

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. 55. Amsterdam, 15 October 1904. 1^e Jaargang.

INHOUD: Dr. W. P. JORISSEN, Autoxydatie en zuurstofactieveering (Slot). — J. C. BERNSTROP, Bijdrage tot het opsporen van kleine hoeveelheden arseen. — Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN, Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam. — Personalialia, enz. — Ingekomen boeken, separataafdrukken, enz. — Errata. — Adresveranderingen.

Autoxydatie en zuurstofactieveering

DOOR

W. P. JORISSEN.

(Slot).

§ 9. Alvorens te trachten tot eene algemeene samenvatting te komen, is het wellicht gewenscht eerst de hypothesen betreffende eenige der uitvoerig bestudeerde gevallen ieder afzonderlijk te behandelen.

In de eerste plaats zij de *phosphor* genoemd. SCHÖNBEIN spreekt als zijne meening uit, dat stoffen als phosphor, metalen en dergelijke door aanraking¹⁾ de zuurstof polariseeren, dat „der neutrale Sauerstoff (O) zu gleichen Teilen in $\overset{+}{O}$ en $\overset{-}{O}$ übergeführt“ wordt²⁾, dat de positief-actieve zuurstof zich met water tot waterstofperoxyde verbindt en de negatieve deels als zoodanig (als ozon) bestaan blijft, grootendeels echter zich met den phosphor tot phosphorigzuur en met de metalen tot oxyden verbindt.³⁾

„Die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffs (ist) keine eigentliche Zersetzung⁴⁾, sondern nur ein Hervorrufen entgegengesetzt thätiger Zustände dieses Elementes“.⁵⁾

¹⁾ „Berührung“, Journ. f. prakt. Chem. **78**, 69 (1859); ook volgens TRAUBE (Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 131 (1883) werkt phosphor evenals palladium „katalytisch“). ²⁾ *ibid.* **93**, 25 (1864). ³⁾ *ibid.* **78**, 69 (1859).

⁴⁾ SCHÖNBEIN nam niet aan, dat een molecuul zuurstof uit twee atomen bestaat; zie het levensbericht door HAGENBACH, Christian Friedrich Schönbein, Basel, 1868, 58. ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. **79**, 87 (1860).

De opvattingen van CLAUSIUS¹⁾ worden vrijwel weergegeven door de volgende citaten: „Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmoleküle in ihre Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass es sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird und dann vereinzelt bleibt.” Na er op gewezen te hebben, dat in het molecuul zuurstof het eene atoom positief, het andere negatief is, vervolgt hij: „Da nun bei der Oxydation des Phosphors der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandteil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molekül entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das positive ungehindert, oder doch weniger gehindert, fortfliegen kann”.

Enige jaren daarna²⁾ kwam hij tot het besluit, dat de beide atomen van het zuurstofmolecuul zich in tegengesteld elektrischen toestand bevinden, waardoor ook verklaard zou worden, waarom de zich oxydeerende stof aan het eene atoom boven het andere de voorkeur zou geven. En daar eene bepaalde hoeveelheid zuurstof zich geheel met de zich oxydeerende stof kan verbinden, veronderstelt hij de mogelijkheid van overgang uit den eenen toestand in den anderen, (hetgeen ook SCHÖNBEIN's opvatting over de door hem aangenomen negatief- en positief-actieve zuurstof was).

R. VON HELMHOLTZ en RICHARZ³⁾ besloten uit hunne proeven over de werking van zich oxydeerende stoffen, o.a. van phosphor, op den stoomstraal (vergelijk ook dit Weekblad blz. 339), dat deze werking veroorzaakt wordt door atoomparen —O—O— of door vrije zuurstof-atomen.

ELSTER en GEITEL⁴⁾, die waarnamen, dat zich oxydeerende phosphor de lucht beter electrisch geleidend maakt, terwijl ozon dit niet doet, nemen aan, dat de zuurstof bij die oxydatie geïoniseerd wordt (vergelijk ook blz. 339).

VAN 'T HOFF's hypothese⁵⁾ betreffende de zuurstofactieveering

1) Pogg. Ann. **103**, 646 (1858).

2) Pogg. Ann. **121**, 256 (1864).

3) Wied. Ann. **40**, 161 (1890).

4) *ibid.* **39**, 331 (1890); Phys. Ztschr. **4**, 457 (1903).

5) Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 411 (1895).

sluit zich aan bij het resultaat van EWAN's proeven over oxydatie-snelheid in droge zuurstof, n.l. het evenredig zijn met den wortel uit den druk der zuurstof. „Diese Beziehung hat den Gedanken nahegelegt“, merkt VAN 'T HOFF op, „dass bei diesen langsamen Oxydationen nicht der Sauerstoff als solcher wirksam ist, sondern die äusserst kleine Menge der möglich vorhandenen Spaltstücke, welche, falls es sich um ein Gleichgewicht im folgenden Sinne handelt: $O_2 \rightleftharpoons 2O$, gerade der Quadratwurzel des Sauerstoffdrucks proportional sein würde. In diesem Sinne spricht sich auch Herr EWAN aus. Nun stellt sich aber die Frage: Gilt es hier Spaltung in Atome oder in Ionen, d. h. resp. positiv und negativ geladene Atome? und offenbar stösst man bei Beantwortung in letzterem Sinne sofort auf die Ozonfrage, jedoch in etwas anderem Sinne wie früher. Nach mehrfach erwähnten Anschauungen¹⁾ könnte der Sauerstoff als Molekül die Hälfte zur langsamen Oxydation abgeben und der Rest Ozonbildung herbeiführen. Nach obiger Proportionalität mit der Quadratwurzel des Drucks ist jedoch die Spaltung nicht Folge der Oxydation, sondern besteht wahrscheinlich schon von vornherein, und gilt es dann entgegengesetzt geladene Spaltstücke, so ist vollkommen begreiflich, dass der oxydationsfähige Körper deren eins bevorzugt, während der Rest dem Sauerstoff eine elektrische Ladung mitteilt, die dann durch eine sekundäre Reaction, etwa Ozonbildung, Indigoentfärbung u. s. w. zum Ausgleich kommt.“

In verband met de bij andere oxydatieprocessen gevonden actieveeringsverhouding 1 : 1 besloot ik²⁾ tot de mogelijkheid, dat bij de oxydatie van phosphor alleen zuurstofactieveering zou plaats hebben bij de vorming van het door BESSON gevonden oxyde P_2O .

„Neemt men aan“, zegt BODLÄNDER³⁾ naar aanleiding hiervan, dat hierbij slechts 0,5 in plaats van de gevonden 0,6 atoom zuurstof geactiveerd wordt, dan zou ook hierbij evenzooveel zuurstof door het autoxydabele lichaam opgenomen, als in actieven toe-

¹⁾ Zie, behalve het bovenvermelde, ook de opvattingen van Löw, Ztschr. f. Chemie N. F. **6**, 65-610 (1870); FUDAKOWSKY, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **6**, 108 (1873); HOPPE-SEYLER, Ztschr. f. physiol. Chem. **2**, 22 (1878, 79), Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **12**, 1551 (1879), BAUMANN, Ztschr. f. physiol. Chem. **5**, 244 (1881); TRAN, Journ. f. prakt. Chem. **109**, 419 (1870).

²⁾ Arch. néerl. 1897. ³⁾ Ueber langsame Verbrennung 1899, 479.

stand gebracht worden. Men zou zich dan kunnen voorstellen, dat eerst eene verbinding P_2O_2 ontstond, die dan uiteenviel in P_2O en actieve zuurstof. De actieve zuurstofatomen konden bij afwezigheid van andere reductiemiddelen met moleculaire zuurstof ozon vormen. In water daarentegen zou zich het hypothetische P_2O_2 , evenals bijv. Na_2O_2 , onder vorming van waterstofperoxyde omzetten. De werkelijk gevonden overmaat van actieve zuurstof¹⁾ kon daardoor verklaard worden, dat ook bij de verdere oxydatie van de tusschenproducten superoxyden ontstaan, die vrije zuurstofatomen afsplitsen of met water waterstofperoxyde geven".

OSTWALD²⁾ neemt de primaire vorming van een zuurstofrijk oxyde aan $mP + nO_2 = P_mO_{2n}$. Dit zou dadelijk na zijne vorming uiteenvallen in een lager oxyde en ozon: $P_mO_{2n} = P_mO_{2n-3r} + rO_3$.

ENGLER en WEISSBERG³⁾ veronderstellen met BODLÄNDER de primaire vorming van een peroxyde, bijv. P_2O_2 , hetwelk aan acceptoren, zooals indigo en andere stoffen⁴⁾, de helft van zijne zuurstof afgeven en met water waterstofperoxyde vormen kan. Bij de ozonvorming zou de moleculaire zuurstof zelf de acceptor zijn: $P_2O_2 + O_2 = P_2O + O_3$. Zij veronderstellen ook de mogelijkheid van de volgende omzetting: $3 P_2O_2 = 3 P_2O + O_3$.⁵⁾

SCHENCK⁶⁾ merkt in zijne „theorie der radioactieve verschijnselen" op: „Wenn nun chemische Reactionen mit Erzeugung von Gasionen Hand in Hand gehen, so ist es verständlich und nothwendig, dass anwesender Sauerstoff ozonisirt wird. Diese Ozonbildung wird in um so höherm Maasse stattfinden, je kräftiger die Ionisirung beim primären Process ist, die entstehende Ozonconcentration ist direct ein Maass für deren Stärke. Wenn diese Theorie der Autoxydation⁷⁾ richtig ist, so dürfen wir hoffen, Ozonisirung auch einmal bij solchen Vorgängen anzutreffen, bei denen die primäre Reaction ohne Mitwirkung von Sauerstoff vor sich geht. Bis jetzt sind leider

¹⁾ 0,1 atoom.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 248 (1900).

