

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Agent voor Ned. Indië: H. VAN INGEN, Soerabaia.

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens
de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.*

N^o. 53. Amsterdam, 1 October 1904. 1^e Jaargang.

INHOUD: Dr. W. P. JORISSEN, Autoxydatie en zuurstofactieveering. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Verbetering Adreslijst Chem. Jaarboekje. — Personalialia, enz. — Boekaankondiging. — Ingekomen boeken, separatafdrukken, enz.

Autoxydatie en zuurstofactieveering

DOOR

W. P. JORISSEN.

§ 1. Onlangs verscheen een werk van C. ENGLER en J. WEISSBERG, getiteld „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation” ¹⁾. Zooals de schrijvers mededeelen, was hun doel de autoxydatieverschijnselen aan eene kritische behandeling te onderwerpen, daarbij ENGLER's hypothese van de „Anlagerung molekularen Sauerstoffs” als uitgangspunt gebruikende.

Vooral ook wenschten zij de waarnemingen te rangschikken en een overzicht te geven van de elkaar vaak tegensprekende meeningen, opdat ook latere onderzoekers in deze richting hun weg beter zouden kunnen vinden. Zij deelen de stof als volgt in: geschiedkundig overzicht; algemeene beschouwingen over de verschijnselen der autoxydatie en systematiek daarvan; rechtstreeksche autoxydatie; indirecte autoxydatie; autokatalyse; beïnvloeding der autoxydatie; rol der zuurstof in het levend organisme.

Hoe verdienstelijk ook het boek is, de beschouwing uit het oogpunt van ENGLER's hypothese geeft aan de behandeling iets subjectiefs.

Het doel van het hier volgende is dan ook in beknopten vorm een overzicht te geven, waarbij de feiten op den voorgrond wor-

¹⁾ Braunschweig, F. VIEWEG und SOHN, 1904, 197 blz., 6 Mk.

den gebracht en de hypothesen eerst in de tweede plaats aan de orde komen en wel alleen met het oog op de toetsing aan de waarnemingen.

Een deel van het door ENGLER en WEISSBERG behandelde zal achterwege blijven, o. a. het grootste deel van het geschiedkundig overzicht, van de autokatalyse, van de beïnvloeding der autoxydatie en van de rol der zuurstof in het organisme.

Daarentegen zal van het wel vermeldte de literatuur vollediger aangegeven worden dan dit bij genoemde schrijvers het geval is en zullen verschillende verschijnselen, die door hen niet besproken worden, hier wel behandeld worden.

Allereerst is het dan hier de bedoeling de vraag te beantwoorden: Wat is experimenteel op het gebied der autoxydatie en zuurstofactieveering gevonden, zoowel kwalitatief als quantitatief? Hierbij zullen zoowel de hoeveelheden der gevormde producten als de reactiesnelheden ter sprake komen.

In de tweede plaats zullen behandeld worden de verdere verschijnselen, die al of niet merkbaar in verband staan met de zuurstofactieveering (n.l. lichtverschijnsels, condensatie van waterdamp, geleidbaarheid der lucht, werking op de fotografische plaat, drukgrens, katalyse). Ten slotte volgt dan eene korte bespreking der hypothesen.

§ 2. *Kwalitatieve waarnemingen.* Bij verbranding van waterstof is door M. TRAUBE¹⁾ de vorming van waterstofperoxyde gevonden. SCHÖNBEIN, BÖTTGER, PINCUS, STRUVE, Löw e. a.²⁾ namen waar, dat bij verbranding van waterstof eene stof ontstaat, die joodkaliumstijfsel blauw kleurt, waaruit zij tot de vorming van ozon besluiten, terwijl ENGLER³⁾ vermeldt, dat bij verbranding van waterstof in zuivere zuurstof duidelijke ozonreuk optreedt. SCHÖNBEIN, ZÖLLER en GRETE⁴⁾ vonden bij verbranding van waterstof (en waterstofhoudende stoffen) in lucht, dat ammoniumnitriet ontstaat.

Met waterstof, opgelost⁵⁾ in palladium, zoogenaamde palladiumwaterstof, is o. a. het volgende waargenomen.

In aanraking met zuurstof doet zij joodkaliumstijfseloplossing

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **18**, 1894 (1885); zie ook ENGLER, *ibid.* **33**, 1109 (1900).

²⁾ Zie de literatuur in ENGLER, Historisch-kritische Studien über das Ozon, Halle 1879, 80.

