

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Löbry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Ir. J. G. Hoogland, Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, 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. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Dr. J. van Alphen, Pyrazool, pyrazoline en pyrazolenine. — Dr. W. Gaade, Superpolyamiden. II. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalia. — Correspondentie. — Vereeniging van Leeraren in Natuur- en Scheikunde. — Vraag en Aanbod.

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

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 20 Februari j.l. onder 101 t/m 103 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-leden.

- 115: Bedaux (F. C.), apotheker, Sambeek A 64, chef lab. Specerijenmalerij „de Körver“, Boxmeer; voorgesteld door Ir. J. E. Licht en Mej. M. J. Balder, ap., beiden te Boxmeer.
116: Elten (Ir. F. van), Delft, Oude Delft 33; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. W. F. Brandsma en Mej. Dr. Ir. A. E. Korvezee, beiden te Delft.
117: Koopmans (M. J.), apotheker, Baarn, Faas Eliaslaan 17, scheik. a.h. phytopathologisch lab. te Baarn voor onderzoek in opdracht van T.N.O.; voorgesteld door Mej. M. E. C. Scheffner en Drs. H. Hoeflake, beiden te Amsterdam.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 39: Doornbosch (H. R.), chem. cand., Apeldoorn, Billitonlaan 24.
„ 60: Kouwer (B. J.), chem. cand., Arnhem, Karthuizerstraat 48.
„ 65: Loggers (G.), techn. cand., Rotterdam-Z., Voetjesstraat 61 B.
„ 67: Max (Mej. Ir. C. G. H.), Haarlem, Verspronckweg 109.
„ 70: Nanninga (Drs. L.), Amsterdam-W., Bosb. Tousseintstraat 261.
„ 98: Wiegiersma (S.), chem. cand., Winschoten, Blijhamsterstraat 13 B.

Het Secretariaat en het Redactie-bureau zijn gesloten van Vrijdag 23 April t.m. Maandag 26 April a.s.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 721636 (na 5 uur n.m.).

Agenda van Vergaderingen.

- 27 April. Algemeene Vergadering van de Vereeniging van Leeraren in Natuur- en Scheikunde (VELINES) te Amsterdam: Voor het volledige programma zie Chem. Weekblad, pg. 204.
27 }
28 } Het 29e Natuur- en Geneeskundig Congres (Amsterdam). Zie Chem. Weekblad, pg. 192.
29 }

- 1 Mei. Interacademiaal Sterrekundig Colloquium en Vergadering van de Astronomenclub. Voor het volledige programma zie Chem. Weekblad, pg. 181.
8 „ Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging (Delft): Wetenschappelijke vergadering. Voor het volledige programma zie Chem. Weekblad, pg. 193.

Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging.

Wetenschappelijke vergadering

op Zaterdag 8 Mei 1943, om 13.30 uur, in het Laboratorium voor Technische Physica, Mijnbouwplein 11, Delft.

Dagorde:

B. H. Schultz: Ultrasonore trillingen.
C. W. Kosten: Het meten van acoustische impedanties.
J. J. Verschuur: Centimeter- en decimetergolven.
Hierna zal te ruim 15 uur een rondgang in kleine groepen door het laboratorium worden gehouden, die te ruim 17 uur geëindigd zal zijn.

G. P. ITTMANN, 2e secretaris.
Eindhoven, Boschdijk 433.

Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria. *)

Aanvrager:

Rubber-Stichting,
Poortlandlaan 134, Delft.

Gevraagde:

Een roteerende olievacuumpomp met een capaciteit van 5 m³ per uur en een vacuum van 0.1 mm of minder.

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

De N.V. O. J. Meijer's Dextrinefabrieken te Veendam vraagt een chemicus (Dr., Drs. of scheik. ingenieur (Delft)). Zie verder de advertentie in No. 16.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

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

No. 567. Chem. drs. 29 jaar, kolloïd- en physicochemicus, bekend met Röntgenanalyse van kristallen, zoekt betrekking.

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

*) Voor de bedoeling van deze rubriek zie men het Chem. Weekblad van 26 September 1942, blz. 505.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

1) Plaatsing gratis voor leden.

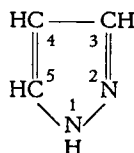
Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadeaan 9 (met ingesloten porto voor doorzending). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

547.771
PYRAZOOL, PYRAZOLINE EN
PYRAZOLENINE

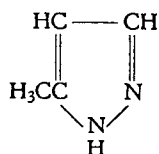
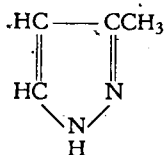
door

J. VAN ALPHEN.

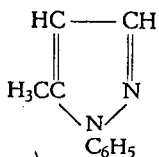
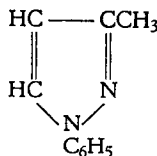
Onder de heterocyclische verbindingen met aromatische eigenschappen neemt het pyrazool met zijn derivaten een belangrijke plaats in. Het pyrazool zelf is in 1889 het eerst door Buchner bereid, maar naast deze onderzoeker heeft vooral Knorr met zijn leerlingen dit gebied bewerkt en naar alle richtingen uitgebreid en van Knorr is dan ook de meest gebruikte formule voor pyrazool afkomstig:



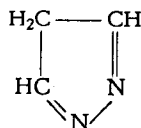
Deze formule van pyrazool is vooral opgesteld om het feit te verklaren, dat van pyrazool aan de stikstof gesubstitueerde derivaten bekend zijn, maar zij is in tegenspraak met het feit, dat in pyrazool de plaatsen 3 en 5 gelijkwaardig blijken te zijn, tenzij aan de stikstof een groep gebonden is. M.a.w. 3-methylpyrazool en 5-methylpyrazool zijn identiek:



maar 1-phenyl-3-methylpyrazool en 1-phenyl-5-methylpyrazool zijn verschillende verbindingen:



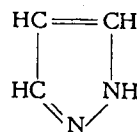
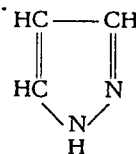
In een uitgebreide verhandeling bespreekt Knorr dit verschijnsel¹⁾ en hij maakt ter verklaring verschillende veronderstellingen. De mogelijkheid, dat aan pyrazool toekomt de symmetrische formule:



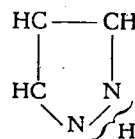
verwerpt hij op grond van het feit, dat aan de stikstof gesubstitueerde derivaten van pyrazool bekend zijn (en zelfs in groote meerderheid) en verder, omdat hij een verbinding kan bereiden, zeker afgeleid van deze symmetrische „methyleenformule”, die echter geheel afwijkende eigenschappen vertoont²⁾.

Knorr roept het verschijnsel van tautomerie te hulp en hij ziet nu drie mogelijkheden.

I. Het waterstofatoom wisselt zijn plaats voortdurend tusschen de stikstofatomen, zoodat de beide formules:

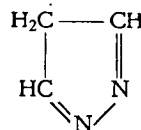


de grensfasen voorstellen. De formule:

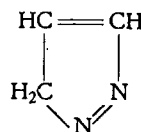
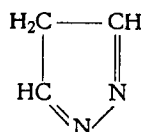
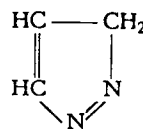
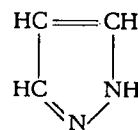
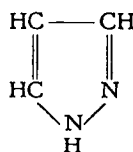


drukt dus het beste het gedrag van pyrazool uit.

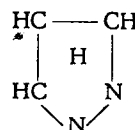
II. Naast de beide bovengenoemde iminovormen treedt ook de methyleenvorm op:



III. Het vierde waterstofatoom loopt als het ware regelmatig van het eene atoom van den ring naar het andere, waardoor zich achtereenvolgens instellen de vormen:



zoodat men dus pyrazool aan kan geven door de formule:



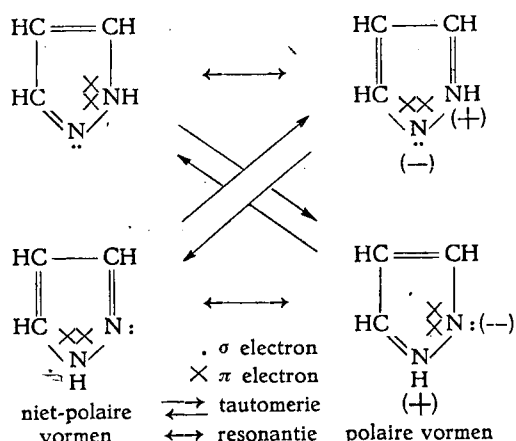
Bij de bespreking van deze mogelijkheden wijst Knorr herhaaldelijk en uitdrukkelijk op de overeenstemming met de oscillatiehypothese van Kekulé betreffende het benzeen.

Knorr zelf en practisch alle onderzoekers na hem hebben de voorkeur gegeven aan veronderstelling II, die door W. Hückel in het moderne gewaad der resonantiethoorie is gekleed³⁾. Hückel werkt zijn opvattingen in het bijzonder uit voor het imidazool en hij geeft aan, dat dit voor pyrazool volkomen analoog kan geschieden. Doen wij dit, dan komen wij voor het pyrazool tot de volgende meso-meere en tautomeere formules:

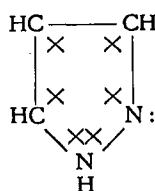
¹⁾ L. Knorr, Ann. 279, 188 (1894).

²⁾ Zie hierover in het volgende deel van deze verhandeling.

³⁾ Walter Hückel, Joachim Datow en Edmund Simmersbach, Z. physik. Chem. A 186, 129 (1940).