³⁾ Krit. Studien über die Vorgänge der Autoxydation, 1904, 60.

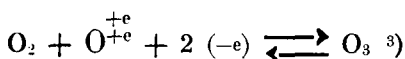
⁴⁾ STICH, Pharm. Ztg. **48**, 304 (1903), door ENGLER en WEISSBERG geciteerd.

⁵⁾ Zij wijzen er op, dat de door BAUR, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 59, gegeven vergelijking $2P + 2O_2 = P_2O_4 = P_2O + O_3$ niet met de uitkomst van VAN 'T HOFF's proeven overeenkomt.

⁶⁾ Sitz. Ber. Akad. Wissensch. Berlin, 7 Jan. 1904. ⁷⁾ Ik cursiveer.

solche nicht bekannt¹⁾ und es ist wohl auch nicht danach gesucht worden. Bei den Autoxydationsprocessen wird nun häufig die Entstehung von Wasserstoffsperoxyd beobachtet. Das Wasserstoffsperoxyd ist ein völliges Analogon des Ozons; es ist von ihm bekannt²⁾, dass es Emanationen aussendet, welche durch Aluminiumblech auf die photographische Platte wirken."

Vender merkt SCHENCK op, dat bij de oxydatie van phosphor zeker electronen ontstaan en dat deze met zuurstof ozon vormen. Deze ozonvorming is volgens hem echter niet volledig. Er zou een evenwicht optreden tusschen zuurstof, ozon en zuurstof-ionen, voorgesteld door:



Hierin beduidt O^{+e} een positief zuurstofion, $-e$ een negatief electron.

Hij veronderstelt nu, dat de phosphor of een van zijne oxydatie-producten onder den invloed van ionen gaat lichten en dat de oxydatie van den phosphor door zuurstof-atoom-ionen geschiedt.

„Steigern wir nun“, zegt hij, „den Sauerstoffdruck, so wird die Ozonconcentration auf Kosten der Ionen vergrössert. Ihre Zahl wird schliesslich, bei genügender Steigerung der Sauerstoffconcentration, kleiner als der Betrag, welcher erforderlich ist, um die Luminiscenzwirkung unserm Auge bemerklich zu machen. Hand in Hand damit geht die Abnahme der Reactionsgeschwindigkeit, der Forderung des Massenwirkungsgesetzes gemäss.“

Hetgeen SCHENCK hier mededeelt, is slechts ten deele in overeenstemming met de waarnemingen, dit tot nu toe verricht werden.

Uit bovenstaande evenwichtsvergelijking volgt:

$$\frac{C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}^{+e}} \cdot C_{-e}^2}{C_{\text{O}_3}} = K \quad (1)$$

Nu is bij de oxydatie van phosphor C_{O_3} zeer groot ten opzichte van de andere C's en kunnen wij dus bij benadering schrijven:

1) Schliesslich kann man die Ozonisierung durch Radium so auffassen.

2) GRAETZ, Drude's Ann. 9, 1100 (1902).

3) SCHENCK gebruikt eene eenigszins andere notatie.

$$\frac{C_{O_{+e}} \cdot C_{-e}^2}{C_{O_3}} = K' \quad (2)$$

Bij afname van den ionisatiegraad moet dus ook de concentratie van het ozon geringer worden en niet grooter, zooals SCHENCK concludeert.

Dat phosphor, die niet licht, daar hij zich bevindt in zuurstof van te hoogen druk, wel lichten gaat bij toevoeging van ozon, klopt met betrekking (2), wanneer men met SCHENCK's veronderstelling medegaat, dat de phosphor onder invloed der zuurstofionen gaat lichten. Bij vergrooting namelijk van de ozonconcentratie, die in zuurstof, waarin zich niet-lichtende phosphor bevindt, praktisch nul is, neemt ook de concentratie der ionen toe. Dat de ozonconcentratie in zuurstof (waarin phosphor) grooter zou zijn dicht bij de drukgrens dan ver daar vandaan, is in strijd met de waarnemingen.

Trachten wij den zuurstofdruk te verhoogen door zuivere zuurstof in te persen of vergrooten wij den totalen druk door volumeverkleining, dan zal in beide gevallen het gevolg zijn eene afname van den ionisatiegraad, zonder toename van de ozonconcentratie te moeten aannemen, indien wij het evenwicht $O_2 \rightleftharpoons O_{+e} + 2(-e)$ veronderstellen. De geïoniseerde zuurstof toch zal een grooter volume innemen dan de niet-geïoniseerde. Maar onze beschouwingen in deze zullen onvolledig blijven, zoolang wij niet rekening houden met den invloed van waterdamp. Mogen wij aannemen, dat deze den ionisatiegraad sterk vergroot, dan zou zoowel de oxydatieversnelling door geringe hoeveelheden water als de invloed van waterdamp op de drukgrens begrijpelijk zijn.