³⁾ *ibid.*, blz. 31. ⁴⁾ *ibid.*, blz. 31.

⁵⁾ HOITSEMA, Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 1 (1895).

blauw worden, indigocarmijnoplossing onder geelkleuring zich oxydeeren, benzol overgaan in phenol, ammonia in salpeterig-zuur.¹⁾ Kooloxyde wordt, in aanraking met zuurstof, water en palladiumwaterstof, geoxydeerd tot kooldioxyde²⁾, terwijl tevens waterstofperoxyde gevormd wordt³⁾. In aanraking met water en zuurstof doet zij waterstofperoxyde ontstaan.⁴⁾

Phosphor. Bij oxydatie in lucht, in tegenwoordigheid van water, ontstaan phosphorigzuur, phosphorzuur en onderphosphorzuur ($H_4P_2O_6$)⁵⁾. Volgens de proeven van PELLETIER en van DULONG⁶⁾ wordt bij deze langzame oxydatie per atoom phosphor respectievelijk 2,19 en 2,11 atoom zuurstof opgenomen. Bij schudden van phosphor met lucht en water in een kolf, die van tijd tot tijd in water van 50° gelegd werd, bleek mij, dat per atoom phosphor 2,23 atoom zuurstof opgenomen werd⁷⁾.

BESSON⁸⁾ verkreeg, bij het voeren van een gedroogden luchtstroom door eene oplossing van phosphor in tetrachloorkoolstof, eene geelwitte brei, waaruit hij P_2O isoleerde.

Bij de langzame oxydatie van phosphor ontstaan verder ozon⁹⁾, waterstofperoxyde, ammoniumnitriet en ammoniumnitraat volgens de waarnemingen van SCHÖNBEIN, LEEDS¹⁰⁾, BERTHELOT¹¹⁾, RUSSELL¹²⁾ en anderen. Dat in tegenwoordigheid van zich oxydeerenden phosphor indigosulfozuur geoxydeerd wordt, werd door SCHÖNBEIN¹³⁾ opgemerkt. LEEDS¹⁴⁾ en BAUMANN¹⁵⁾ toonden aan, dat kooloxyde in aanraking met phosphor en vochtige lucht geoxydeerd wordt tot kooldioxyde.

Zwavel. Bij langzame oxydatie in vochtigen toestand ontstaat

¹⁾ HOPPE-SEYLER, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **12**, 1551 (1897), **16** (1883).

²⁾ BAUMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. **5**, 244; Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 2150; TRAUBE, ibid. **16**, 123 (1883).

³⁾ TRAUBE, ibid. **16**, 123 (1883).

⁴⁾ HOPPE-SEYLER, Z. f. physiol. Chem. **2**, 75; BAUMANN, ibid. **2**, 248; LEEDS, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **14**, 976 (1881); TRAUBE, ibid. **15**, 2428 (1882); BACH, Monit. scientif. 1897, 490.

⁵⁾ SALZER, Lieb. Ann. **187**, 322 (1877).

⁶⁾ Geciteerd door VAN 'T HOFF, Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 413 (1895).

⁷⁾ Dissertatie 1896, blz. 3, noot 4. Daar is dit getal afgerond tot 2,2.

⁸⁾ Compt. rend. 18 Dec. 1897.

⁹⁾ SCHÖNBEIN, Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege, Basel, 1844.

¹⁰⁾ Chem. News **40**, 70 (1879); Lieb. Ann. **198**, 30 (1879).

¹¹⁾ Compt. rend. **84**, 61 (1877).

¹²⁾ Journ. Chem. Soc. **84**, 1263 (1903).

¹³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **53**, 503 (1851); **55**, 11.

¹⁴⁾ Chem. News **48**, 25 (1883).

¹⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 2146; **17**, 283 (1884).

volgens POLLACCI ¹⁾ zwavelzuur, terwijl in droge zuurstof volgens MOISSAN ²⁾ zwaveldioxyde ontstaat. HEUMANN ³⁾ nam bij 200° een ozonachtigen reuk waar.

Wat de zuurstofactieveering bij de oxydatie van metalen betreft, zij o. a. gewezen op het volgende:

M. TRAUBE ⁴⁾ toonde de vorming van calciumperoxyde aan bij het schudden van *zink* en van *cadmium* opgelost in kwik, met kalkmelk, waaraan een weinig kaliumhydroxyde was toegevoegd, en lucht.

