	130	
25 "	2	10	13	22	30	40	
30 "	26	55	68	95	138	170	
35 "		9	13	19	27	30	
40 "		64	81	114	165	200	
45 "			11	16	23	30	
			92	130	188	230	
			8	13	20		
				12	16		
				155	224		
				11	14		
				166	238		
				7	11		
				175	249		

³⁾ Berl en Kullmann, Ber. 60, 811 (1927).

vloeistofbad, waarbij bovendien nog soms geroerd moet worden.

Tegelijk met deze waarneming der snelheid van de temperatuurstijging werden van verschillende bekende stoffen smeltpuntsbepalingen verricht door een weinig der stof op het gepolijste horizontale vlak van den kogel uit te strooien en bij waarneming van het smeltverschijnsel onmiddellijk den thermometer af te lezen. Aldus werden de volgende, voor uitstekenden kwikdraad nog niet gecorrigeerde smeltpunten afgelezen:

Stof (smp.)	Vlamhoogte			
	2 cm	3 cm	5 cm	7 cm
Thymol (50)				49
Cumarine (70)	69	68		
Naphtaline (80)				80
Phenanthreen (99.5)		99	99	99
Phenacetine (134.5)			132.5	132.5
Kamfer (177)			175	175.5

Men ziet hieruit dat de snelheid, waarmee de temperatuur oploopt (vlamhoogte) praktisch van geen invloed is op de uitkomst der smeltpuntsbepaling. Men begint bij een geheel onbekende stof dus met een zeer kleine vlam en kan deze daarna gaandeweg opdraaien om een behoorlijk snelle temperatuurstijging te onderhouden.

De gevonden smeltpunten zijn iets te laag, maar niet zoo veel te laag als de correctie voor uitstekenden kwikdraad bedraagt. Het is daarom beter om voor een bepaalden thermometer door ijking op een aantal stoffen van bekend smeltpunt een correctietabel aan te leggen.

Natuurlijk kan de smeltpuntsbepaling van een geheel onbekende stof eenigszins tijdroovend worden, evenals bij het gebruik van het capillaire buisje en van andere verwarmingsbaden.

Hieraan is tegemoet te komen door een benaderde bepaling van het smeltpunt op de staaf van Doliue (indien men die gereed heeft staan). Ik maakte ook gebruik van een zilverdraad, dik 2 à 3 mm en lang 25 cm, die op elke $\frac{1}{2}$ cm afstand van het met een microvlam verhitte uiteinde, gelegenheid bood (door een platten kant) om stof op te brengen. Deze draad was geijkt met bekende stoffen, zeer snel na het aansteken van de microvlam in temperatuur-evenwicht en gaf dan het gezochte smeltpunt der stof met een nauwkeurigheid van slechts ongeveer 5° à 10° , voldoende om bij het gebruik van den aluminiumkogel gewaarschuwd te zijn.

BOEKAANKONDIGINGEN.

539.15

G. Briegleb, Atome und Ionen, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Band 2, Abschnitt I A. Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig, 1940, 18 × 25 cm, 404 pp., 150 Abb., RM. 38,50.

De titel van dit werk is niet juist, daar over ionen slechts terloops gesproken wordt. Het eerste gedeelte handelt over isotopie, bepaling van het getal van Avogadro en van atomen en ionen. Dan volgt een deel, waarin de eigenschappen der elementaire deeltjes beschreven worden; men vindt hier ook een tiental bladzijden over

mesotronen. In het derde en vierde deel komt ter sprake de atoomkern en de atoommantel. De stof van het laatste gedeelte werd reeds uitvoerig behandeld in Band 9 „Die Spektren” van hetzelfde handboek, zoodat men hier een beknopt overzicht aantreft.