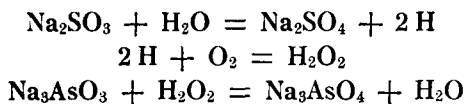
§ 10. Wat de oxydatie van metalen als *zink* en *lood* betreft, zij alleen er op gewezen, dat TRAUBE¹⁾ zich deze voorstelt te verlopen volgens de vergelijking: $Zn + 2H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$, waarbij bijv. ook IHLE²⁾ zich aansluit. Volgens ENGLER³⁾ scheiden de bij de oxydatie in oplossing gaande zinkionen waterstof af, die dan evenals kathodewaterstof door zuurstof tot waterstofperoxyde geoxydeerd zou worden.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **15**, 667.

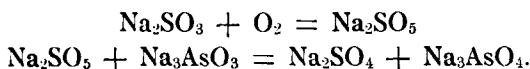
²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 114 (1897).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33**, 1103 (1900).

Bij de oxydatie van en zuurstofactieveering door *natrium-sulfiet* wil BODLÄNDER ¹⁾ de door mij verkregen uitkomsten verklaren door de vergelijkingen:



of wel door:



ENGLER en WEISSBERG ²⁾ sluiten zich bij de laatste opvatting aan en denken zich eerst de vorming van eene verbinding (Na_2SO_3)—O—O—Na, die zich omzet tot NaO—S—O—O—Na.



Vooraf zij ook de aandacht gevestigd op het door HABER ³⁾ opgemerkte betreffende de „natte oxydatie” in verband met de zuurstofactieveering.

§ 11. Terwijl door mij ⁴⁾ bij oxydatie van triaethylphosphine in tegenwoordigheid van veel water eene zuurstofopname gevonden werd, die correspondeerde met de vorming van $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$, bleek bij oxydatie in gedroogde of weinig waterdamp bevattende lucht meer zuurstof opgenomen te worden. Door mij werd hoogstens eene zuurstofopname van 1,61 atoom gevonden; ENGLER en WILD ⁵⁾, die vermoedelijk bij lagere temperatuur de oxydatie lieten geschieden en door phosphorpentoxyde gedroogde lucht gebruikten, vonden eene opname van 1,85 tot 1,91 atoom.

Het verkregen oxydatieproduct vond ik verzeepbaar te zijn; het leverde o.a. aethylalcohol, hetgeen door ENGLER en WEISSBERG ⁶⁾ bevestigd werd.

HOFMANN ⁷⁾ had reeds uit het oxydatieproduct van triaethylphosphine het $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ afgescheiden. Bij oxydatie van niet te kleine hoeveelheden triaethylphosphine konden ENGLER en

¹⁾ Ueber langsame Verbrennung, blz. 478.

²⁾ Krit. Studien, blz. 59.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 513, **35**, 81, 608 (1900); Zeitschr. f. Electrochemie 1901, n^o. 31.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 40, 35 (1897); Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **30**, 1952 (1897).

⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **30**, 1674 (1897). ⁶⁾ *ibid.* **31**, 3056 (1898).

⁷⁾ Lieb. Ann. Suppl. Bd. I, 11.

WEISSBERG het oxydatieproduct splitsen in dit oxyde en een mengsel van esters, vermoedelijk diaethylphosphinzure mono-aethylester en aethylphosphinzure diaethylester. (Zelf had ik reeds op de vorming van eerstgenoemden ester gewezen). ENGLER en zijne medewerkers nemen echter de primaire vorming aan van een peroxyde ($C_2H_5)_3PO_2$, dat zich dan snel omzet tot de genoemde esters en met een ander deel van het triaethylphosphine triaethylphosphinoxyde zou geven. Deze laatste reactie geschiedt bij voorkeur in tegenwoordigheid van veel water, waarop BODLÄNDER ¹⁾ de aandacht vestigt. ENGLER en WILD ²⁾ schreven de kleinere zuurstofopname onder die omstandigheden toe aan de ontleding van het peroxyde door water, ENGLER en WEISSBERG ³⁾ sluiten zich bij BODLÄNDER aan.

Wat het peroxyde betreft, dat zich primair zou vormen, zij er op gewezen, dat alleen zeer geringe hoeveelheden peroxyde aan te toonen waren in het oxydatieproduct, hetgeen ENGLER en zijne medewerkers aan de geringe stabiliteit van het peroxyde toeschrijven.

De *terpentijnolie* of het *pineen*, waarvan de oxydatie en de zuurstofactieveering quantitatief bestudeerd werden door ENGLER, ten deele in medewerking met WEISSBERG ⁴⁾, bindt volgens hen vermoedelijk per molecuul 2 moleculen zuurstof (gevonden tusschen 4 en 5 atomen); het gevormde peroxyde zou zich of intramoleculair tot andere oxyden of met nog niet geoxydeerd pineen omzetten.