Volgens KAPPEL ⁵⁾ nitrificeert zink ook ammonia, hetgeen TRAUBE ⁶⁾ ontkent.

Bij de oxydatie van *ijzer* is de vorming van nitriet aangetoond door ILOSVAY ⁷⁾, terwijl volgens TRAUBE ⁸⁾ bij het roesten van dit metaal waterstofperoxyde wordt gevormd. Zooals MILLON ⁹⁾ mededeelt, zou ijzer ammonia nitrificeeren, terwijl volgens SCHÖNBEIN ¹⁰⁾ ook *nikkel* dit doet.

Bij het schudden van *lood*, opgelost in kwik, met verdund zwavelzuur en lucht of zuurstof, vormt zich, zooals SCHÖNBEIN ¹¹⁾ waarnam, naast loodsulfaat waterstofperoxyde.

Volgens ESCHBAUM ¹²⁾ zou gedestilleerd water uit een *koperen* ketel eene stof bevatten, die uit joodkalium jodium vrijmaakt; TRAUBE ¹³⁾ daarentegen constateerde bij oxydatie van koper in tegenwoordigheid van water geen waterstofperoxyde, wel, indien verdund zwavelzuur aanwezig was, zooals SCHÖNBEIN ¹⁴⁾ reeds gevonden had. Naar KAPPEL ¹⁵⁾ mededeelt, zouden bij blootstel-

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **8**, 1198 (1875).

²⁾ Compt. rend. **137**, 547 (1903).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 139 (1883).

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **26**, 1471 (1893).

⁵⁾ Arch. d. Pharm. (3) **26**, 572.

⁶⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 130 (1883). Volgens hem zou alleen koper in staat zijn ammonia te nitrificeeren.

⁷⁾ Bull. soc. chim. (3) **2**, 741 (1889). Door NORMAN SMITH en RUSSELL, Journ. Chem. Soc. **84**, 1278 (1903) is vorming van ammonia bij de oxydatie van ijzer en zink in lucht waargenomen.

⁸⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **18**, 1884 (1885).

⁹⁾ Journ. pharm. chim. (3) **38**, 325 (1860).

¹⁰⁾ Verh. Naturf. Gesellsch. Basel **1**, 482 (1857).

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. **93**, 25 (1864).

¹²⁾ Pharm. Ztg. **42**, 77 (1897).

¹³⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **18**, 1887 (1885).

¹⁴⁾ Pogg. Ann. **112**, 299 (1861).

¹⁵⁾ Arch. d. pharm. (3) **20**, 574.

ling van koper aan natrium- of kaliumhydroxydeoplossing en lucht ozon en waterstofperoxyde ontstaan.

SCHÖNBEIN¹⁾ vermeldt dat koper in fijn verdeelden toestand „in einem noch höhern Grade (dan platinazwam) das Vermögen besitze, schon bei gewöhnlicher Temperatur O zur Oxidation des Ammoniakes anzuregen.“

Na uit de gevormde blauwe vloeistof het koper met behulp van kaliumhydroxyde verwijderd te hebben, verkreeg hij bij indamping eene stof, waaruit door sterk zwavelzuur stikstofoxyde en stikstofperoxyde ontweken²⁾. Terwijl hij door de vermelding, dat ook koperoxyde ammonia nitrificeert, het proces niet gebonden beschouwt aan de oxydatie van koper (zooals ook TRAUBE's³⁾ opvatting is), is volgens TUTTLE⁴⁾ de oxydatie van de ammonia te wijten aan die van het koper.

Wat de andere metalen betreft, kan nog gewezen worden op het *kwik*, dat volgens SCHÖNBEIN⁵⁾ bij het schudden met lucht en water zuurstof activeert en ten slotte op het *goud*. BODLÄNDER⁶⁾ schudde goudblad met cyaankaliumoplossing, kalkwater en lucht. Naast goudkaliumcyanide bleek calciumperoxyde gevormd te worden. Voegde hij in plaats van kalkwater indigooplossing toe, dan werd deze geoxydeerd.