De gekozen volgorde van de drie laatste deelen is oorzaak dat op vele plaatsen in de voorafgaande stukken naar het laatste deel wordt verwezen. Voegt men hieraan toe, dat nog meer noodzakelijke verwijzingen zijn weggelaten, dan begrijpt men, dat de bruikbaarheid van het boek hieronder lijdt. Een sprekend voorbeeld moge dit toelichten: Nadat de termnotatie een honderdtal bladzijden regelmatig is gebruikt, treft men op pag. 369 plotseeling een uitvoerige uitlegging van deze schrijfwijze aan! Maar ook in het bestek van enkele bladzijden krijgt men soms den indruk dat de schrijver vergeten is wat hij tevoren wel en niet heeft vermeld, zoodat zijn betoog inboet aan overzichtelijkheid en helderheid. Van berekeningen worden eenige brokstukken gegeven, die geen inzicht openen in gang en grenzen der geldigheid.

Dat een lijst van de gebruikte notaties ontbreekt is een ernstig gemis voor een handboek van deze soort. Verder zijn eenige figuren door een te klein formaat onduidelijk.

Wel treft men aan een groote hoeveelheid artikelen tot en met 1938 en enkele van lateren datum en als uitgangspunt bij het raadplegen der literatuur zal het boek zeker van groote waarde kunnen zijn.

H. Kleijn.

* * *

677.1/5(522)

Karin Windeck—Schulze, Textilforschungsanstalt Krefeld e.V., Faserstoffe. Verlag Otto Salle, Frankfurt a.M., 1940, 83 Fig., 136 pp., 16 × 22 cm, RM. 4.—

Dit kleine met vele goede afbeeldingen geïllustreerde, goed geschreven en overzichtelijke werkje is bedoeld als een beknopte introductie in de „Textielkunde” en kan als zoodanig ten eerste worden geprezen.

Het geeft een goed geslaagd, prijzenswaardig beknopt en toch niet oppervlakkig overzicht van de natuurlijke en kunstmatige vezelstoffen, van hun verwerking tot garens en stoffen, en van de veredelingsprocessen. Aan diegenen, die een snelle algemeene oriëntering over het desbetreffende gebied of over een bepaald onderdeel daarvan zoeken, zij dit werkje warm aanbevolen. Ook voor het textielonderwijs is het zeker de aandacht waard.

P. H. Hermans.

* * *

669.4

Arthur Burkhardt, Blei und seine Legierungen, zusammenfassende Darstellung der Eigenschaften. Beiträge zur Wissenschaft und Technik der Metalle und ihrer Legierungen. Heft 11, 2. erweiterte Auflage. Dr. Georg Lüttke Verlag, Berlin W 35, Kluckstrasse 21, 1940, 103 pp., 84 Abb., 15 × 21 cm, RM. 6.—

Deze monografie geeft over de eigenschappen van het lood uitvoerige inlichtingen, waarbij steeds verwezen wordt naar de bron, waaruit geput is. In totaal zijn er meer dan 200 literatuuropgaven verwerkt.

Na de bespreking van fysische en chemische eigenschappen worden binaire en ternaire legeringen besproken en zijn daarbij vele toestandsdiagrammen gereproduceerd. Ten slotte krijgen de technische toepassingen een beurt, waarbij vrij diep op het gebruik van lood als kabelmantel wordt ingegaan met de hierbij optredende moeilijkheden en haar vermindering.

Over het algemeen een duidelijk, beknopt boek, dat keurig typografisch uitgevoerd is.

J. de Haan.

* * *

615.4

Adolph Hald, En Tabletmaskines Doseringsevne. En matematisk-statistik Undersøgelse. København. Forlaget Pharmakon, 1941, 16 × 23 cm, 116 pp.

Een vervolgstudie op een vroegere publicatie van denzelfden auteur (Dansk Tidsskrift for Farmaci. 8, 265 (1934)), waarin de variaties in het gewicht der tabletten bij het comprimeeren aan een mathematische behandeling worden onderworpen.

Deze studie is een duidelijke illustratie van de belangstelling, welke de problemen, die bij het bereiden der gecompriëerde geneesmiddelen optreden, bij de Deensche pharmaceuten genieten.