Als geheel afgesloten kan dit onderzoek niet worden beschouwd.

§ 12. *Oxydatie van benzaldehyde*. SCHÖNBEIN ⁵⁾, die de eerste waarnemingen over de zuurstofactieveering bij de oxydatie van benzaldehyde deed, neemt aan, dat deze stof gedurende korten tijd zuurstof in „actieven of overdraagbaren toestand” bevat.

Volgens TRAUBE ⁶⁾ kan benzaldehyde (en een aantal andere stoffen door hem genoemd) niet „ohne Vorbehalt als Sauerstofferreger betrachtet” worden, daar het als zoodanig onwerkzaam zou zijn, zonder een tweede agens, het zonlicht.

¹⁾ l. c., blz. 472. ²⁾ l. c. ³⁾ Krit. Studien, blz. 64.

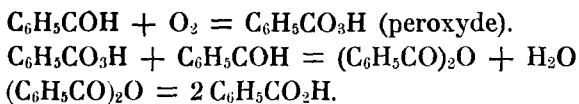
⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **31**, 3046 (1898); **33**, 1090 (1900); Krit. Studien, blz. 72—78.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. **74**, 328 (1858).

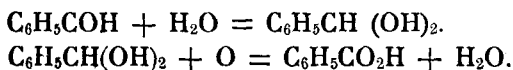
⁶⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 133 (1883).

LUDWIG¹⁾, die SCHÖNBEIN'S proeven niet aanhaalt en die aan licht en lucht blootgestelde aldehyden gebruikt ter aantooning van kleine hoeveelheden van jodiden, zegt, dat hij geneigd is „het bestaan van eene zuurstofrijke, organische verbinding te vermoeden, die wellicht eene zekere analogie met de overeenkomstige zwaveligzure verbindingen der aldehyden zou kunnen hebben.”

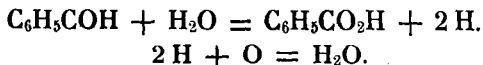
BACH²⁾ komt, naar aanleiding van het aantonen van peroxyde bij de oxydatie van benzaldehyde tot de opvatting, dat deze als volgt zou plaats vinden:



Volgens hem is dit waarschijnlijker dan de opinie van anderen (niet door hem genoemd):



of die van NASSE:

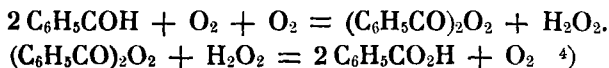


Het peroxyde ontstaat volgens BACH door opname van —O—O—.

In 1897 spraken ENGLER en WILD³⁾ naar aanleiding van mijne proeven (blz. 798) als hunne meening uit, dat de oxydatie niet zou plaats vinden volgens de vergelijking:



maar dat deze als volgt zou verlopen:



In een voordracht gehouden in de Karlsruher chemische Gesellschaft⁵⁾ schrijft ENGLER in plaats van O_2 „2O (activ).” „Er wordt dus ook hier”, zegt hij, „de helft van de geabsorbeerde

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **29**, 1458 (1896).

²⁾ Monit. scientif. juillet 1897.

³⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **30**, 1951 (1897).

⁴⁾ BROWN, Lieb. Ann. Suppl. **3**, 207, vond, dat barium-peroxyde zich met benzoylperoxyde omzet tot bariumbenzooat en zuurstof.

⁵⁾ 8 Nov. 1899; Chem. Ztg. 1899, 997.

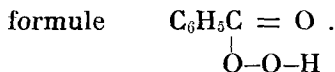
zuurstof „actief”, d. w. z. deze is in staat indigo bijv. te bleeken en de bekende peroxydereacties te geven.”

In eene latere mededeeling behoudt ENGLER¹⁾ de vergelijking voor de eerste phase der reactie en zegt: „bij aanwezigheid van een acceptor (indigo, enz.) bindt één atoom van het in de eerste phase gevormde superoxyde zich aan dezen:



en zet volgens hem zich dus zoowel het benzoyl- als het waterstofperoxyde zich met den acceptor om. Naar aanleiding van het bezwaar, door BODLÄNDER²⁾ geopperd, dat indigo slechts zeer langzaam door H₂O₂ geoxydeerd wordt, deelt ENGLER mede, dat deze oxydatie zeer versneld wordt door benzoëzuur³⁾. BODLÄNDER⁴⁾ stelt vergelijkingen op, die gelijk zijn aan die van BACH. Terwijl echter deze het toen nog hypothetisch benzoylhydroper-

oxyde voorstelt door $C_6H_5\overset{H}{\underset{\begin{array}{c} | \\ O-O \end{array}}{C}}$, geeft BODLÄNDER daaraan de

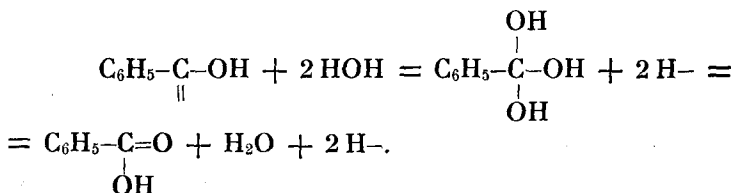


Deze verbinding zou dan den acceptor (indigo, enz.) oxydeeren.