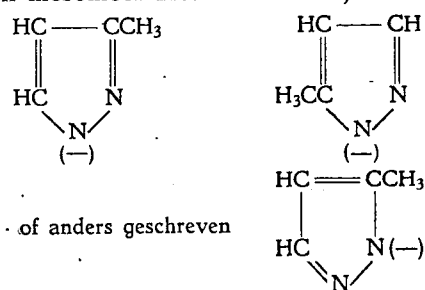


Zonder diep op het verschil tusschen σ en π electronen in te gaan⁴⁾ kunnen wij zeggen, dat een enkele band veroorzaakt wordt door een σ electronenpaar, een dubbele band echter door een σ electronenpaar en een π electronenpaar, waarbij het π electronenpaar van verschillende storingen gemakkelijker den invloed ondervindt dan het σ electronenpaar. Zetten wij nu in bovenstaande formules ook de andere π electronen, dan komen wij tot den vorm:

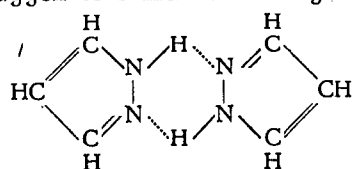


waarin weer optreedt de afgesloten groep van zes π electronen, die het kenmerk is van alle verbindingen met aromatische eigenschappen⁵⁾.

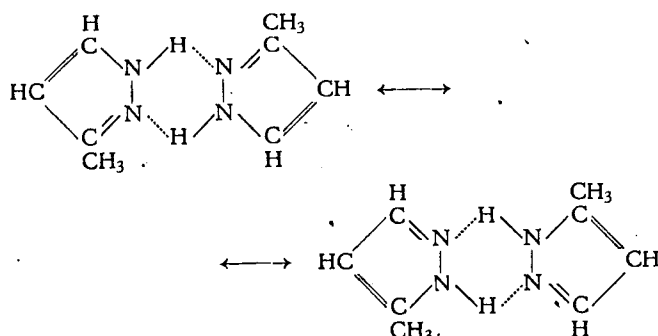
Terwijl bij het pyrazool de tautomeere vormen identiek met elkander zijn, zal dit bij 3 en 5-methylpyrazool niet het geval zijn, maar Hückel wijst er op, dat in dit geval de anionen der beide methylpyrazolen mesomeer met elkander zijn:



De onmogelijkheid om 3 en 5-methylpyrazool afzonderlijk te bereiden zou dus daardoor ontstaan, dat het methylpyrazool gedeeltelijk dissocieert en dat de anionen van beide vormen een identiek resonantiehybride vormen. Hückel wijst echter ook nog op een andere verklarmogelijkheid, nl. dat het pyrazool dimeriseert, waarbij beide moleculen door twee waterstofbruggen te samen worden gehouden⁶⁾:

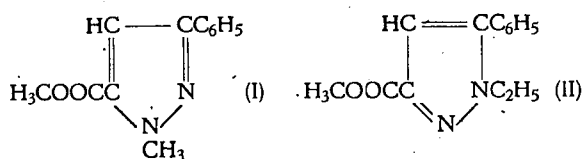


Ook dan zullen 3 en 5-methylpyrazool met elkander in resonantie staan en niet als afzonderlijke verbindingen te isoleeren zijn:

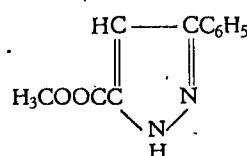


Deze opvatting wint aan waarschijnlijkheid, omdat Hayer en Hunter⁷⁾ konden aantonen, dat in oplossing pyrazool en verschillende pyrazoolderivaten geassocieerd zijn.

Terwijl dus, in het algemeen de plaatsen 3 en 5 in de pyrazoolkern als volkomen gelijkwaardig worden aangezien, komt von Auwers op grond van optische onderzoeken tot andere resultaten⁸⁾. Wat betreft de specifieke exaltatie sluit phenylpyrazool-carbonzure methylester zich nauwer aan bij het alkyl derivaat 1-methyl-3-phenylpyrazool-5-carbonzure methylester (I) dan bij 1-ethyl-5-phenylpyrazool-3-carbonzure methylester (II):



en hieruit concludeert von Auwers dus, dat de niet-gealkyleerde verbinding 3-phenylpyrazool-5-carbonzure methylester is:



Het gelukt hem echter niet zijn methode voor constitutie bepaling tot andere verbindingen uit te breiden behalve tot phenylpyrazool, waar hij tot het resultaat komt, dat dit een mengsel is van 3 en 5-phenylpyrazool. Ook zijn chemische argumenten zijn weinig overtuigend. Toch zegt hij woordelijk: Aber es steht doch nunmehr grundsätzlich fest, dass die 3- und 5-Stellung im Pyrazolkern nicht als gleichwertig zu betrachten sind, vielmehr die an den Ringkohlenstoffen haftenden Substituenten auf die Lage des Imino-Wasserstoffs und damit auf die Struktur der Pyrazole einen mehr oder weniger ausgeprägten bestimmenden Einfluss ausüben".

De eerste opvatting van Knorr, dat het pyrazool een combinatie is van de formules:

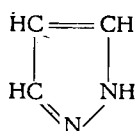
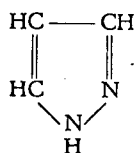
⁴⁾ Bernd Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938, blz. 69.

⁵⁾ J. van Alphen, Chem. Weekblad 39, 257 (1942).

⁶⁾ Ibid., blz. 256.

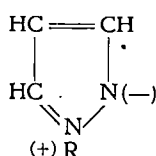
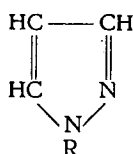
⁷⁾ Herbert T. Hayer en Louis Hunter, J. Chem. Soc. 1941, blz. 1, Chem. Zentr. 1941 II 2666.

⁸⁾ K. von Auwers, Ann. 508, 51 (1934).

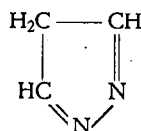


is evenwel de heerschende geworden, die in alle leerboeken vermeld staat.

Maar nu komt de interessante vraag naar voren: is het mogelijk pyrazoolderivaten te bereiden, waarin de plaats der dubbele banden vastgelegd is? Veelal denkt men, dat dit zeker het geval is in aan de stikstof gesubstitueerde pyrazolen, maar dit behoeft niet, daar ook polaire vormen mogelijk zijn:

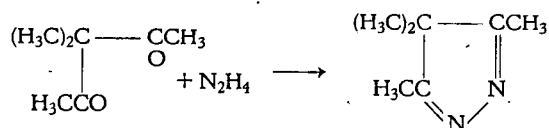


Wel is dit zeker het geval bij eenige derivaten van den methyleenvorm:

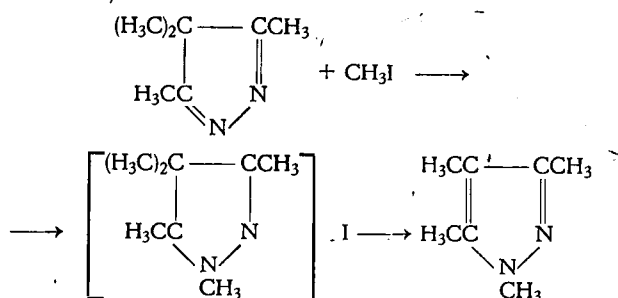


bij eenige pyrazoleninen, zooals deze in het leerboek van Victor Meyer en Paul Jacobson genoemd worden⁹⁾.

Knorr en Oettinger verkregen door condensatie van dimethylacetylaceton en hydrazine het 3.4.4.5-tetramethylpyrazoline:



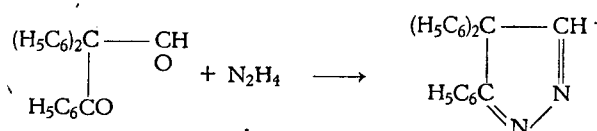
een stof met een smp. van 50—55° en een kookpunt van 237°, die door verdund zwavelzuur niet gehydrolyseerd wordt¹⁰⁾. De meest merkwaardige eigenschap van deze verbinding is echter, dat zij door additie van methyljodide, gevolgd door afsplitsing van dezelfde stof, overgaat in het 1.3.4.5-tetramethylpyrazool¹¹⁾:



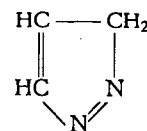
Deze omzetting is dus een bewijs, dat de pyrazoolkern, waarin wel resonantie mogelijk is, een stabielere toestand voorstelt dan de pyrazoleninekern waarin geen resonantie optreedt.

Von Auwers en Bergmann hebben deze reactie aan een nader onderzoek onderworpen ten-

einde de vraag te beantwoorden: Wordt bij de afsplitsing van methyljodide uit het joodmethylaat een van de twee gem. methylgroepen¹²⁾ uit het molecule verwijderd, of splitst zich de methylgroep weer af, die het laatste in het molecule is ingevoerd¹³⁾. Deze vraag is natuurlijk te beantwoorden door het pyrazolinederivaat met een ander alkyljodide, bijv. aethyljodide te behandelen en het na afsplitsing ontstane pyrazoolderivaat te onderzoeken. Het bleek echter, dat beide theoretisch mogelijke producten naast elkander ontstonden. Bij dit onderzoek vonden zij nog als nieuwe pyrazolinederivaten 3.5-dimethyl-4.4-diaethylpyrazolenine en 3.5-diphenyl-4.4-diaethylpyrazolenine, alle kleurloze vaste stoffen, terwijl Schlenk incidenteel nog bereidde het 3.4.4-triphenylpyrazolenine, een vaste stof, die zeer gemakkelijk ontleedde en die hij verkreeg uit benzoyldiphenylacetaldehyde en hydrazine¹⁴⁾:

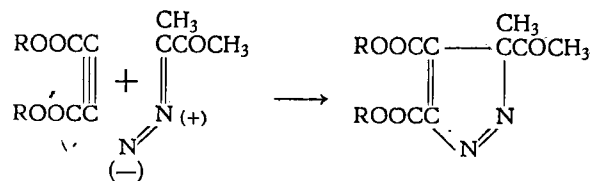


Met een enkele uitzondering zijn geen derivaten beschreven van den pyrazoleninen vorm:



die volgens de derde veronderstelling van Knorr ook als een mogelijke vorm van het pyrazool beschouwd kon worden¹⁵⁾. Toch zou dit ook wel van belang zijn ter beantwoording van de vraag of de azogroep in deze groepeerings ook kleur veroorzaakt¹⁶⁾.

Het eenige voorbeeld, dat in de literatuur gevonden werd, is zeer summier beschreven door Diels en König. Zij condenseerden azibutanon met acetylenedicarbonszure dimethylester of diaethylester:



Door verzeepen van deze verbindingen met loog ontstond een methyldicarbonsuur (onder afsplitsing van de groep CH_3CO), dat door oxydatie met kaliumpermanganaat overging in een pyrazooltricarbonsuur, aan welke stoffen zij de formules toekenden:

¹²⁾ gem. = gemini (tweelingen), twee gelijke groepen aan hetzelfde koolstofatoom.