J. A. Klaassen.

* * *

664.5 : 664.5.002.69

Specerijen en Specerijssurrogaten. Specerijenmalerij „De Korver“, Boxmeer, 26 pp., 13 × 19 cm.

Een beknopte warenkennis van bovengenoemde artikelen. Verlucht door duidelijke foto's en uitstekend verzorgd is het een goed specimen van een efficiënte reclame, waarmee de bewerkers eer inleggen.

Wellicht dat in een volgende uitgave bij het literatuur-overzicht (pg. 36) de titel van het uitstekende handboek van Moeller-Griebel „Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche“, Verlag Springer, Berlin, mede opgenomen wordt.

De opgave op pg. 31 stipitus diënt vervangen door stipites (stipes = steel, meervoudsvorm: stipites); lichen is korstmos en niet de benaming voor het genus mosch.

J. A. Klaassen.

* * *

531.7

Wilhelm H. Westphal (b.a.o. Professor der Physik an der Technischen Hochschule Berlin), Physikalisches Praktikum, 2. Auflage. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1941, 372 pp., 15 × 22.5 cm, brosch. RM. 8.—, geb. RM. 9.60.

Deze tweede druk der „Sammlung von Uebungsaufgaben für die physikalischen Uebungen an Universitäten und Hochschulen aller Gattungen“ heeft vrijwel hetzelfde karakter bewaard als de eerste van 1937. Het boek pretendeert dus niet te willen concurreeren met het „Lehrbuch der praktischen Physik“ van Kohlrausch, doch wil aan de hand van een 40-tal uitgezochte oefeningen den beginnenden physicus de helpende hand bieden bij het uitvoeren zijner bepalingen. Het is daartoe inderdaad alleszins geschikt, vooral, waar elke bepaling gevolgd wordt door een discussie der meetresultaten, en hun bewerking door middel van de foutentheorie. Het hoofdstuk „Zur Berechnung von Messungsergebnissen. Fehlerrechnung“ zal ook door niet-physici met belangstelling en vrucht kunnen worden bestudeerd.

De tekst wordt geïllustreerd door 106 afbeeldingen, terwijl achterin een zestal graphische tabellen zijn opgenomen voor het herleiden van grootheden, die bij diverse metingen veelvuldig optreden. Een register besluit het boek, dat goed is uitgevoerd.

J. Selman.

* * *

54

Chémie-Gerüst. Kurzes in Tabellenform abgefasstes Vademecum der anorganischen und organischen Chemie von Prof. Dr. Th. Bokorny. Siebente, berichtigte und ergänzte Auflage, z.j. 15 × 23 cm, 67 pp., Herm. Beyer Verlag, Leipzig, brosch. RM. 3.—.

Een repetitorium der chemie in tabellenvorm, dat naast naam en formule (soms ook structuur), voorkomen, bereiding, eigenschappen en toepassing der voornaamste

anorganische en organische stoffen bevat, maar verder niets vertelt over de wetten en van den onderlingen samenhang, alleen maar het periodieke stelsel afbeeldt, heeft slechts een beperkte gebruikswaarde. Ref. acht het werkje dan ook voor ons land van geen betekenis.

A. Slingervoet Ramondt.

* * *

612.015.0015

Physiologisches Praktikum Teil I. Physiologisch-chemisches Praktikum von Prof. Dr. Emil Abderhalden, geheimer Medizinalrat, Direktor des physiologischen und physiologisch-chemischen Institutes der Universität zu Halle a. d. Saale, etc. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1941, 5. Aufl., 88 pp., 14 × 22 cm, RM. 2.25.

De eerste 20 bladzijden van dit goed verzorgde boekje wijdt de schrijver aan de bespreking der eenvoudigste chemische werkwijzen, als filteren, kristalliseeren enz. Het eigenlijke practicum gaat nagenoeg alleen over organisch en anorganisch analytisch werk, voor zoover dit voor den medicus-practicus van belang is, bijv. het aantoonen van de voornaamste vetten, vetachtige lichamen, koolhydraten en eiwitten. De quantitatieve methoden moeten zich wel met een erg klein hoekje tevreden stellen. Het boekje eindigt met de behandeling van een zestal eenvoudige organische syntheses. Schrijver brengt hier dus als practicum voor medische studenten een gelukkige kruising van het hier te lande gebruikelijke zuiver chemische practicum van het propaedeutische jaar met de later volgende physiologisch-chemische practica.