Volledigheidshalve zij ook gewezen op NEF's opvattingen.⁵⁾ Deze neemt aan, dat het benzaldehyde eerst water opneemt en

overgaat in ω-dioxytoluol $C_6H_5-\overset{H}{\underset{\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}}{C}}-OH$, dat in het licht vlug, in

het duister langzaam overgaat in $C_6H_5-\overset{\parallel}{\underset{\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}}{C}}-OH$. Dit lichaam ont-
leedt water en gaat over in orthobenzoëzuur:



1) Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33**, 1104 (1900).

2) Ueber langsame Verbrennung, Stuttgart, F. ENKE, 1899.

3) Dit werd ook gevonden door HABER en BRAN, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 90 (1900).

4) l. c., blz. 470. 5) Lieb. Ann. **298**, 230 (1897).

De hierbij gevormde waterstof, in staat van wording, reduceert de zuurstof van de lucht tot waterstofperoxyde.

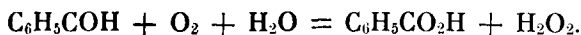
BAEYER en VILLIGER¹⁾ bereidden door omzetting van benzoylperoxyde met natriumaethylaat $C_6H_5CO.O.ONa$, waaruit door verdund zwavelzuur benzoylwaterstofperoxyde verkregen werd, $C_6H_5CO.O.OH$, eene stof van een doordringenden, iets stekenden en onaangename reuk, die in verdunden toestand aan dien van onderchlorigzuur (niet aan ozon) herinnert. De damp kleurt joodkaliumstijfelpapier blauw. De stof is slechts matig oplosbaar in water, is zonder werking op chroomzuur en titaanzwavelzuur, scheidt uit aangezuurde joodkaliumoplossing snel jodium af en ontkleurt eveneens snel indigotinctuur.

Een mengsel van gelijke moleculaire hoeveelheden benzaldehyde en benzoylwaterstofperoxyde gaat bij gewone temperatuur in eenige minuten over in benzoëzuur.

In verband hiermede stellen zij voor de oxydatie van het benzaldehyde aan de lucht vergelijkingen op, die gelijk zijn aan die van BODLÄNDER.²⁾

Mijne proeven met benzaldehyde, indigosulfozuur en lucht verklaren zij dan ook door de oxydatie van genoemden acceptor door het benzoylwaterstofperoxyde.

HABER en BRAN³⁾ namen waar, dat benzaldehyde, opgelost in alcohol of aceton, na schudden met zuurstof duidelijk met titaanzuur de peroxydereactie vertoonde.⁴⁾ Hieruit en uit hunne verdere waarnemingen besluiten zij, dat BAEYER en VILLIGER's hypothese voor de natte oxydatie van benzaldehyde niet geldt. Zij nemen daarvoor aan de vergelijking:



Naar aanleiding van BAEYER en VILLIGER's proeven, komen ENGLER en WEISSBERG⁵⁾ tot de hypothese, dat bij oxydatie van

1) Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33**, 1569 (1900).

2) Zij noemen hem niet, wel $BACH$, en merken ook niet op, dat $BACH$, afgezien van de structuurformule voor het peroxyde, dezelfde vergelijkingen geeft.

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

4) Ook $BACH$ toonde, zooals reeds vermeld, bij de oxydatie van benzaldehyde met titaanzwavelzuur (en vanadinzwavelzuur) peroxyde aan, hetgeen van belang is, daar benzoylwaterstofperoxyde volgens BAEYER niet de titaanzuurreactie vertoont.

5) Krit. Studien über die Vorgänge der Autoxydation, 1904, 90.

benzaldehyde eerst het peroxyde van BACH ontstaat $C_6H_5-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}-\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}$

en dat dit zich omzet tot het benzoylwaterstofperoxyde van BAEYER, hetgeen zij dan ook als secundair product opvatten. Zij sluiten zich verder bij BAEYER aan, wat betreft diens verklaring van de indigoontkleuring door zich oxydeerend benzaldehyde.

Zij merken verder op: „An zahlreichen Versuchen, welche wir über die aktiven Wirkungen des v. BAEYER'schen Benzoylhyperoxyds, gelöst in Benzaldehyd, im Vergleich mit gleich stark aktiver, durch direkte Autoxydation von Benzaldehyd dargestellter Peroxydlösung angestellt haben, hat sich ergeben, dass in der Schnelligkeit und Art der Desoxydation Verschiedenheiten vorliegen.“

§ 13. *Benzoylperoxydevorming en benzoylacetylperoxydevorming.* Het is wellicht van belang afzonderlijk te beschouwen het geval, waarbij azijnzuuranhydride als acceptor gebruikt is.