¹³⁾ K. von Auwers en F. Bergmann, Ann. 472, 287 (1929).

¹⁴⁾ W. Schlenk, H. Hilleman en I. Rodloff, Ann. 487, 143 (1931).

¹⁵⁾ De schrijver heeft verbindingen bereid, die tot dit type behoren. Zij zullen in het Recueil beschreven worden.

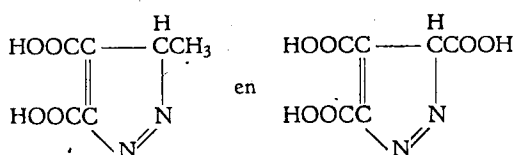
¹⁶⁾ Victor Meyer en Paul Jacobson, Lehrbuch der org. Chem. II, 3, blz. 360 noot 1.

¹⁷⁾ Otto Diels en Hans König, Ber. 71, 1179 (1938).

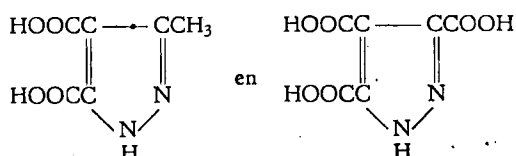
⁹⁾ Victor Meyer en Paul Jacobson, Lehrbuch der org. Chem. II 3, blz. 360.

¹⁰⁾ L. Knorr en B. Oettinger, Ann. 279, 247 (1894).

¹¹⁾ L. Knorr, Ber. 36, 1274 (1903).



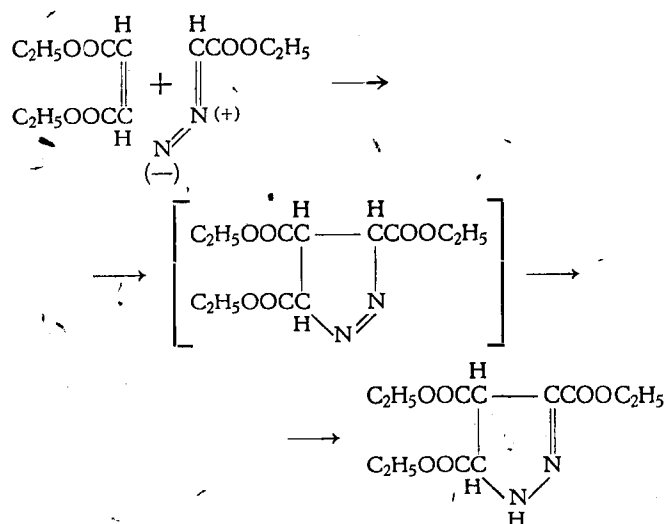
Deze zijn zeker foutief en moeten zijn:



Verdere bijzonderheden van deze pyrazolinederivaten worden door hen echter niet gegeven.

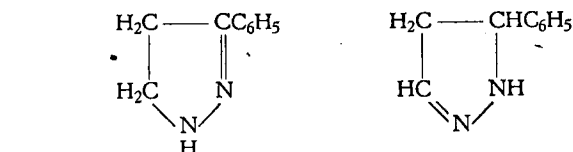
De pyrazoolkern, waaraan twee waterstofatomen geaddeerd zijn en die dus nog één dubbelen band bevat, wordt de pyrazolinekern genoemd. Pyrazolinederivaten zijn gemakkelijk te bereiden door aliphatische diazoverbindingen te addeeren aan verbindingen, welke een dubbelen band bevatten, welke echter in het algemeen geactiveerd moet zijn door de aanwezigheid van groepen als COOR of C₆H₅. Vooral Buchner¹⁸⁾ en na hem von Auwers hebben onderzoekingen op dit gebied uitgevoerd.

Als voorbeeld kan genomen worden de additie van diazoazijnester aan maleïnezure diaethylester¹⁹⁾.

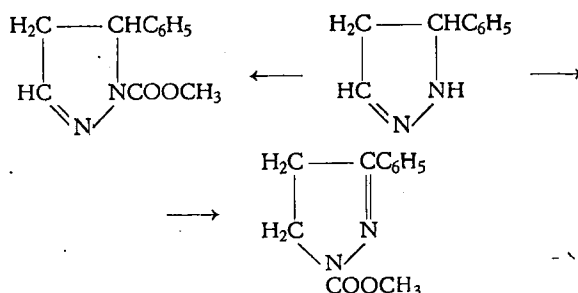


Hier stuiten wij al op een eigenaardigheid. Wij verwachten een Δ^1 -pyrazolinederivaat en wij verkrijgen een Δ^2 -pyrazolinederivaat. De aanwezigheid van een iminogroep blijkt daaruit, dat de verbindingen zilverzouten geven²⁰⁾ en dat zij reageeren met phenylisocynaat en met chloormierenzure alkylesters²¹⁾, wat beide reagentia op deze groep zijn.

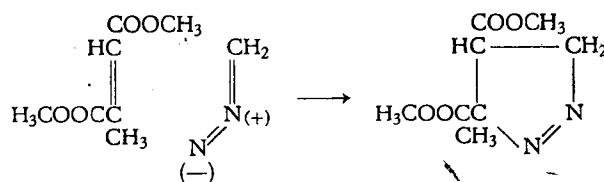
De vraag rijst dus: Is in de pyrazolinekern soms ook geen isomerie mogelijk, alleen bepaald door den dubbelen band en een waterstofaatom? Het blijkt echter, dat dergelijke isomeeren wel bestaan en als voorbeelden kunnen genoemd worden twee phenylpyrazolinen²²⁾:



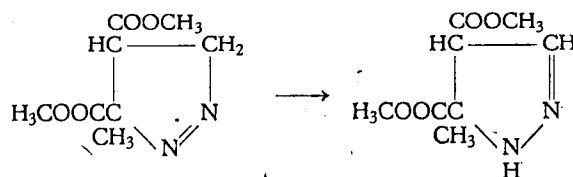
en de twee analoge methylpyrazolinen. Maar de dubbele band verschuift zeer gemakkelijk in het molecule en zoo geeft Δ^2 -5.phenylpyrazoline met de chloormierenzure methylester twee verschillende producten²³⁾:



Ten slotte hebben von Auwers en zijn leerlingen ook Δ^1 -pyrazolinen kunnen bereiden, waarin de dubbele band zich tusschen de twee stikstofatomen bevindt en die hierboven aangenomen werden als intermediaire producten bij de additie van diazomethaanderivaten aan onverzadigde verbindingen²⁴⁾. Zij konden dergelijke verbindingen verkrijgen door de additie van diazomethaan of diazoaethaan aan de esters van citraconzuur, methacrylzuur, tiglinezuur, aethylideenmalonzuur en dimethylfumaraarzuur. Als voorbeeld kunnen wij kiezen de additie van diazomethaan aan den methylester van citraconzuur (methylmaleïnezuur):



Dat hier werkelijk Δ^1 -pyrazolinen ontstaan zijn, blijkt behalve uit hun optisch gedrag ook uit hun chemische eigenschappen. Zij reageeren niet met de reagentia op de iminogroep phenylisocynaat of chloormierenzure ester, maar zij leggen zich door inwerking van gasvormig zoutzuur direct om in Δ^2 -pyrazolinen, welke met genoemde reagentia vlot reageeren:



De additie van diazoazijnester aan tiglinezure esters leidt echter tot een Δ^2 -pyrazoline²⁵⁾:

¹⁸⁾ Zie vooral E. Buchner, Ann. 273, 214 (1893).

¹⁹⁾ Ibid., blz. 245.

²⁰⁾ Ibid., blz. 221.

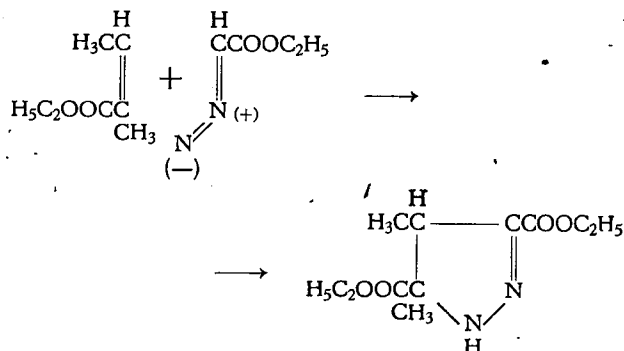
²¹⁾ Zie bijv. K. von Auwers en E. Cauer, Ann. 470, 293 (1929).

²²⁾ K. von Auwers en P. Heimke, Ann. 458, 186 (1927).

²³⁾ K. von Auwers en P. Ludewig, Ber. 69, 2347 (1936).

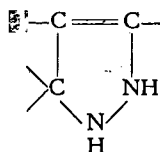
²⁴⁾ K. von Auwers en E. Cauer, Ann. 470, 284 (1929), K. von Auwers en F. König, Ann. 496, 27 (1932).

²⁵⁾ K. von Auwers en O. Ungemach, Ber. 66, 1198 (1933).



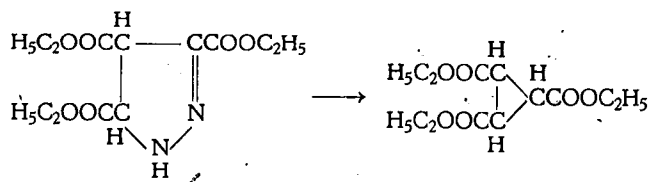
en von Auwers komt tot den regel, dat Δ^1 -pyrazolinen alleen dan eenige stabiliteit hebben, als zij zich niet kunnen omleggen in verbindingen met een geconjugeerd systeem van dubbele banden.

Buchner geeft de mogelijkheid aan, dat pyrazolinederivaten soms nog in een anderen vorm kunnen reageeren ²⁶⁾:



omdat pyrazolinecarbonzure esters in sterk ammoniakale oplossing met zilvernitraat neerslagen geven, die bijna zooveel zilver bevatten als met een zout met twee atomen zilver overeenkomt. Dit zout moet dus ontstaan zijn uit een pyrazolinekern met twee iminogroepen.