Het boekje is helder en nauwkeurig, en lijkt mij zeer aanbevelenswaard voor 1e jaars-medici, en bij de opleiding voor medisch analyste. Eenige wetenschappelijke pretentie als practicum op physiologisch-chemisch gebied mist het ten eenen male.

J. C. M. D. Verschure.

* * *

545.828

Die chemische Emissions-Spektralanalyse, III. Teil, Tabellen zur qualitativen Analyse von Dr. rer. nat. Walther Gerlach, o.ö., Professor der Physik an der Universität München und Dr. phil. Else Riedl, 2. verbesserte Auflage. Leipzig. Johann Ambrosius Barth, 1942, IX + 154 pp., 23 × 15 cm, RM. 6.—.

Dat na vijf jaren een nieuwe druk van deze tabellen van Gerlach nodig is, bewijst, dat ze tot de veel gebruikte boekwerken behooren, en ook, dat de spectraalanalyse een ruime toepassing heeft gevonden. Het boek van Gerlach en de tabellen zullen ongetwijfeld tot deze uitbreiding hebben bijgedragen. Na eenige inleidende korte hoofdstukken over het gebruik der tabellen worden de analysetabellen gegeven van 57 van de meest voorkomende metalen. Hierin worden aangegeven: de analyselijnen van de te zoeken metalen, de storende elementen met hun sterkst storende lijnen, en de zg. contrölelijnen, die het in veel gevallen mogelijk maken, ondanks coincidenties, uit de intensiteitsverhouding tot de aan- of afwezigheid van het gezochte metaal te besluiten.

De overige metalen, zeldzame aarden en hafnium en lanthaan zijn niet in de tabellen opgenomen, maar de voornaamste lijnen van deze elementen zijn alleen vermeld. De lijnen van de niet-metalen, zooals die optreden in de laagspanningsvonn van Pfeilsticker, worden ook kort aangegeven. Tenslotte is er een overzichtstabel aan toegevoegd, waarin de voornaamste analyselijnen, hoofdzakelijk laatste lijnen, van de metalen voorkomen, die dient voor een eerste oriëntering.

Wat vooral belangrijk is, is dat de tabellen samengesteld zijn naar spectra van monsters van metalen, die een kleine hoeveelheid van het onbekende metaal bevatten,

zoodat de opgenomen lijnen, ook wat hun intensiteit betreft, in overeenstemming zijn met die, welke zich in de practijk van de spectraalanalyse voordoen.

Ieder, die zich met spectraalanalyse bezig houdt, zal het derde deel, evenals de beide vorige, gaarne gebruiken.

A. H. W. Aten.

* * *

545—1

Schering A.G. Berlin, Die Kahlbaum-Präparate, Reagenzien, Laboratoriums- und wissenschaftliche Präparate. Schering A.G., Berlin N 65, 1939, 19 × 23 cm, 267 + 303 pp.

Behalve de aan iederen chemicus welbekende prijslijst, die ditmaal een 15-tal nieuwe praeparaten bevat, worden thans in een apart deel de methoden bekend gemaakt, volgens welke de maximale verontreiniging van „Kahlbaums garantiert reine Reagenzien” bepaald worden.

Bovendien vindt men hierin opgegeven, op welke wijze de verschillende stoffen bewaard dienen te worden; en tenslotte bevat het talrijke verwijzingen naar de literatuur.

De prijslijst en dit nieuwe deel zitten tezamen in een sterken cartonnen band, die bovendien nog voorzien is van metalen knoppen.