Volgens TUTTLE⁷⁾ wordt bij oxydatie van eene kleurloze oplossing van *koperoxydule*-ammoniak salpeterigzuur gevormd, terwijl SCHÖNBEIN⁸⁾ vermeldt, dat koperoxydule niet in ammoniak oplost bij afwezigheid van zuurstof, wel in tegenwoordigheid daarvan: „Während der Umwandlung des Kupferoxidules in Oxid“, zegt hij, „wird auch ein Theil des Ammoniakes zu Wasser und salpetricher Säure oxidirt.“

Terwijl eene oplossing van natriumarseniet, bij aanwezigheid van overmaat van natriumhydrocarbonaat, niet geoxydeerd wordt aan de lucht, geschiedt dit volgens MOHR's⁹⁾ waarneming wel, indien *natriumsulfiet* tegenwoordig is,

¹⁾ Verh. Naturf. Gesellsch. Basel **1**, 482 (1857); **3**, 195 (1863).

²⁾ Pogg. Ann. **100**, 295 (1857), Journ. f. prakt. Chem. **70**, 181 (1857); zie ook: PÉLIGOR, Compt. rend. **47**, 1038 (1858).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **22**, 1506 (1889).

⁴⁾ Jahresbericht 1856, 312.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. **54**, 55 (1851).

⁶⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1 Oct. 1898.

⁷⁾ Jahresbericht 1856, 312. ⁸⁾ Verh. Naturf. Gesellsch. Basel **3**, 195 (1863).

⁹⁾ Lehrb. d. chem. anal. Titriermethode 1855, 291.

WICKE¹⁾ vond, dat alkalihoudend nikkeloxydule, in aanraking met zich oxydeerend natriumsulfiet, geoxydeerd wordt tot nikkesesquioxyde.

Ook kan voor de oxydatie van indol tot indigo gebruik gemaakt worden van de zuurstofactieveering door zich oxydeerend natriumsulfiet²⁾.

Dat bij de oxydatie van eene watervrije *kobalto-cyaankaliumoplossing* aan de lucht waterstofperoxyde ontstaat, toonden MANCHOT en HERZOG³⁾ aan, terwijl de oxydatie van arseniet in sterk alkalische oplossing tot arseniaat, in tegenwoordigheid van zich oxydeerende *ferro*-verbindingen, door MANCHOT⁴⁾ werd bestudeerd. Eveneens nam deze waar, dat, wanneer *chromo-acetaat* zich aan de lucht oxydeert bij aanwezigheid van alcohol, er aldehyde gevormd wordt.⁵⁾

Bij de oxydatie van *ceroverbindingen* wordt, zooals JOB⁶⁾ waarnam, eveneens zuurstof geactieveerd, blijkens het gelijktijdig plaatsvinden van de oxydatie eener arsenietoplossing en eveneens van glucose.

Dat eene zwak-zoutzure oplossing van *cupro-chloride* bij schudding met lucht aanleiding geeft tot de vorming van waterstofperoxyde, werd aangetoond door TRAUBE⁷⁾.

Ook bij de oxydatie aan de lucht van zeer vele organische stoffen is zuurstofactieveering opgemerkt.

Uit GROTOWSKY's⁸⁾ waarnemingen blijkt dat bij de langzame oxydatie van *petroleum* waterstofperoxyde ontstaat, hetgeen hij voor ozon hield. KAPPERS⁹⁾ en FUDAKOWSKY¹⁰⁾ vonden dit bevestigd, ook bij *petroleumaether*.

Dat *triaethylphosphine* bij zijne oxydatie ozon vormt, vermeldt KÉKULÉ¹¹⁾; VAN 'T HOFF¹²⁾ vond, dat het indigo-sulfozuur oxy-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1865, 89, 305; zie ook HABER en BRAN, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 84 (1900).

²⁾ D. R. P. 130629 (geciteerd door ENGLER en WEISSBERG).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33**, 1742 (1900); Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 397

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 404, 420.

⁵⁾ ibid. **27**, 431.

⁶⁾ Compt. rend. **134**, 1052 (1902); **136**, 45 (1903).

⁷⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **15**, 671 (1882).

⁸⁾ Pharm. Journ. and Trans. 1871, 226.

⁹⁾ Onderzoekingen over oxydatie, dissertatie, Groningen 1872, 68.

¹⁰⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **6**, 106 (1873).

¹¹⁾ Lehrb. d. organ. Chem. 1867, 469.

¹²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 416 (1895).

deert, terwijl door mij ¹⁾ werd waargenomen, dat het in de lucht kurk bleekt en uit joodkalium jodium doet vrijworden, hetwelk met een ander deel van het phosphine eene kleurlooze verbinding vormt ($C_2H_5)_3PJ_2$). Het hierbij gevormde kaliumhydroxyde is gemakkelijk aan te toonen.