Deze pyrazolinen splitsen alle gemakkelijk stikstof af en gaan hierbij over in trimethyleenderivaten:

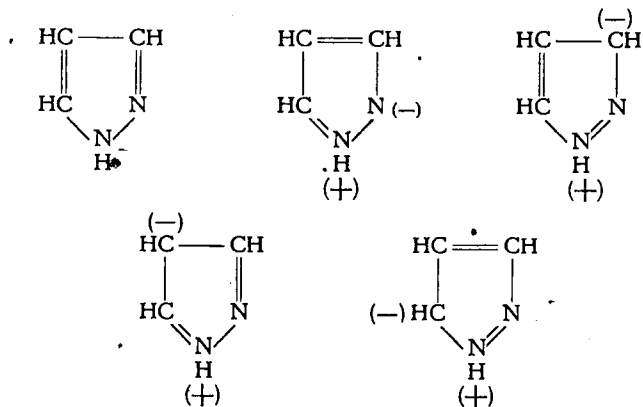


of in onverzadigde verbindingen ²⁷⁾, maar in tegenstelling met wat men zou verwachten, verliezen de Δ^1 -pyrazolinen de stikstof niet bij lagere temperatuur dan de Δ^2 -pyrazolinen ²⁸⁾.

Ten slotte kan nog vermeld worden, dat het onderzoek van het Raman-spectrum van pyrazool en pyrazolinederivaten geen afdoende resultaten heeft opgeleverd ²⁹⁾.

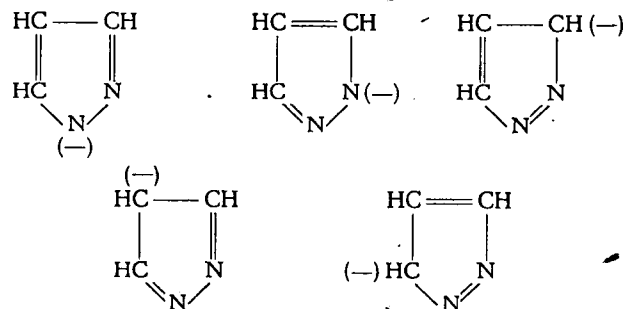
Het voorgaande overziende, kunnen wij de volgende conclusie trekken:

Het pyrazool is een resonantiehybride van vijf verschillende grensstructuren en als zoodanig dus een zeer stabiele stof:

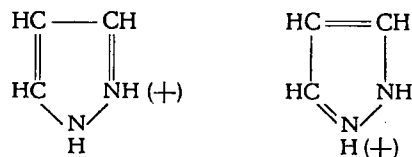


Die vormen echter, welke de negatieve lading aan koolstofatomen dragen, spelen waarschijnlijk een meer ondergeschikte rol ³⁰⁾. Belet men nu deze resonantiemogelijkheden, zooals dit bijv. bij de pyrazolinen het geval is, dan verkrijgt men stoffen, die veel minder stabiel zijn en op verschillende wijzen trachten in echte pyrazoolderivaten over te gaan.

Maar niet alleen het pyrazool zelf, ook zijn anion kan deze mesomerie vertoonen:

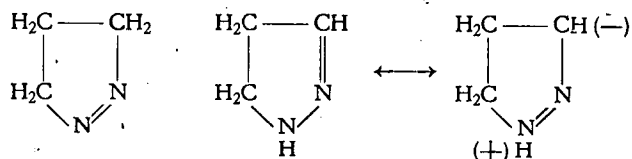


en ook het kation vertoont nog mogelijkheid van resonantie ³¹⁾:



zoodat het pyrazool, een amphotere stof, ook in zure en in basische oplossing bestendig is.

Bij de pyrazolinen blijkt bij de Δ^1 -pyrazolinen geen mogelijkheid van resonantie open te zijn, bij Δ^2 -pyrazolinen echter wel, zoodat deze in het algemeen bestendiger zullen zijn.



De Δ^1 -pyrazolinen zullen zich via het anion direct in Δ^2 -pyrazolinen omleggen, als aan het koolstofatoom op plaats 3 een acidificeerende groep, zooals de groep COOR gebonden is:

²⁶⁾ E. Buchner, Ann. 273, 221 (1893).

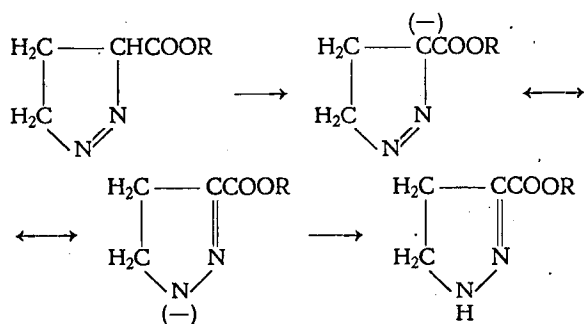
²⁷⁾ K. von Auwers en F. König, Ann. 496, 252 (1932).

²⁸⁾ Ibid., blz. 258.

²⁹⁾ G. B. Bonino en R. Manzoni-Ansidei, Chem. Zentr. 1936 I, blz. 2067; 1937 I bl. 1918.

³⁰⁾ Zie voor het analoge probleem bij benzeen Eugen Müller, Neuere Anschauungen der Org. Chem. Berlin 1940, blz. 174.

³¹⁾ Bernd Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938, blz. 105.



Wij komen hiermede dus tot een verklaring van de door v o n A u w e r s gevonden regel, dat dergelijke Δ^1 -pyrazolinen niet bestendig zijn²⁵⁾.

Leiden, Organisch-chemisch laboratorium der Rijks Universiteit.

677.474.772 : 679.577.2

SUPERPOLYAMIDEN *)

Mededeeling No. 40 van de Rubber-Stichting, Delft

door

W. GAADE.

Vervolg van blz. 189.

45. *Toepassingen.* De toepassingen van de polyamiden worden, zooals vanzelf spreekt, door hunne eigenschappen bepaald, en daar deze laatste met de bouwstenen variëren, heeft men het in de hand om bij de synthese reeds rekening te houden met de eischen, die voor bepaalde toepassingen aan het eindproduct gesteld worden. Twee groote toepassingsgebieden zijn voor de polyamiden te onderscheiden: in vezelvorm en als kunststof. Geschikt hiervoor zijn polyamiden met een intrinsieke viscositeit van resp. tenminste 0,4 en tenminste 0,6.

Wat de Nylonvezels betreft³⁶⁾ gaat het grootste deel van de Amerikaansche productie in de kledingindustrie. Het goede warmte-isolatie-vermogen is hier van belang, evenals de lichtechtheid en de onbrandbaarheid. Verder wordt het gebruikt, waar een gareen vereischt wordt, dat groote elasticiteit en trekvastheid paart aan een laag gewicht, dus bijv. voor valschermen. Als gevolg van hare bestendigheid tegen zuren, loog en andere agressieve chemicaliën kunnen de polyamide-vezels in de chemische industrie gebruikt worden als filterdoeken en als beschermende werkkleding voor de arbeiders.

De polyamiden kunnen verspoten worden tot dickere draden, die natuurlijke haren kunnen vervangen. Hierop grondt zich de toepassing als borstels. Borstels uit Nylon kunnen naar verkiezing zacht of hard zijn, hebben een 5 maal zoo groote watervastheid als die van varkenshaar, zijn sterker dan deze en gemakkelijker te desinfecteren. Reeds in 1938 was in de U.S.A. de Exton-tandenborstel op de markt met haren van Nylon. De dickere draden dienen behalve voor borstels ook voor zeeven, vischsnoer, vioolsnaren, tennisrackets, kunststroo, enz. Bij het gebruik als vischsnoeren, vischnetten, kabelisolatie, borstels en andere toepassingen, waarbij de polyamiden met water in aanraking komen, zijn de onaantastbaarheid voor rottings-

bacteriën en de niet-zwelbaarheid in water van belang, hetgeen eveneens het geval is bij de toepassing als chirurgisch naaigaren. De toepassing als kabelisolatie is mogelijk als gevolg van het electrische isolatievermogen.

Dunnere draden van Nylon — men kan zelfs gaan tot $1/75$ van de dikte van natuurzijde — vinden o.a. toepassing voor de vervaardiging van fluweel, wolachtige stoffen en naaigaren. Naaigaren uit Nylon is op de markt onder den naam Neofil. De thermoplasten onder de polyamiden kunnen, zooals begrijpelijk, niet voor kleding of kledingonderdeelen gebruikt worden, daar zij niet gestreken kunnen worden. Nylon echter, waarmede hier speciaal bedoeld wordt het product uit hexamethyleendiamine en adipinezuur, is niet thermoplastisch, doch heeft een scherp en tamelijk hoog smeltpunt (248°), zooals ook vele andere polyamiden, zoodat hieruit kledingstukken vervaardigd kunnen worden.

Men kan de polyamide-vezels beschouwen als een „edel” textielmateriaal, dat in de textielindustrie eenzelfde plaats inneemt als bijv. het hoogwaardige staal in de ijzerindustrie³⁷⁾. In dit licht bezien, kan men de polyamide vezels op die plaatsen gebruiken, waar aan de eigenschappen der artikelen bepaalde hoogere eischen worden gesteld dan op andere plaatsen, zooals bijv. de teenen en hielen bij sokken en kousen.

Bij draagproeven met op deze wijze voorziene kousen en sokken³⁸⁾, die telkens na een dag dragen onder toezicht werden gewasschen, werden de volgende aantallen fouten (d.w.z. gaatjes en andere onregelmatigheden) waargenomen:

Tabel 7. Kunstzijde, versterkt met Perlon.

Draagtijd	Dameskous uit 150 den. kunstzijde versterkt met	
	60 den. kunstzijde	60 den. Perlon
5 dagen	gemiddeld 1.9 fouten	gemiddeld 0 fouten
20 „	„ 8.0 „	„ 1.2 „

Tabel 8. Verschillende teenmaterialen.