G. Carrière.

* * *

547.45

Grundriss der Kohlenhydrat-Chemie von Dr. Horst Elsner. Paul Parey, Berlin, 1941, 216 pp., 16 × 24 cm, RM. 15.60, geb. RM. 16.20.

Een voortreffelijk boekje, hetwelk ondergeteekende voor een eerste orientatie op het desbetreffende gebied ten zeerste kan aanbevelen. De omvangrijke stof is met groote duidelijkheid behandeld.

Ook de uitvoering is zeer goed. De prijs is, als tegenwoordig steeds bij nieuwe Deutsche boeken, veel te hoog. Het is bijv. voor studenten van groot belang, dat zij zich geleidelijk een eigen bibliotheek vormen. Op deze wijze wordt dit echter onmogelijk gemaakt. P. E. Verkade.

* * *

614

Rendiconti del istituto di sanità pubblica. Anno XVIII, vol. II parte III, vol. III parte I e II, 1939—1940. Roma, Viale Regina Margherita 299. 500, 264 e 264 pp., 16 × 24 cm, prezzo per volume Lire 150.—.

De lijvige afleveringen van dit tijdschrift geven bijdragen in de gebruikelijke rubrieken: bacteriologie, biologie, chemie, physica, technische hygiëne, malariologie. Wat betreft den inhoud der artikelen kunnen wij volstaan met de verwijzing naar de referaten in het „Zentralblatt”.

A. A. v. d. Dussen.

CHEMISCHE KRINGEN.

Twentsche Chemische Kring. Op 21 Mei j.l. hield mejufrouw Dr. M. F. E. Nicolai een lezing over: „De vitamines in den voedselcyclus”.

Het zoeken van nieuwe bronnen, die vitamines kunnen leveren, heeft de aandacht geleid naar het plankton als eventueele bron voor de vetoplosbare vitamines A en D. Naar aanleiding hiervan worden in deze voordracht in het kort de structuur, de provitamines en eenige historische gegevens van deze vitamines vermeld, die beide opgehoopt in de levertraan van visch voorkomen. In verband met dit voorkomen in de levertraan wordt de voedselketen van den zeevisch besproken. Het is nl. mogelijk, dat de vitamines A en D, die evenals vele andere vetoplosbare stoffen zeer resistent zijn, van voedsel op consument overgaan en in de verschillende componenten van de voedselketen nagespeurd kunnen worden.

Er zijn drie mogelijkheden:

1°. dat de visch het vitamine kant en klaar uit het voedsel opneemt;

2°. dat de provitamines worden opgenomen en in het lichaam van den visch worden omgezet in de vitamines (bij A door enzymwerking; bij D door bestraling);

3°. dat de visch de vitamines geheel in het eigen lichaam synthetiseert.

Sedert 1922 hebben verschillende biochemici in marien plankton (de voedselketen van den visch is gewoonlijk terug te vervolgen tot het plankton en wel het phytoplankton) gezocht naar de vitamines A en D.

Het resultaat kan aldus worden samengevat:

in phytoplankton is noch vitamine D, noch het provitamine gevonden; echter wel het provitamine van A;

in zoöplankton daarentegen komt zoowel vitamine D als het provitamine voor; echter wordt daar zeer weinig A gevonden.

De invloed van de uitwendige omstandigheden moet bij inzamelen van het plankton in aanmerking worden genomen; van groot belang voor de vorming van D is nl. de bestraling, zoodat dit vitamine pas in den zomer gevonden wordt.

Planktoneters rijk aan D zijn de Copepoden, het zoo belangrijke voedsel voor jonge visch.

Behalve het onderzoek van plankton, kan ook worden verwezen naar vitamine-bepalingen in verschillende andere mariene organismen.

Met een zoetwatervis (baars) zijn proeven gedaan om de vorming van vitamine A uit het provitamine (caroteen) aan te toonen: krijgen deze visschen caroteen aan hun voedsel toegevoegd, dan worden grootere hoeveelheden vitamine A in de lever aangetroffen dan bij een vergelijkingsserie, gekweekt op hetzelfde voedsel zonder caroteen.