E. ERLÉNMEYER JUN.¹⁾ stelde een mengsel van 1 deel benzaldehyde, 2 deelen azijnzuuranhydride en 25 deelen niet te fijn zand aan de lucht bloot; hij nam een sterken ozonreuk waar en scheidde uit het oxydatieproduct, na behandeling met koude sodaoplossing, benzoylperoxyde af. Voegde hij geen zand toe, dan verkreeg hij alleen benzoëzuur. Hij onderstelt ter verklaring van het verschijnsel drie mogelijkheden:

a. Het azijnzuuranhydride speelt geen rol bij de reactie. Het benzoylperoxyde vormt zich uit benzaldehyde en (of) benzoëzuur door het ozon. Voor de vorming van het ozon weet hij geen verklaring.

b. Er ontstaat een additieproduct van aldehyde en anhydride, dat zich oxydeert en door den waterdamp der lucht ontleed wordt in azijnzuur en benzoylperoxyde.

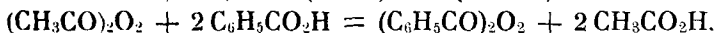
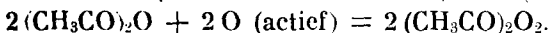
c. Het benzaldehyde oxydeert zich tot benzoëzuur. Dit zet zich met het azijnzuuranhydride om tot benzoëzuuranhydride, hetwelk bij oxydatie benzoylperoxyde geeft.

In aansluiting met mijn onderzoek betreffende de zuurstofactieveering bij de oxydatie van benzaldehyde, bepaalde ik²⁾,

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **27**, 1959 (1894).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 46 (1897); Arch. néerl. 1897; zie ook: Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **30**, 1952 (1897), noot 2, en Maandbl. v. Natuurwetensch.

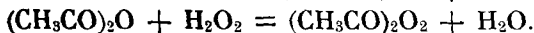
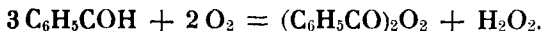
hoeveel zuurstof bekende hoeveelheden benzaldehyde opnamen bij oxydatie in tegenwoordigheid van zand, van azijnzuuranhydride en zand en van azijnzuuranhydride alleen. In de laatste twee gevallen werd, omgerekend op dezelfde hoeveelheid benzaldehyd, juist tweemaal zooveel zuurstof opgenomen als in het eerste geval. In verband hiermede stelde ik de volgende vergelijkingen op:



en nam dus aan dat uit twee moleculen benzaldehyde één molecuul benzoyl- en één molecuul acetylperoxyde zouden ontstaan.

ENGLER en WILD ¹⁾, die mijne proeven herhaalden, bepaalden naast de zuurstofopname ook de hoeveelheid peroxyde, die gevormd werd, en vonden, dat werkelijk twee moleculen peroxyde ontstonden.

Zij stelden de reactie voor door de vergelijkingen:



NEF ²⁾, die kort daarop dit oxydatieproces onderzocht, vond, dat geen benzoyl- en acetylperoxyde, maar benzoylacetylperoxyde zou ontstaan.

Was zand afwezig, dan verkreeg hij een mengsel van gelijke deelen benzoylacetyloxyde en benzoylacetylperoxyde. Berekent men echter hoeveel zuurstof dan bij de oxydatie opgenomen is, dan blijkt deze te bedragen drie atomen per 2 moleculen benzaldehyde, hetgeen in strijd is met mijne bovenvermelde zuurstofopnameproeven.

1898, n^o. 7. Eveneens bepaalde ik (Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 59 (1897)) de hoeveelheid zuurstof, opgenomen door een mengsel van 0,25 gr. propionaldehyde en 0,6 gr. azijnzuuranhydride, in tegenwoordigheid van 5 gr. zand. Deze bleek 1,75 maal zooveel te zijn als zou overeenkomen met propionzuurvorming. Het onderzoek naar de reden, waarom hier niet eene verhouding 1:2 gevonden werd en naar de aard van de gevormde oxydatieproducten, hoop ik eerstdaags weer op te kunnen vatten.

Op blz. 56 van Z. f. phys. Chem. **22**, staat regel 2 van onder: „Der Sand”, lees: „Das Oxydationsprodukt”.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **30**, 1677 (1897).

²⁾ Lieb. Ann. **298**, 280 (1897).

Bij aanwezigheid van zand vond hij alleen benzoylacetylperoxyde.