Materiaal aan den teen	Gezamenlijke sterkte in:		Gem. aantal fouten na 5—50 draagdagen						
	den. ³⁹⁾	Nm ³⁹⁾	5	15	20	30	35	50	
Kousen Katoen gemercenteriseerd	265	34	0.3	2.0					
Katoen meng-garen	300	30	0.2	1.8		4.7			
Echte zijde	240	38	0.4		3.2				
Perlonzijde I	180	50	0.05						
II	240	38	0.05						
Sokken Wol	300	30	0.3	1.7					
Perlonzijde II	180	50	0.1	0.2			0.7		

Op volledige exactheid kunnen dergelijke proeven natuurlijk geen aanspraak maken, doch uit de resultaten blijkt wel, dat het foutenpercentage bij Perlon in een geheel andere grootteorde ligt dan bij de andere materialen, hetgeen ook bij verdere soortgelijke proeven steeds bevestigd werd. De grootere houdbaarheid van Perlon tegenover andere textielsoorten onder sterke belasting wordt er in elk geval duidelijk door gedemonstreerd. In de hier weergegeven proeven (tabel 8) is bovendien het Perlon grootendeels fijner dan de vergelijkingsmaterialen.

³⁷⁾ J. Kleine, Die Chemie 55, 182 (1942).

³⁸⁾ J. Kleine, Kunstseide 24, 303 (1942).

³⁹⁾ De dikte van een vezelmateriaal wordt veelal uitgedrukt in deniers (1 denier = gewicht in grammen van 9000 m draad). Tegenwoordig wordt ook gebruikt het metrische nummer (Nm) = $\frac{9000}{\text{denier}}$.

³⁶⁾ C. P. Kidder, Mech. Eng. 63, 287 (1941), ref. Kunststoffe 32, 92 (1942).

Speciaal wil ik hier nog vermelden de toepassing van Nylon als versterkingsinlegsel (cord) voor autobanden en andere rubbervoorwerpen, die aan een snelle en langdurige uitrekking en buiging onderhevig zijn ⁴⁰). Hiervoor is textielmateriaal nodig, dat in de eerste plaats een geringe vermoeibaarheid heeft en zich met rubber kan vereenigen, doch bovendien geringe rekbaarheid paart aan voldoende warmtebestendigheid om de warmte-ontwikkeling in de banden te kunnen doorstaan, en tevens bestendig is tegen de bij de fabricage der rubberartikelen gebruikte chemicaliën. Terwijl tot dusver katoen en kunstzijde als cords het beste voldeden, beteekent de invoering van Nylon hier een aanzienlijke verbetering. Door de groote sterkte der polyamidedraden is het nl. mogelijk, veel dunnere cords te fabriceren met gelijke sterkte als de vroeger gebruikelijke, doch dikkere cellulosecords. Daardoor kunnen de banden lichter gebouwd worden, hetgeen naast den geringen rek en de grootere buigzaamheid van het Nyloncord een der oorzaken is, dat de warmte-ontwikkeling in den band lager blijft dan met andere inlegfels: enerzijds, doordat minder energie voor de buiging nodig is, anderzijds, doordat de warmte gemakkelijker wordt afgegeven. Daar verder de slijtage van het loopvlak van een band evenredig is met de in den band ontwikkelde warmte, wordt ook de slijtage bij gebruik van Nyloncords minder, en kan het loopvlak overeenkomstig dunner gefabriceerd worden.

Terwijl in de U.S.A. het Nylon, dus de vezel, de eenige vorm is, waarin polyamiden op de markt zijn, zijn in Duitschland door de I.G. een geheele reeks polyamiden ook in anderen vorm geponeerd ⁴¹) als Igamiden, zooals hierboven in 41 reeds werd aangestipt. Bekend zijn Igamid A, overeenkomend met Nylon (Perlon of Perluran-vezels), Igamid B, Igamid 6A, een oplosbare vorm en als zoodanig geschikt voor dorpelwerk en voor het uitgieten tot foliën ⁴²), Igamid 40B, dat speciaal geschikt is voor laktechnische doeleinden, bijv. als grondvlak op poreuze onderlagen, zooals hout, en Igamid 85B, een thermoplast. Laatstgenoemde soort opent alle mogelijkheden, waarvoor thermoplasten in aanmerking kunnen komen, o.a. met de spuitgietmethode ⁴³). Deze methode, die bij de polyamiden als eenig nadeel heeft de dunvloeibaarheid van de smelt, die hoge eischen aan de apparatuur stelt, is hier verder van zoo groot belang, dat het vervaardigen van persartikelen daarbij ver achterstaat. Alleen voor plaatmateriaal vindt de persmethode geregeld toepassing. De dunvloeibaarheid van de smelt heeft het voordeel, dat gecompliceerde vormstukken in hoog tempo vervaardigd kunnen worden. De spuitgietmethode is hier een bij andere kunststoffen nauwelijks mogelijke smeltgietmethode.

Het materiaal leent zich verder voor walsen, gieten, spuitpersen, dorpelwerk, spaanafnemende bewerkingen, enz. Ook als isolatiemateriaal, bijv. onder den naam Lupamid, is het zeer bruikbaar. Het hecht nl. goed op metaal en heeft een groote kruipstroomweerstand. Bovendien is de aanbrenging zeer eenvoudig: door de geleiders door het gesmolten polyamide te trekken, vormt zich daarop een samenhangende isola-

tielaag, waarvan de trekvastheid die van koperdraad zelfs overtreft.

Foliën uit polyamiden kunnen als verpakkingsmateriaal dienst doen ⁴⁴). Zij zijn op de markt onder namen als Supron, Bi 604, Lyafol enz. in dikten van 0,035 tot 0,1 mm. Zij kunnen kleurloos, gekleurd of eenzijdig gematteerd geleverd worden en zijn onaantastbaar voor schimmels, bacteriën en termieten, hetgeen voor verpakkingsmateriaal van bijzondere betekenis is. De gevoeligheid voor vocht blijkt uit tabel 9.

Tabel 9. Wateropneming van polyamidfoliën.

Bij bewaren in:	Gew. % water opgenomen:
Water	9-10
Lucht 30 % rel. vocht.	2
" 60 % " "	4
" 90 % " "	8

De resistentie tegen diverse chemicaliën wordt bepaald door de eigenschappen der polyamiden zelf op dit gebied, die hierboven reeds werden beschreven.

Door menging met weekmakers, bijv. trichloorisobutylalcohol ⁴⁵), geven polyamiden een soort kunstleder, dat grootere scheurvastheid en waterbestendigheid heeft dan echt leder. Verder kunnen de polyamiden gemengd worden met bijv. vinylharsen ⁴⁶) en rubber ⁴⁷).

Daar de polyamiden physiologisch neutraal zijn, kunnen zij ook gebruikt worden voor kunstgebitten, chirurgische instrumenten enz. Verscheidene bij de vezeltoepassingen genoemde eigenschappen spelen trouwens ook bij de toepassingen als kunststof haar rol.

Het aantal toepassingen der polyamiden is met het bovenstaande nog geenszins uitgeput. Terwijl nl. aan de U.S.A. de eer toekomt, het pionierswerk op het gebied der polyamiden verricht te hebben, en Nylon als eerste geheel synthetische vezel op de markt gebracht te hebben, is het verder vooral aan Duitsch werk op dit gebied te danken, dat momenteel in de polyamiden een klasse van hoogwaardige kunststoffen in het zicht komt ⁴⁸), waarvan de toepassingsmogelijkheden nog nauwelijks te overzien zijn. Zij vereenigen eigenschappen in zich, zooals bij andere tot dusver bekende kunststoffen niet in die mate het geval was (bijv. oppervlaktehardheid en elasticiteit); zij kunnen als zoodanig hardbare en niet-hardbare kunststoffen vervangen, zijn hieraan zelfs in vele gevallen superieur. Een uitbreiding van de thans bekende toepassingen is dan ook zeer zeker te verwachten. Momenteel is echter de praktische toepassing der polyamiden in vezelvorm verreweg de belangrijkste, en die als overige kunststoffen slechts een fractie daarvan.

46. *Economische aspecten.* Hoewel de polyamiden eerst sinds korten tijd op de markt zijn, kunnen wij op grond van het zoo juist hierboven opgemerkte thans reeds voorspellen, dat zij een groote toekomst tegemoet gaan. De huidige omstandigheden werken echter remmend; hieraan is het te wijten, dat de polyamiden niet reeds een veel grootere vlucht hebben

⁴⁰) Ned. octrooi 54 095 (Du Pont de Nemours 1943).

⁴¹) H. Hopff, Chem. Techn., 15, 78 (1942).

⁴²) Voor het verwerken der polyamiden tot films zie ook U.S.P. 2 212 770 (Du Pont de Nemours 1940).

⁴³) H. Beck und F. Schaupp, Kunststoffe 32, 205 (1942); H. Gastrow, ibid. 32, 210 (1942).

⁴⁴) Verpackung 16, 349 (1941), ref. Kunststoffe 32, 231 (1942).

⁴⁵) Fr. Pat. 868 996 (1942).

⁴⁶) Br. Pat. 495 790 (Du Pont de Nemours).

⁴⁷) Ned. Octrooi 52 648 (Du Pont de Nemours).

⁴⁸) Zie bijv. Chem. Fabrik 13, 35 (1940).

genomen. Zullen de omstandigheden gunstiger geworden zijn, dan zullen ongetwijfeld de vele mogelijkheden, die de polyamiden bieden, ten volle kunnen worden uitgebuit in een veelheid van superieure kunststoffen van den meest uiteenlopenden aard.

Du Pont de Nemours heeft een fabriek van Nylonvezels in Seaford (Delaware) met 1800 man personeel en een productie van 3600 ton per jaar en is kort geleden begonnen met den bouw van een nieuwe fabriek in Martinsville (Vancouver), die 11 miljoen dollar zal kosten ⁴⁹⁾. Daarmede heeft Du Pont dan 28 miljoen dollar geïnvesteerd in de fabricage van Nylon en is de productie daarvan op 7300 ton per jaar gekomen, d.i. ruim 40 % van de benodigde grondstof voor de Noord-Amerikaanse kousen-industrie. Deze fabriek zou „niet voor het voorjaar van 1942” gereed zijn; het is hier momenteel onbekend, in hoeverre dit plan intusschen uitgevoerd is.