Ten slotte wordt gewezen op de mogelijkheid van het voorkomen van de beide vitamines in detritus en op het onderzoek van modder en van zoetwaterdiatomeeën (Melosira) op de aanwezigheid van sterolen en carotenoiden, dat te Leiden wordt verricht.

Beide groepen van verbindingen kunnen in de extracten worden aangetoond. Een moeilijkheid is echter, de carotenoiden en sterolen van elkaar te scheiden.

Een korte beschouwing volgt over den kringloop van sterolen en carotenoiden, waarbij blijkt, dat noch over synthese, noch over afbraak van deze stoffen voldoende gegevens beschikbaar zijn. Van de drie groepen der sterolen (cholesterol, phytosterol en ergosterol) zijn slechts over den opbouw van ergosterol directe waarnemingen bekend: uit proeven met gisten en andere schimmels is gebleken, dat deze organismen ergosterol kunnen opbouwen uit de suikers van de voedingsoplossingen, op welke zij groeien; goede resultaten gaven lactose en glucose, echter ook di- en trihexosen.

De opbouw van cholesterol in het dierlijke lichaam ligt volkomen in het duister; door vele auteurs is aangenomen, dat, aangezien de dierlijke cel veel minder dan de plantaardige cel in staat is om ingewikkelde ringsystemen te synthetiseren, de cholesterol gevormd wordt uit met de voeding opgenomen phytosterolen. Deze hypothese is niet houdbaar gebleken.

De physiologische rol van de sterolen is nog slecht bekend; toch zullen deze stoffen van groot belang zijn, want een aantal biologisch zeer belangrijke stoffen bevatten hetzelfde kerskelet als de sterolen; men vindt de phenantreen-cyclopentanonstrucuur terug in de galzuren, de geslachtshormonen, de glucosidische hartvergiften, en de carcinogene stoffen.

Van de synthese van de carotenoiden is nog minder bekend dan van die der sterolen; als hypothetische bouwsteen wordt wel het isopreen aangenomen. De synthese vindt uitsluitend in de plantencel plaats. Wat de afbraak betreft, kan worden opgemerkt, dat beide groepen van verbindingen zeer resistent zijn; in den bodem worden zij op verschillende diepten aangetroffen, terwijl ook uit fossielen zoowel phytosterolen als cholesterol konden worden geïsoleerd. Toch zal een afbraak plaats moeten vinden, althans gedeeltelijk, aangezien anders over de geheele aardkorst ophooping van sterolen zouden voorkomen, omdat alle planten en dieren sterolen bevatten. Mogelijk heeft een aantasting door bacteriën plaats; in het laboratorium zijn dergelijke bacterieele reacties nog niet aangetoond.

Besloten werd met het geven van een voorbeeld, dat ook carotenoiden door belichting merkwaardige veranderingen kunnen ondergaan. De éencellige groene alg *Chlamydomonas eugametos* kan zich geslachtelijk voortplanten door copulatie van twee uiterlijk gelijke cellen, die echter physiologisch verschillend zijn.

Deze in het donker aanvankelijk onbeweeglijke cellen kunnen beweeglijk gemaakt worden of door belichting, of in het donker door toevoegen van crocine, de d-gentiobiose ester van crocetine (een carotenoid uit saffraan); 1 mol. crocine is in staat om één cel te activeren. In de onbeweeglijke cellen is het

proto-crocine aanwezig, dat bij belichting in crocine wordt omgezet. Copulatie is pas mogelijk, wanneer behalve de beweeglijkheidsstof ook nog de z.g.n. copulatiestoffen gevormd zijn en die ontstaan door verdere belichting, waarbij de cis- en trans-crocetine-dimethylesters worden gevormd, die naar gelang de verhouding waarin zij gevormd zijn, de mannelijke en de vrouwelijke cellen tot copulatie in staat stellen.

PERSONALIA. ENZ.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer S. D. Boon.