De indigoontkleuring door *triaethylstibine* nam SCHÖNBEIN ²⁾ reeds waar.

Dat *acetaldehyde*, *valeraldehyde* en *benzaldehyde* bij hunne oxydatie joodkaliumstijfsel blauw kunnen kleuren en indigosulfozuur oxydeeren, werd eveneens door SCHÖNBEIN ³⁾ gevonden.

Zelf vond ik ⁴⁾, dat *propionaldehyde* en *benzaldehyde* bij hunne oxydatie ferrocyaankalium doen overgaan in ferricyaankalium, hetgeen met zilvernitraat nader kon onderzocht worden.

Peroxydevorming bij de oxydatie van *benzaldehyde* konden HABER en BRAN ⁵⁾ met de titaanzuurreactie aantoonen, terwijl BACH ⁶⁾ hetzelfde waarnam bij *formaldehyde* en *acetaldehyde*, ook met twee andere peroxydereagentia ⁷⁾.

Dat bij de oxydatie van *oxaalzuur*-oplossingen waterstofperoxyde ontstaat, toonde RICHARDSON ⁸⁾ aan, terwijl door mij ⁹⁾ werd gevonden, dat alcohol, in eene zich oxydeerende oxaalzuuroplossing, overgaat in *aldehyde*. Peroxydevorming bij *azijnzuur* en *wijnsteenzuur* vond BACH ¹⁰⁾.

Bij hare oxydatie doet *terpentijnolie* indigosulfozuur overgaan in isatinesulfozuur, *arsenieten* in *arseniaten*, terwijl uit joodkalium jodium in vrijheid gesteld wordt. Schudt men haar met water, dan wordt daarin waterstofperoxyde aangetroffen. Deze en andere waarnemingen geschieden door SCHÖNBEIN ¹¹⁾, SCHÄR ¹²⁾ ENGLER en WEISSBERG ¹³⁾ en anderen ¹⁴⁾.

¹⁾ *ibid.* **22**, 41, (1897).

²⁾ *Journ. f. prakt. Chem.* **56**, 354 (1852); **74**, 334 (1858).

³⁾ *ibid.* **74**, 328 (1858), **84**, 406 (1861), **105**, 226 (1868).

⁴⁾ *Dissertatie*, Amsterdam 1896, 41, 51.

⁵⁾ *Zeitschr. f. phys. Chem.* **35**, 89 (1900).

⁶⁾ *Monit. scientif.*, Juillet 1897.

⁷⁾ *Hypovanadinesulfaat* en *kaliumbichromaat-aniline-oxaalzuur*.

⁸⁾ *Journ. Chem. Soc.* **65**, 450 (1894).

⁹⁾ *Maandbl. v. Natuurwetensch.* 1898, n°. 7; *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1899, n°. 22; *Arch. néerl.* (2) **2** (1899).

¹⁰⁾ *l. c.* ¹¹⁾ *Verhand. Naturf. Ges. Basel I*, 501.

¹²⁾ *Ber. deutsch. chem. Gesellsch.* **6**, 406 (1873).

¹³⁾ *ibid.* **31**, 3047 (1896).

¹⁴⁾ Zie ENGLER, *Hist. krist. Stud. über das Ozon*, 1879, 29.

Ook zij vermeld, dat SCHÖNBEIN¹⁾ bij de oxydatie van *indigo-wit* waterstofperoxyde aantrof, hetgeen ook HERZOG²⁾ vond, die bovendien bij tegenwoordigheid van kalium-, natrium- of bariumhydroxyde de peroxyden van deze metalen zag gevormd worden.

MANCHOT³⁾ vond deze peroxyden ook bij oxydatie van oxanthranol, dihydrophenanthreenchinon, hydrochrysochinon, hydrazotriazol, hydrazomethyltriazol, retenhydrochinon en chrysarobin in alkalische oplossing.

BAMBERGER⁴⁾ toonde waterstofperoxyde aan bij de oxydatie van arylhydroxylaminen (bijv. phenylhydroxylamine en p-tolylhydroxylamine), HERZOG⁵⁾ bij die van hydrazobenzol, BILTZ⁶⁾ kaliumperoxyde bij de oxydatie van dibroom-p-oxybenzaldehyd-phenylhydrazon in tegenwoordigheid van kali.