Over de Europeesche productie zijn mij geen gegevens bekend. Wel wordt vermeld, dat de polyamiden „in grootte hoeveelheden” gefabriceerd worden door de I.G. Farben, die ook over de octrooien van Du Pont de Nemours beschikt.

Ook in andere landen bestaat daadwerkelijke interesse voor de polyamide-vezels. Zoo heeft in Frankrijk Rhône-Poulenc in een fabriek van de firma Rhodiaseta bij Lyon de vervaardiging op beperkte schaal ter hand genomen ⁵⁰⁾. Over Engeland werd in 1939 bericht ⁵¹⁾, dat de bereiding van Nylonvezels door Courtaulds Ltd. zou worden geëntameerd, samen met de I.C.I. volgens de octrooien van Du Pont. De fabriek zou niet voor 1940 kunnen beginnen; of dit inderdaad het geval geweest is, is mij niet bekend.

De prijs van Nylogarn (voor dameskousen en -ondergoed en voor parachuten) was in begin 1941 3—4 dollar per lb (0.454 kg). In vergelijking met natuurlijke vezels, waar de benodigde energie uit biologische processen wordt verkregen, zullen de synthetische vezels wel steeds duurder blijven. Neemt men echter de zooveel grootere gebruikswaarde en duurzaamheid in aanmerking, dan is het synthetische materiaal relatief goedkoper dan het natuurlijke en het half-synthetische.

5. Terugblik.

Zoo hebben wij dus in de polyamiden een klasse van verbindingen leeren kennen die in verschillende opzichten opmerkelijk zijn. De bestudeering hunner structuur heeft onze gezichtspunten omtrent de structuur der eiwitten verruimd en kan belangrijke gevolgen hebben voor de spintechniek van cellulosen. Zij vereenigen eigenschappen in zich zooals dit bij andere verbindingen niet het geval is, en vooral in vezelvorm zijn zij — evenals men dit kent in bijv. de kleurstoftechniek — een voorbeeld van kunstmatige producten die superieur zijn aan natuurlijke. Een verdere ontwikkeling van deze interessante verbindingen is voortdurend in gang, en doet den schrijver van dit overzicht beseffen, dat het in den tijd, verlopen tusschen samenstellen en publiceeren ervan, reeds onvolledig geworden is.

Delft, November 1942.

⁴⁹⁾ Brit. Plastics 12, 187 (1940); Kunststoffe 31, 439 (1941); Gummi Ztg. 55, 863 (1941).

⁵⁰⁾ Kunststoffe 32, 29 (1942).

⁵¹⁾ Chem. Fabrik 12, 211 (1939).

BOEKAANKONDIGINGEN.

576.341 (022)

S. C. Brooks & Matilda Moldenhauer Brooks, *The Permeability of Living Cells*. Protoplasma Monographien, 19. Band. Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin—Zehlendorf, 1941, 15 × 23 cm, XVIII + 396 pp., 18 Fig., geb. RM. 24.—

Dit 19de deel van de protoplasma-monographiën is een belangrijke aanwinst voor deze serie en zal ongetwijfeld zijn weg wel vinden.

In de eerste twee hoofdstukken worden de theoretische grondslagen van de permeabiliteit en de krachten, die daarbij een rol spelen, behandeld. De schrijvers hebben getracht dit zoo beknopt mogelijk te houden en zijn daarin vrij goed geslaagd. Alleen is het daardoor hier en daar wat moeilijk te lezen. Daarna worden eenige onderwerpen uit de permeabiliteit behandeld. De literatuur over erythrocyten en over eieren van marine invertebraten, zeer gunstige objecten voor dit soort van onderzoek, is in twee aparte hoofdstukken samengevat. Belangrijke hoofdstukken zijn verder die, waarin de permeabiliteit voor niet-electrolyten, zwakke en sterke electrolyten en kleurstoffen behandeld wordt. Vooral over de opneming van sterke electrolyten zijn de schrijvers zeer uitvoerig. Het laatste hoofdstuk handelt over de redox-indicatoren. De literatuur is tot en met 1939 behandeld, deze lijst bevat circa 1400 titels. Dit is misschien de reden, dat de schrijvers nu en dan vervallen in een droge opsomming van de resultaten van de verschillende auteurs.

Volgens de schrijvers is de studie van de permeabiliteit van de cel een studie van het leven zelf. En hierover is reeds zooveel gewerkt, dat het niet meer mogelijk is de geheele literatuur te beheerschen. Dit was de reden, dat zij zich moesten beperken tot slechts eenige onderwerpen. Zoo werd helaas ook niet behandeld de invloed van het licht op de permeabiliteit. Het lijkt me gewenscht in een eventueelen volgenden druk hieraan wel een hoofdstuk te wijden. Tevens zullen de schrijvers er goed aan doen ook de coacervaat-theorie van Bungenberg de Jong te vermelden, als zij de verschillende theoriën over den bouw van de semipermeabele membranen bespreken. Hiervan wordt geen woord gezegd.

Resumeerende kunnen we zeggen: een goed boek, dat in vele bibliotheken een plaats zal vinden.

W. F. F. Oppenoorth.

* * *

541.1 : 536.7 (022)

Einführung in die Physikalische Chemie. Thermodynamik. Kinetik, von Dr. Jörn Lange, a.pl. Professor für physikalische Chemie an der Universität Wien. Wien, Springer-Verlag, 1942, VIII + 204 pp., 98 Abb., 15 × 23 cm, RM. 9.60.

Men vindt hier de voor eerste kennismaking gebruikelijke stof der thermodynamica en kinetica. De behandelingswijze is zeer elementair gehouden, zoo vindt men bijv. de afleiding van het bestaan der entropiefunctie uit de 2e hoofdwet eerst als aanhangsel, de afleiding der $\ln x$ -term, in de thermodynamische potentiaal van een component in ideale oplossing, zonder meer overgenomen uit de gasphase. Aan den anderen kant wordt steeds de experimentele toetsing der afgeleide wetten in tabellen en grafieken aangegeven. 24 uitgewerkte vraagstukjes, wier opgaven in den tekst zijn ingevoegd, besluiten het boek.

Verreweg het omvangrijkste deel is de thermodynamica, waarin, naar ook het voorwoord opmerkt, de thermodynamische functies, speciaal de thermodynamische potentiaal, in het centrum zijn geplaatst (wat trouwens thans wel algemeen gebruikelijk is). Ongelukkig ontnemen onduidelijkheden en onjuistheden op een paar fundamentele punten het boekje hier wel zijn bruikbaarheid.

Met één voorbeeld moge dit gestaafd worden. De fout kondigt zich aan op pag. 34, waar verward wordt: I, de virtuele evenwichtsstoring bij constante p en T waarbij de vrije enthalpie niet verandert (analoog aan de situatie, wat energie-verandering betreft, bij verplaatsing van een knikker uit zijn laagsten stand in een kuiltje), met II, den reversibelen overgang van een evenwichtstoestand naar een nieuwen evenwichtstoestand bij andere p en T . Men leest hier nl.: Die kleinen reversibelen Uebergänge des Stoffes von einem Zustand in den anderen bei währendem Gleichgewicht mit den entsprechenden Aenderungen der Zustandsvariablen dp und dT (dus geval II) entsprechen in unserem mechanischen Beispiel dem Herumschaukeln der Kugel um die Gleichgewichtslage mit den Aenderungen der Lagekoordinaten dx und dy (geval I!). Men vindt deze fout in het uitgangspunt der afleidingen van alle thermodynamische evenwichtsbetrekkingen als verg. van Clapeyron, massawerkingswet enz.: hoewel op het eerste gezicht min of meer van normaal uiterlijk, zijn deze afleidingen door hun opzet, die den lezer volkomen moet verwarren, zinloos.

De typografische verzorging is uitstekend.

J. M. Bijvoet.

* * *

677.04(022)

Prof. Dipl.-Ing. Heinrich Walland, ehem. Direktor der Staatl. Lehr- und Versuchsanstalt f. d. Textilindustrie in Wien, Die Chemie der Textil-Hilfsstoffe und ihre Anwendung, mit einer Einführung in die Grundlagen der Chemie, ein Lehr- und Hilfsbuch für Studierende und Praktiker. A. Ziemsen Verlag, Wittenberg—Lutherstadt, 1941, 17 × 23 cm, XII + 378 pp., 3 Abb., RM. 12.—.

De eerste 62 pp. van dit boek bevatten een korte herhaling van de grondbeginselen der scheikunde, waarbij speciaal de nadruk gelegd wordt op toepassingen in de textielindustrie. In het tweede gedeelte worden de in de textielindustrie gebruikte chemicaliën, te beginnen met lucht, water enz. nog eens afzonderlijk behandeld, waarbij de moderne textielhulpmiddelen op den voorgrond gesteld worden. Het laatste hoofdstuk geeft een overzicht van de bewerkingen welke textielvezelstoffen in de praktijk ondergaan. Kleurstofchemie wordt in het boek niet behandeld. Met de literatuur tot begin 1941 is rekening gehouden, zoodat dit, voor elken textielchemicus nuttige en leerzame boek zonder voorbehoud kan worden aanbevolen. Door opnemen van een aantal advertenties in de „Anhang” heeft men den prijs laag weten te houden. Uitvoering en druk zijn goed te noemen indien men in aanmerking neemt, dat dit werk in vollen oorlogstijd is verschenen.

L. A. Driessen.

* * *

6.001.5(062)

Natuurwetenschappelijk onderzoek in Nederland. (Een overzicht van hetgeen in de laatste vijf jaren in Nederland verricht is op het gebied der natuurwetenschappen, der medische en der technische wetenschappen). Verzameld en uitgegeven door de werkgemeenschap van Wetenschappelijke Organisaties in Nederland, 1942. N.V. Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, Amsterdam, 16 × 22 cm, VIII + 261 pp., f 2.90.

Het in dit boekwerk beschreven wetenschappelijke werk strekt zich uit over de volgende gebieden: Natuurkunde, scheikunde, pharmacie, zoölogie, diergeneeskunde, geneeskunde, botanie, landbouwwetenschappen, microbiologie, geologie, mineralogie, erts-kunde, bodemkunde, geophysi- ca, geomorphologie, geodesie, astronomie en wiskunde, ter-

wijl besloten wordt met een register van de instituten en laboratoria in ons land.