* * *

Nederlandsch Congres voor Openbare Gezondheidsregeling. De algemeene vergadering zal in afwijking van het daaromtrent in het Chem. Weekblad van 15 Mei j.l. blz. 263 medegedeelde gehouden worden op Zaterdag 27 Juni a.s. in de zalen van den Dierentuin te 's-Gravenhage.

Ook in de agenda zijn eenige wijzigingen gekomen, waarom wij haar hier nogmaals laten volgen.

Agenda:

- 10 u.: *Huishoudelijke vergadering.*
 10.30 u.: *Wetenschappelijk gedeelte der algemeene vergadering.* Twee voordrachten van de heeren Dr. Ir. W. B. Kloos en Drs. G. H. L. Zeegers, beiden te 's-Gravenhage, over: „*De hygiënische beteekenis van het nationale plan*“.
 12.45—2 u.: *Gemeenschappelijke koffiemaaltijd.*

In den namiddag vergadert het Congres verdeeld in de beide secties, t.w.:

Medisch hygiënische sectie:

- 14 u.: *De vlektyphus*, door Dr. A. B. Pondman te Utrecht.
 14.45 u.: Pauze.
 15 u.: *De scabies*, door Dr. J. J. Zoon te Utrecht.
 15.45 u.: *De geslachtsziekten in oorlogstijd*, door Dr. E. W. Hermans te Rotterdam.

Technisch hygiënische sectie:

- 14 u.: *Hygiënische eischen, te stellen aan open zwembaden*, door Dr. W. H. Bloemendal te Arnhem.
 14.45 u.: *Reiniging van zwembaden in open zwembaden*, in het bijzonder in het Zuiderbad te 's-Gravenhage, door Ir. A. J. Gurck te den Haag.
 15.30 u.: Pauze.
 15.45 u.: *Verval en herstel van woningen*, door Ir. F. E. Samson te Amsterdam.

Er zal gelegenheid zijn een gemeenschappelijken koffiemaaltijd te gebruiken en wel:

Koude lunch à f 1.25 zonder bediening (4 sneetjes brood met worst of vleesch, koffie). Bonnen: 20 g boter, ½ vleeschbon, 100 g brood.

Warme lunch à f 1.75 zonder bediening, bestaande uit soep, vleesch, groenten, aardappelen, dessert ijs of pudding (20 g boter, 100 g vleesch).

De vereischte bonnen worden bij den ingang van de lunchkamer ingenomen, verrekening na de lunch.

Aanmelding vóór 20 Juni a.s. bij het Secretariaat van het Congres voor Openbare Gezondheidsregeling, Biltstraat 166, Utrecht.

VRAAG EN AANBOD.

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereeniging.

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

Ter overneming gevraagd:

Supercentrifuge.

Betriebs-Ionometer volgens Trenel voor pH-bepaling.

H. R. Kruyt, Hoogeschool en maatschappij.

Jongbloed, Inaugureele rede, 1941.

Starkensteen, Lehrbuch der Pharmakologie, 1938.

R. S. Morrel, Synthetic resins and allied plastics.

Ter overneming aangeboden:

Anal. gewichtendoos (tot 50 g).

Microscop „Winkel“ met 2 oc., 3 obj. „Leitz“ tot 680 X.

A. Bernthsen, Kurzes Lehrb. der org. Chemie, 4. Aufl., 1893.

W. Kuhn, Physikalische Chemie, 1938.

A. Wüllner, Lehrb. der Experimentalphysik, 1. Band 5. Aufl., 1895.

G. Gamow, Structure of atomic nuclei and nuclear transformations, 2nd ed., 1937.

W. H. Westphal, Physik, 2. Aufl., 1930.

R. W. Pohl, Einf. in die Elektrizitätslehre, 3. Aufl., 1931.

Bernthsen, Kurzes Lehrb. der org. Chemie, 1924, geb.

Treadwell, Lehrb. der anal. Chemie, 1923, geb.

Küster-Thiel, Logarithmische Reihentafeln für Chemiker.