Ten slotte zij vermeld, dat SCHÖNBEIN peroxydevorming waarnam bij de oxydatie o.a. van pyrogallol, looizuur en galluszuur in alkalische oplossing⁷⁾ en bij die van aether, alcohol, citroenolie, lijnolie, enz.⁸⁾, KAPPERS⁹⁾ bij die van amyleen en amylalcohol, BELLUCI¹⁰⁾ bij die van aetherische oliën, BACH bij die van methyl- en isopropylalcohol, aceton, azijnzuuranhydride, dimeethyl- en diaethylamine, phenylhydrazine, formamide, acetamide, phenol, resorcine, pyrocatechine, glucose, chininesulfaat, morphine-acetaat, brucine, strychnine, enz.

§ 3. Quantitatieve onderzoeken,

SCHÖNBEIN¹¹⁾ bepaalde reeds, hoeveel indigosulfozuur geoxydeerd wordt tijdens de oxydatie van eene bepaalde hoeveelheid phosphor. Per atoom van den zich oxydeerenden phosphor nam de indigo-oplossing 0,6 tot 0,8 atoom zuurstof op. De wijze echter, waarop de sterkte der indigo-oplossing door hem bepaald werd, was verre van nauwkeurig¹²⁾.

Nauwkeurige proeven, door VAN 'T HOFF¹³⁾ verricht, gaven als

1) Journ. f. prakt. Chem. **81**, 16 (1860).

2) Inauguraldissertation, 1901.

3) Ueber freiwillige Oxydation, Leipzig, 1900.

4) Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33**, 113 (1900).

5) Inauguraldissertation, 1901.

6) Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33**, 2295 (1900).

7) Journ. f. prakt. Chem. **81** (1860).

8) Ber. ü. d. Verh. Naturf. Ges. Basel, **6**, 16. 9) l. c. blz. 62, 65.

10) Sulla virtu ozonogenica degli olii essenziali, Perugia, 1879.

11) Journ. f. prakt. Chem. **53**, 503 (1851); **55**, 41.

12) Zie ook Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 34 noot 8 (1897).

13) Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 413 (1895).

uitkomst, dat per atoom phosphor ten naastenbij $\frac{1}{2}$ atoom zuurstof wordt geactiveerd. Dit werd, evenals bij SCHÖNBEIN's proeven, bepaald door de ontkleuring van eene indigo-oplossing.

Volgens SCHÜTZENBERGER en RISLER¹⁾ houdt de oxydatie van phosphor in luchthoudend water op, zoodra de helft van de opgeloste zuurstof verdwenen is.

Ook betreffende de hoeveelheid waterstofperoxyde, gevormd bij de langzame oxydatie van lood-amalgaam in tegenwoordigheid van verdund zwavelzuur, zijn door SCHÖNBEIN¹⁾ proeven verricht. Als gemiddelde van een groot aantal waarnemingen vond hij, dat bij niet te lang schudden met lucht, tusschen de hoeveelheid zuurstof, door het lood opgenomen, en de hoeveelheid actieve zuurstof, voorhanden in het gevormde waterstofperoxyde, eene verhouding 100:95 bestond³⁾, dus ten naastenbij 1:1.

M. TRAUBE⁴⁾ herhaalde deze proeven op eenigszins andere wijze met zink. Hij schudde het amalgaam n.l. met lucht en kaliumhydroxydehoudende kalkmelk of baryt en bepaalde de hoeveelheid gevormd calcium- of bariumperoxyde door aan te zuren met zwavelzuur en te titreeren met permanganaat. Hij vond voor de bovengenoemde verhouding 1:0,627 tot 1:0,988.

BODLÄNDER⁵⁾, die kleine hoeveelheden goud schudde met cyaankaliumoplossing, lucht en kalkwater of indigo-oplossing, vond in eene proef, waarbij hij de hoeveelheid gevormd calciumperoxyde bepaalde, voor genoemde verhouding 1:0,65 en bij de proeven, waarin de activeering door indigo-oxydatie gemeten werd, verhoudingen van 1:0,49 tot 1:0,72.

Bij het onderzoeken van de zuurstofactieveering bij de langzame oxydatie van triaethylphosphien, welke stof bij aanwezigheid van water slechts 1 atoom zuurstof per molecule opneemt, bleek mij⁶⁾ dat de verhouding tusschen de hoeveelheden door het phosphien opgenomen en geactiveerde zuurstof nauwkeurig 1:1 is. De eerste methode bestond in het bepalen van de hoeveelheid ontkleurde indigo-oplossing, de tweede in het meten

¹⁾ Bull. soc. chim. **20**, 145 (1873).