Een woord van waardeering is hier zeker op zijn plaats aan het adres van het bestuur van bovengenoemde werkgemeenschap, op wiens initiatief dit belangrijke rapport tot stand is gekomen, waardoor men een duidelijk beeld krijgt van hetgeen hier in Nederland op wetenschappelijk gebied wordt verricht en hetwelk in vele opzichten het buitenland ten voorbeeld kan strekken.

Cl. G. Driessen.

* * *

54(023)

Dr. Ing. Ida Noddack, Entwicklung und Aufbau der chemischen Wissenschaft. Wissenschaftskunde in Einzeldarstellungen Heft 1. H. F. Schulz Verlag, Freiburg, i. Br., 1942, 51 pp., 15 × 23 cm, RM. 2.—.

Deze serie, waarvan dit deeltje over de chemie het eerste nummer vormt, is in de eerste plaats bedoeld ter voorlichting van hen, die werkzaam zijn in de wetenschappelijke boekhandel en verder voor den belangstellenden leek.

Het boekje bevat een kort overzicht van de geschiedenis der scheikunde, een schets van de verschillende onderdelen der chemie en ten slotte iets over de chemische literatuur. Het geheel is niet onaardig; voor chemici bevat het echter geen nieuws.

J. A. A. Ketelaar.

* * *

665.5:621.892:543.8(022)

Technische Analysen I. Benzine, kerosine, smeerolie, transformatorolie en dieselbrandstof door Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman en Dr. Ir. J. J. Leendertse, 6e druk. G. van Herwijnen & Zn., Dordrecht, 1942, 246 blz., 16 × 25 cm, f 6.50.

Dank zij de stijgende vraag naar deze uitgave en de voortschrijdende industriële ontwikkeling is de bekende handleiding Technische Analysen in den loop der jaren gaandeweg aanmerkelijk uitgebreid en is voor de behandelde onderwerpen een nieuwe groepeerings noodzakelijk geworden. In dit nieuw bewerkte deel I zijn de analyse-methodes voor vloeibare brandstoffen, smeeroliën en transformatorolie uitvoerig en op een aantrekkelijke wijze behandeld, telkens toegelicht door een algemeen overzicht over bereiding en eigenschappen, alsmede de aan de behandelde producten te stellen eischen. Voor zoover de analyse-methodes in ons land zijn genormaliseerd zijn de normaalbladen overgenomen.

Deze handleiding is een belangrijke aanwinst voor de vele belangstellenden en belanghebbenden. Druk en uitvoering zijn in overeenstemming met de zorg die de schrijvers er aan hebben besteed. Het boek is nog op uitstekend papier gedrukt, hetgeen aan de talrijke figuren en diagrammen (waarvan 5 groote als bijlage) alleszins ten goede komt.

Deze nieuwe druk verdient algemeene belangstelling.

H. A. J. Pieters.

* * *

542(022)

Dr. techn. Ing. W. Wittenberger, Chemiker und Ausbildungsleiter der Teerfarbenwerke Aussig G.m.b.H. Chemische Laboratoriumstechnik. Springer-Verlag Wien, 1942, 261 pp., 290 Abb., 14 × 21 cm, RM. 5.70.

Na een tweetal hoofdstukken over de inrichting van een laboratorium en het voorkomen en behandelen van ongelukken, brengt de schrijver ons een dertigtal hoofdstukken over chemische manipulaties, het hierbij nodige glaswerk, de onderdelen en de toestellen. Als voorbeeld van de uitvoerigheid diene het volgende:

Hoofdst. 11. Filtreren. A. Filtermateriaal: papier, asbest, glas, zand, steen, doek. B. Filtratie bij gewone druk: Uitvoering, houders voor trechters, voorkomen van scheuren der filters, voorkomen van doorlopen van fijn neerslag, versnelling der filtratie. C. Filtreren onder verminderde druk: Verkrijgen van vacuum, filtreertoestel, opvangkolven, opstelling, uitvoering, afzuigen van kleine hoeveelheden, afzuigen van grote hoeveelheden. D. Filtratie bij verhoogde druk. E. Centrifugeren. Literatuur. Hieruit blijkt, dat de stof grondig behandeld is. Toch heeft o.i. de schrijver hier en daar te veel willen geven, zo zouden de korte theoretische beschouwingen geheel kunnen wegvallen, daar deze door hun beknoptheid nutteloos zijn. Gasanalyse, colorimeter, polarimeter, viscosimeter horen elders thuis, zo niet, dan zoekt men tevergeefs naar refractometers, Ph-meters e.m. Bij „wegingen” hadden de correcties voor de opwaartse druk dienen vermeld te worden. Bij de pyknometers waren ook de meer gebruikelijke types op hun plaats geweest.

Toch behoort dit goed uitgevoerde en goedkope boek op elk laboratorium een plaats te vinden en zal iedere chemicus, zowel de beginner als de gevorderde, er veel nut van hebben.

F. J. Kaiser.

* * *

664(076)

Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker von Prof. Dr. A. Beythien, früher Direktor des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden; 3., verbesserte und ergänzte Auflage. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1942, XXIV + 624 pp., 15 x 23 cm, 15 Abb., zahlreiche Tabellen. Auslandspreis RM. 28.50, geb. 30.—.

Dit boek, waarvan in 1939 de tweede druk verscheen, is een gecomprimeerde uitgave van het chemische deel van het „Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung”, dat door Beythien in samenwerking met Hartwich en Klimmer is samengesteld. De gebruikelijke methodes op het gebied van het voedingsmiddelenonderzoek zijn beknopt en duidelijk beschreven, terwijl in ruime mate naar oorspronkelijke literatuur wordt verwezen. Ieder die zich bezig houdt met het onderzoek van levensmiddelen zal goed doen zich dit voortreffelijke werk aan te schaffen.

J. D. Jansen.

CHEMISCHE KRINGEN.

Gooische Chemische Kring. Op 18 Februari j.l. hield Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade een voordracht, getiteld: „Grepes uit de chemie der vetten”.

Allereerst werd gewezen op het merkwaardige feit, dat de in de natuur voorkomende vetten en oliën overwegend uit gemengde triglyceriden bestaan; ruwweg gezegd, worden enkelvoudige triglyceriden niet gevormd, zolang nog andere mogelijkheden van binding der beschikbare vetzuren aanwezig zijn. Het ontraadselen van de glyceride-structuur dezer vetten en oliën is één der nog resterende problemen van groote allure van de vetheemie.

Voor de bepaling van de constitutie van een uit een natuurproduct geïsoleerd triglyceride is in het algemeen vergelijking met langs synthetischen weg gewonnen preparaten van onduidelijk constitutie noodzakelijk. Vandaar werden vervolgens de voor de synthese der verschillende types van triglyceriden beschikbare methodes besproken, hetgeen op zijn beurt weer de behandeling van de methodes voor de bereiding van de verschillende types van mono- en diglyceriden vereischte. De moeilijkheid bij deze syntheses is, de in het glycerolmolecule in te voeren acylgroepen op de gewenste plaatsen te krijgen. Hier toe worden die hydroxylgroepen welke bij een gegeven fase der synthese niet geacyleerd moeten worden, tijdelijk beschermd: een α -standige hydroxylgroep door vervanging door een jodiumaatom of door een aminogroep, resp. door veraethering met tritylchloride en een α - en β -standige hydroxylgroep door deze met aceton of benzaldehyd in een cyclisch acetaal over te

voeren. Vooral de tritylmethode werd uitvoerig besproken. Met haar hulp zijn bijv. de drie butyryl-palmityl-stearyl-glycerolen en de drie oleyl-palmityl-stearyl-glycerolen in zuiveren toestand voor de eerste maal bereid kunnen worden. Belangrijk daarbij is, dat de tritylgroep zich niet alleen met halogeenwaterstofzuur, maar ook met waterstof in tegenwoordigheid van palladiumkool, dus in neutraal milieu, vlot laat afsplitsen. Dank zij de laatste eigenschap konden voor de eerste maal zuivere een- en tweezurige $\alpha\beta$ -diglyceriden bereid worden.

Zeer bezwaarlijk is de neiging van acylgroepen, vooral vetzurresten, om onder invloed van mineraalzuur en ook van alkali van de β -plaats naar een onbezette α -plaats te verhuizen: β -monoglyceriden, resp. $\alpha\beta$ -diglyceriden gaan onder deze omstandigheden vlot in α -monoglyceriden, resp. $\alpha\gamma$ -diglyceriden over. Vooral dit verschijnsel maakt de synthese der glyceriden zoo moeilijk.

Tenslotte werd nog de bereiding van optisch-actieve glyceriden besproken. Hiermede samenhangend kwam de merkwaardige vraag naar de activiteit van natuurlijke vetten en oliën ter sprake. Het is namelijk curieus, dat glyceriden met vetzuren als zuurcomponenten uiterst geringe optische rotaties vertoonen, die aan de waarneming op normale wijze ontsnappen. Zoo kon bij optisch-actief α -monostearine de optische activiteit slechts merkbaar worden gemaakt, door deze stof in thionylchloride op te lossen. De vraag of de natuurlijke vetten en oliën al of niet mengsels van optisch-actieve glyceriden zijn, is dan ook nog altijd open.

Op Donderdag 25 Maart j.l. sprak Dr. Ir. A. Slooff (Hilversum) over: „Over het reactiemechanisme bij de bepaling van stikstof in organische verbindingen door hydreering volgens ter Meulen”.

Spreeker begon met een uiteenzetting te geven over de praktische uitvoering van deze bepaling.

Een berekening met behulp van de evenwichtsconstante van de ammoniakdissociatie toonde aan, dat bij de gegeven omstandigheden, nl. 1 atm, 300—400° C en een groote overmaat waterstof, maximaal 50 % van de stikstof in ammoniakgas kan worden omgezet. Dit resultaat leidde tot de volgende overwegingen betreffende het reactiemechanisme.