Sinbrom u. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Kolloidforschung), 1926, ongebruikt.

Fr. Emich, Lehrb. der Mikrochemie, 1911.

Holleman, Lehrb. der org. Chemie, 1919.

R. Szigmondy, Kolloidchemie, 1920.

Grimsehl, Lehrb. der Physik, 1934, ongebruikt.

Taverne en Went, Leidraad onderw. in de scheikunde.

Ernst Cohen, Physikalisch-chem. Metamorphose, 1927.

Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 1921.

E. v. Lommel, Experimentalphysik, 1923.

Wiedemann u. Ebert, Physikalisches Praktikum.

J. Russel, Micro-organisms of the Soil, 1923.

Treadwell, Lehrb. anal. Chemie, 1922.

Grimsehl, Lehrb. der Physik, 1920 (2 dln.).

E. von Schwarz, Handb. Feuer- und Explosionsgefahr, 4. Aufl., 1936.

O. Faust, Kunstseide, 4. und 5. Aufl., 1931.

R. Krings, Die zeitgemässe rationelle Herstellung der Schmierseifen, 2. Aufl., 1937.

Ten Bosch, Viertelig technisch Woordenboek (ongebruikt).

Egmont Colerus, vom Einmaleins zum Integral, 1935.

V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrb. organ. chemie, 2. Aufl.

Went, Lehrb. der Algem. Plantkunde, 1923.

G. Tamman, Lehrb. der Heterogenen Gleichgewichte, 1924.

Freundlich, Kapillarchemie (Kolloid und verw. Gebiete).

Meyer u. Jacobson, Lehrb. org. chemie, 4 deelen.

Idem, Lehrb. org. chemie, 1 deel, 1920.

Fitting, J. Schenk, Hersten, Lehrb. Botanik f. Hochschulen, 1919.

H. Puchner, Bodenkunde für Landwirte, 1926.

Paul Karrer, Lehrb. der org. Chemie, 1928.

Hütte, des Ingenieurs Taschenbuch, 23. Aufl., 3 dln., 1920.

A. F. Holleman, Lehrb. der anorg. Chemie, 15. u. 16. Aufl., 1920.

M. le Blanc, Lehrb. der Elektrochemie.

W. Weltzien, Chem. u. physikalische Technologie der Kunstseiden, 1930.

Fr. Reidt, Grundzüge der Differential u. Integralrechnung.

Chem Abstracts, vol. 10 beh. no. 1 en 2.

J. Chem. Soc., jg. 1910.

Cumming and Kay, Quant. chem. analysis.

Chem. Weekblad, jg. 1941.

Meded. v. h. Ned. Inst. v. Efficiency, jg. 1941.

Chem. Rev., jg. 1926, 1934, 1935 en 1936.

Gratis (tegen inzending van f 0.25 portokosten per exempl.) de volgende dissertaties:

L. Theunissen—v. Zijp, Invloed v. anorg. en org. ionen op de lading van biokolloiden, 1938.

H. Bruning, Emissie v. secund. electronen door vaste stoffen, 1938.

H. J. C. Tendeloo, Lading en hydratatie, 1926.

P. Koets, Eenige toepass. v. h. koll. gedrag v. amylose, etc., 1935.

G. E. v. Gils, Electrophoretische metingen, 1936.

H. G. de Jong, Het agarsol, 1921.

J. Hoekstra, Aard der electronen bij electrolyse, etc., 1932.

J. R. de Jong, Stremming v. ovalbumine, etc., 1933.

W. F. Brandsma, Reactiesnelheden, 1925.

P. H. Theunissen, Lyophile niet-amphotere biokolloiden, 1936.

W. G. Burgers, Röntgenographisch structuuronderzoek, etc., 1928.

J. J. A. Blekkingh, Invloed der fijnheid v. verdeling op de stabiliteit v. gekrist. stoffen.

P. C. v. d. Willigen, Lading en uitvloeking v. suspensoiden, 1927.

De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal 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.