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. **93**, 25 (1864).

³⁾ Soms 100:98.

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **26**, 1471 (1893).

⁵⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1 Oct. 1896.

⁶⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **29**, 1707 (1896); Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 84 (1897), Arch. néerl. 1897.

van de totale hoeveelheid geabsorbeerde zuurstof in tegenwoordigheid van indigo-oplossing. Dezelfde uitkomst verkreeg ik met *benzaldehyde*¹⁾. *Propionaldehyde*²⁾ gaf mij slechts éénmaal een daarmede overeenstemmend resultaat, bij twee andere proeven werden groote afwijkingen verkregen.

De hoeveelheid zuurstof, opgenomen door een mengsel van *benzaldehyde* en *azijnzuur-anhydride*, bleek mij³⁾ tweemaal zoo groot te zijn als correspondeert met *benzoëzuurvorming*. Op deze reactie zal later teruggekomen worden. Bij eene proef met een mengsel van *propionaldehyde* en *azijnzuuranhydride* bedroeg de hoeveelheid opgenomen zuurstof slechts 1,75 maal die, welke die voor *propionzuurvorming* noodig was⁴⁾.

Bij het onderzoeken van de gelijktijdige oxydatie van *natriumsulfiet* en *natriumarseniet* in alkalische oplossing (overmaat van *bicarbonaat*), bleek mij⁵⁾, dat ook hier beide evenveel zuurstof opnamen, terwijl zonder aanwezigheid van *natriumsulfiet* de *arsenietoplossing* zich niet oxydeerde. HABER⁶⁾, die naar aanleiding van deze proeven de gelijktijdige oxydatie van *natriumsulfiet* en *nikkeloxydule* onderzocht, vond hoogstens 0,68 aequiv. *nikkelsesquioxide* gevormd tijdens de oxydatie van 1 aequiv. *natriumsulfiet*. De afwijking van de verwachte verhouding 1:1 moet toegeschreven worden aan de oxydatie van *natriumsulfiet* door het *sesquioxide*.

Bij een onderzoek, door MANCHOT⁷⁾ verricht, betreffende de vrijwillige oxydatie van eenige *phenolen* (*oxanthranol*, *dihydrophenanthheenchinon*, *hydrochrysochinon*) en *hydrazolichamen* (*hydrazotriazol*, *hydrazomethyltriazol*) in alkalische oplossing, waarbij tevens de hoeveelheden gevormd *alkaliperoxyde* bepaald werden, bleek onder de noodige voorzorgen de verhouding 1:1 te gelden. ENGLER⁸⁾ vond deze eveneens bij de langzame oxydatie van een zuurstofactieveering door *terpentijnolie*, BAMBERGER⁹⁾ bij die van *arylhydroxylaminen* (bijv. *phenylhydroxylamine* en *p-tolylhydroxylamine*). BILTZ¹⁰⁾ bij die van *dibroom-p-oxybenzaldehydphe-*

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 47.

2) ibid. 48; dissertatie 1896, blz. 42—46.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 54. 4) ibid. 59.

5) Maandbl. v. natuurwetensch. 1897, n°. 5; Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 667 (1897).

6) ibid. **35**, 84 (1900).

7) Ueber freiwillige Oxydation, Leipzig 1900.

8) Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33**, 1092 (1900).

9) ibid. **33**, 113. 10) ibid. **33**, 2295.

nylhydrazon, MANCHOT en HERZOG ¹⁾ bij die van indigowit, hydrazobenzol, α -amido- β -naphтол en kobaltocyaankalium, MANCHOT en WILHELMS ²⁾ bij die van chromoverbindingen. Ten slotte zij gewezen op de onderzoekingen verricht met cerocarbonaat, waarbij volgens BAUR's ³⁾ waarnemingen tegen 2 atomen zuurstof, die opgenomen worden door de ceroverbinding, slechts 1 atoom zuurstof wordt geactiveerd, terwijl ENGLER's ⁴⁾ proeven weder tot de verhouding 1:1 voeren ⁵⁾. (Wordt vervolgd).

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

CANDIDAAT-LID:

Dr. M. GRESHOFF, Directeur van het Koloniaal Museum, Groote Houtstraat 140, *Haarlem*. Voorgesteld door Prof. Dr. ERNST COHEN, Utrecht en JAN RUTTEN, den Haag.