1. de vorming van ammoniakgas uit de stikstofhoudende organische verbinding kan niet via moleculaire stikstof verlopen. Dit houdt tevens in, dat bij het ontstaan van moleculaire stikstof in de reactiebuis, de bepaling noodgedwongen onjuiste resultaten zal opleveren. Moleculaire stikstof kan ontstaan bij een onoordeelkundige en te snelle verhitting van de organische stof.
2. Wanneer de vorming van ammoniak niet via moleculaire stikstof kan verlopen zou men veronderstellen, dat de waterstof in reactie treedt met de stikstof in gebonden toestand. Te verwachten was dan, dat waterstofhoudende N-groepen gemakkelijker ammoniak zouden leveren dan zuurstofhoudende N-groepen. Tegen deze veronderstelling strijden evenwel de gegevens die bij de kwalitatieve analyse van organische verbindingen door hydreering zijn verkregen (zie Rec. trav. chim. 59, 1117 (1940)). Uit die gegevens bleek, dat de wijze van stikstofbinding niet tot uiting komt in de hoeveelheid ammoniak, die bij een dergelijke analyse wordt gevormd.
3. Naar sprekers meening wordt naar alle waarschijnlijkheid de ammoniak gevormd door een reactie tusschen waterstof en atomaire stikstof, welke laatste bij de verwarming en daaropvolgende ontleding van de organische stof vrijkomt. Bij regelmatige vergassing blijft dan de concentratie van de stikstofatomen voldoende laag om direct met waterstof in reactie te treden en vinden deze atomen geen gelegenheid om stikstofmoleculen te vormen. Te snelle vergassing van de organische stof zal de concentratie van de stikstofatomen zoodanig kunnen vergroten, dat ook stikstofmoleculen worden gevormd, met het onvermijdelijke verlies aan stikstof. Een beschouwing over de grootte van de evenwichtsconstante van de reactie tusschen waterstof en atomaire stikstof leidde tot de conclusie, dat de omzetting van stikstof in ammoniak in dit geval wel quantitatief kan verlopen.
4. De katalysator die bij deze bepaling wordt gebruikt, gedraagt zich negatief ten opzichte van het ammoniak dissociatie-evenwicht.

Hiermede kwam spreker aan het einde van zijn voordracht, waarbij hij wees op het vernuftige en belangrijke werk, dat door wijlen Prof. Dr. H. ter Meulen met de hydreeringsmethode is geleverd.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de scheikunde op proefschrift „De vulcanisatie van rubber met phenol-formaldehyde-derivaten”, de heer S. van der Meer, geboren in Den Helder.

CORRESPONDENTIE.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

De Februari-afllevering bevat de volgende verhandelingen (pp. 97—176):

W. Froentjes, Über die anomale Rotationsdispersion der *l*-Pyrrolidon-5-carbonsäure-2 und ihres Äthylesters.

I. J. Rinkes, Untersuchungen über Pyrrolidinderivate. 8. Mitteilung.

C. J. F. Böttcher, Eine neue Methode zur Berechnung von Dipolmomenten.

M. C. de Witte, The determination of tungsten as BaWO₄.

J. C. Roggen, Determination of nicotinic acid etc. in human urine and stool II.

J. W. Zwartsenberg, The dipole moment of the cyanogen halides. II. The dipole moment of cyanogen bromide.

F. de Boer, Selenium as a high polymeric substance.

H. J. Backer et J. de Jonge, Dérivés de la sulfanilamide renfermant l'anneau 1,2,4-triazol.

H. J. Backer et J. de Jonge, 2-Amino-4-méthylthiazol-sulfamide-5 et quelques dérivés.

M. van Driel and C. H. MacGillavry, The crystal structure of phosphorus pentabromide.

A. Claassen and J. Visser, Zur analytischen Chemie des Zirkons. III. Die Bestimmung des Zirkons mit Arsensäure.

Leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging betalen f 6.— (buitengewone leden f 4.—) voor een geheel jaargang van het *Recueil*. (De gewone abonnementsprijs is voor Nederland f 15.—, voor het buitenland f 16.50).

Vereeniging van Leeraren in Natuur- en Scheikunde.

(Velines).

Algemeene Vergadering te houden op Dinsdag 27 April 1943 in Hotel „Krasnapolsky” te Amsterdam. Aanvang 11.15 precies.

1. Opening.
2. Ingekomen stukken.
3. Reeks korte voordrachten over: Coördinatie natuurkunde-scheikunde-biologie in de praktijk van het onderwijs.
 - I. Inleidend woord door Dr. A. Houdijk.
 - II. Het oog en het zien van natuurkundig en biologisch standpunt, in te leiden door Dr. A. Houdijk en Dr. F. J. M. Offerijns.

Gemeenschappelijke maaltijd in Hotel „Krasnapolsky” (soep en stampot, prijs f 1.75). Deelnemers aan dezen maaltijd moeten zich vóór 24 April opgeven bij Dr. A. Houdijk, Amsteldijk 11, Amsterdam-Z. (De maaltijd is boneloos; opdat ruim geserveerd zal kunnen worden, is het echter dringend gewenscht, dat zooveel mogelijk deelnemers een aardappelbon afstaan; deze gelieve men bij de aanmelding aan Dr. Houdijk te zenden).

13.15 uur: III. *Het gedrag van gassen, bij het onderwijs in de scheikunde en de natuurkunde*, in te leiden door den heer A. J. G. Kaptein en een nader op te geven physicus.

IV. *Eenige contactpunten tusschen biologie en chemie bij ons onderwijs*, in te leiden door Dr. H. J. Flipse en Dr. A. L. W. de Gee.

V. *Samenvatting* door Dr. A. Houdijk.

Schorsing van de Algemeene Vergadering voor het houden van de huishoudelijke sectievergaderingen (gelijktijdig).

Natuurkunde:

Scheikunde:

- | | | | |
|--|-----------------|---|--------------|
| 1. Opening. | 2. Jaarverslag. | 1. Opening. | 2. Notulen. |
| 3. Verkiezing van een voorzitter (tevens lid Algemeen Bestuur) wegens aftreden van Dr. J. T. Groosmuller, die zich niet herkiesbaar stelt. | | 3. Verkiezing van een bestuurslid wegens periodiek aftreden van Dr. S. C. Bokhorst (herkiesbaar). | |
| 4. Rondvraag. | 5. Sluiting. | 4. Rondvraag. | 5. Sluiting. |

15.15 uur: Voortzetting Algemeene Vergadering (huishoudelijk gedeelte).

4. Notulen van de vorige Alg. Verg. (Faraday 13, blz. 21 en 56).
5. Jaarverslag van den secretaris.
6. Rekening van den penningmeester. Benoeming van een commissie voor het nazien van de rekening en de décharge.
7. Vaststelling van de contributie voor het verenigingsjaar 1943/44.
8. Verkiezing van een redacteur-secretaris wegens periodiek aftreden van den heer H. B. J. Vlas (herkiesbaar).
9. Verkiezing van een lid van de commissie voor de circulatie van tijdschr. en de bibl. wegens periodiek aftreden van Ir. G. C. J. J. de Vries (herkiesbaar).
10. De amanuensisopleiding.
11. Mededeelingen van het Algemeen Bestuur.
12. Rondvraag.
13. Sluiting.

VRAAG EN AANBOD.

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluite.

Ter overneming gevraagd:

- Analytische balans.
Refractometer.
Laboratorium-autoclaaf, 1—5 l, m. roerwerk, thermometerbus e.d. tot 20 at.
v. Royen & de Vooys, Leerb. d. mech. tech. II, 2 (textiel, spinnerij, weverij).
Jaffe, Smeltkroezen.
E. Arnold & J. L. la Cour, Die Transformation und Condensationen II.
Reinisch, Petrografisches Praktikum.
F. Strunz, Astrologie, Alchemie, Mystik, 1928.
Caven & Granston, Symbols and formulae in chemistry, 1928.
Jaeger, De ontdekkingsgeschiedenis der chem. elementen.
F. Lüdy, Alchem. und chem. Zeichen, 1928.
M. E. Weeks, The discovery of the elements, 1934.
Kassel, Kinetics of homogenous gasreactions.
Pauling & Wilson, Introduction to quant. mechanics.

Ter overneming aangeboden:

- Holleman—Büchner, Leerb. d. anorg. chemie, 9e dr., 1928.
F. Schuh en J. C. N. Graafland, Vraagst. over theor. mechanica. I.
F. Schuh, Leerb. d. theor. rekenkunde. I.
M. Schlick, Raum u. Zeit in der gegenw. Physik, 4e dr., 1922.
I. R. Schmidt, Begins. d. diff. en integraalrekening, 1822.
d'Alembert, de Condorcet et Bossut, Nouv. expér. s.l. résist. de fluides, 1777.
Chwolson, Die Physik 1914—1926 (1927).
Chwolson, Lehrb. d. Physik I 1902; IV, 1 1908; III 1905; II 22e dr., 1922.
Cremona, Elem. d. projekt. Geom. 1882.
Chem. Weekblad 1937, 1938, in afl.
Holleman-Wibaut, Leerboek d. org. chemie, 12e dr., 1932.
Desiderius Papp, De wonderwereld der sterren en haar raadselen.
Gattermann, Einfache Versuche 23. Aufl.
S. C. Bokhorst, Leerb. d. scheikunde I, IIA, IIB, III.
Chem. Weekblad, 1937 t/m 1942.
K. Bernhauer, Einf. in die org. Laboratoriumstechnik, Berlin 1934.
F. W. Aston, Isotope, Berlin 1923.
L. S. Ornstein, Toepass. d. statist. mech. van Gibbs op molec. theor. vraagstukken (diss. 1908).
D. Vorländer, Chem. Kristallogr. d. Flüssigk., Leipzig 1924.
R. Schenck, Kristall. Flüssigk. und flüssige Kristalle, Leipzig 1905.
R. Brauns, Flüss. Kristalle und Lebewesen, Stuttgart 1931.
K. G. Zimmer, Strahlungen, Leipzig 1937.
Mestezat, Techniques courantes de Chimie clinique, Paris 1930.
E. et Ph. Barrat, Précis d'analyse biologique, Paris 1931.
L. de Kromme en J. R. de Bruïne Groeneveldt, Vroegtijdige diagnostiek van het carcinoom, Leiden 1939.