JAN RUTTEN, *Secretaris*.
Stationsweg 84, 's-Gravenhage.

Verbetering Adreslijst Chem. Jaarboekje.

J. OLIE Jr., Amsterdam, Huidekoperstraat 19, Assistent Anorg. Chem. Univ. Lab.

Personalia, enz.

Den 14den September is te Gent overleden, in den ouderdom van 47 jaar, de Heer O. DEGRÆVE, leeraar in de chemie aan de Nijverheidsschool, lid der Nederl. Chem. Vereeniging.

De heer J. J. VAN LAAR te Amsterdam is voor dit studiejaar benoemd tot assistent van den hoogleeraar dr. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM bij het onderwijs aan het anorganisch-chemisch laboratorium der universiteit aldaar.

Boekaankondiging.

FISCHER's Taschenbuch für Feuerungstechniker. Anleitung zur Untersuchung und Beurteilung von Brennstoffen und Feuer-

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33**, 1742 (1900); HERZOG, Ueber die Oxydationswirkungen des molekularen Sauerstoffs, dissertatie, 1901; MANCHOT, Lieb. Ann. 1900, Hefte 1 und 2.

²⁾ Lieb. Ann. **325**, 125 (1903).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 251; Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **36**, 3038 (1903).

⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **36**, 2642 (1903); *ibid.* **37**, 49 (1904).

⁵⁾ Over de reacties NH_3 , O_2 , Cu; NH_3 , O_2 , Cu_2O en NH_3 , O_2 , CuO, die door mij quantitatief onderzocht worden, hoop ik spoedig nadere mededeeling te kunnen doen. Voorloopig zij vermeld, dat bij de tweede reactie veel meer zuurstof wordt opgenomen dan het dubbele van de hoeveelheid, die voor de vorming van CuO uit Cu_2O noodig is, bedraagt.

ungsanlagen von dr. FERDINAND FISCHER, Stuttgart 1904, ARNOLD BERGSTRÄSSER's Verlagsbuchhandlung, A. KRÖNER; prijs 3 Mark.

Iedere in de techniek werkzame scheikundige moest in 't bezit zijn van bovenstaand werkje, daar 't niet alleen als raadgever bij 't onderzoek van stoomketelvuren kan dienen, doch buitendien tal van praktische wenken geeft voor de vuren van andere bedrijven als lichtgasfabrieken, glas-, porcelein- en steenovens, kalkovens, sodaovens e. a. Uitvoerig wordt behandeld de vergassing van steenkool en daarbij aansluitende de samenstelling van generator-, meng-, zuig- en watergas.

Bij de onderzoekmethoden worden bij de gasanalyse uitsluitend de door FISCHER ingevoerde apparaten beschreven, terwijl de HEMPEL'sche buret en pipette in 't geheel niet genoemd worden. Verder wordt geen melding gemaakt van nieuwere toestellen voor rookgasonderzoek, die zeer zeker hier op hun plaats geweest zouden zijn.

Overigens is het in handig formaat verschenen boekje zeer aan te bevelen.

B. W.

Ingekomen boeken, separatafdrukken, enz.

- F. H. EYDMAN Jr., Leerboek der Chemische technologie, Amsterdam, S. L. VAN LOOY, 1903, afl. 3—10.
- Handelingen van het Zevende Vlaamsche Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Gent op den 26en en 27en September 1903. Gent en Antwerpen, De Nederlandsche Boekhandel.
- J. GEVAERTS en E. WILDIERS, Serum en Tuberculine-behandeling der knobbelziekte. Overdruk uit de Handelingen van het Achtste Vlaamsche Nat. en Geneesk. Congres.
- A. J. J. VANDEVELDE en C. E. WASSEELS, Bijdrage tot de studie der snelheid van scheikundige werkingen (2e mededeeling.) Overdruk uit de Handelingen van het Achtste Vlaamsche Nat. en Geneesk. Congres.
- A. J. J. VANDEVELDE, Ueber die Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Enzyme.
- A. J. J. VANDEVELDE, H. DE WAELE und E. SUGG. Ueber proteolytische Enzyme der Milch.
- Sonder-Abdrucke aus Band V. Heft 11/12 der „Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie“, Braunschweig, FRIEDRICH VIEWEG und SOHN, 1904.
- Mededeelingen Coöp. Apoth. Ver. „de onderlinge Pharm. Groot-handel“ Augustus 1904, Utrecht.