Volgens hem zou het bij de oxydatie gevormde benzoëzuur zich met het azijnzuuranhydride omzetten tot azijnzuur en benzoylacetyloxyde. Dit oxyde zou dan met het bij de oxydatie van het benzaldehyde ontstane waterstofperoxyde (vergelijk blz. 795), of met het hieruit door azijnzuuranhydride gevormde diacetylperoxyde, onder water- of zuuranhydride-afsplitsing, geven benzoylacetylperoxyde.¹⁾

Bij herhaling van NEF's proeven verkreeg ik²⁾ geen benzoylacetylperoxyde, wel kon ik weer benzoylperoxyde uit het oxydatieproduct afscheiden.

Volgens BAEYER en VILLIGER³⁾ heeft NEF gelijk en is het resultaat van ERLÉNMEYER's en mijne proeven toe te schrijven aan de omzetting van benzoylacetylperoxyde in benzoylperoxyde, bij de behandeling van het oxydatieproduct met soda-oplossing, ter verwijdering van azijnzuur, enz. Zij zagen benzoylacetylperoxyde, vloeibaar gemaakt door een weinig aether, in eenige minuten overgaan in benzoylperoxyde, bij behandeling met soda-oplossing.

NEF⁴⁾ daarentegen, die een mengsel van benzoylacetylperoxyde en benzoylacetyloxyde aan de lucht liet staan, waarbij laatstgenoemde stof overgaat in azijnzuur en benzoëzuur, en die van tijd tot tijd het zuur wegnam met soda, hield ten slotte wel benzoylacetylperoxyde over. Bij mijne latere proeven⁵⁾ behandelde ik het oxydatieproduct niet met soda-oplossing, doch werd, zooals NEF voorschrijft, de aetherische oplossing geschud met natronloog; toch werd benzoylperoxyde verkregen. Het wil mij voorkomen, dat de omstandigheden, waaronder benzoylacetylperoxyde ontstaat, in plaats van een mengsel van benzoylperoxyde en acetylperoxyde, nog niet bekend zijn. Ook is nog niet verklaard, waarom ERLÉNMEYER bij afwezigheid van zand alleen benzoëzuur verkreeg en waarom NEF in dat geval een

¹⁾ Volgens deze opvatting van NEF moet het mijns inziens mogelijk zijn benzoylacetylperoxyde te vormen door, bijv. in aetherische oplossing, waterstofperoxyde, benzoëzuur en azijnzuuranhydride samen te brengen. NEF's verhandeling geeft trouwens tot meerdere opmerkingen aanleiding en noodigt in menig opzicht tot nader onderzoek uit.

²⁾ Maandbl. v. Natuurwetensch. 1898, n^o. 7.

³⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. 33, 1588 (1900). ⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Maandbl. v. Natuurw. 1898, n^o. 7.

mengsel van ongeveer gelijke deelen benzoylacetyloxyde en benzoylacetylperoxyde zag ontstaan. Beide waarnemingen zijn in strijd met hetgeen ik vond.

Volledigheidshalve worden hier ook de onderzoekingen van FREER en NOVY¹⁾ genoemd. Deze hielden zich bezig met de oxydatie van mengsels van gelijke gewichtsdeelen benzaldehyde en azijnzuuranhydride (in plaats van deze stoffen in de verhouding 1 : 2 te nemen, zooals anderen vóór hen) en bestudeerden daarbij den versnellenden invloed van verschillende stoffen (zand, papier, katoen, enz.). Zij komen tot de conclusie — hoe is niet duidelijk — dat de oxydatie van het bedoelde mengsel niet „in any great measure” toegeschreven mag worden aan geïoniseerde zuurstof. Volgens hen is het echter waarschijnlijk, dat de zuurstof, geoccludeerd door een of ander oppervlak, chemisch meer actief wordt, en dat deze verhoogde activiteit toegeschreven moet worden aan gedeeltelijke dissociatie van de geoccludeerde zuurstofmoleculen in —O—O—.

§ 14. Sedert ik in 1897 schreef²⁾: „Geht man jetzt von Fall zu Fall — denn es brauchen durchaus nicht sämtliche Oxydationserscheinungen auf denselben Mechanismus zurückführbar zu sein — so können wir, die HHrn ENGLER, WILD und ich, uns bis jetzt wohl dahin einigen, dass zur endgültigen Erklärung überall genügender thatsächlicher Einblick fehlt,” zijn heel wat nieuwe gevallen van zuurstofactieveering quantitatief bestudeerd en zijn vele waarnemingen van allerlei aard op het gebied der autoxydatie verricht, maar ook nu geldt mijns inziens het bovenstaande nog onveranderd.

Wat de verschillende hypothesen betreft zij er op gewezen, dat die van ENGLER en BACH³⁾ betreffende het steeds opnemen van geheele moleculen zuurstof door de autoxydabele stof, het vormen van een onbestendig hooger oxyde, dat bij overgang in het lagere, meer bestendige, de secundaire oxydatie teweeg brengt, zeer zeker de verdienste heeft zich goed te eigenen voor de classificatie van de autoxydatie- en zuurstofactieveeringsprocessen.

OSTWALD⁴⁾ gaat zelfs zoo ver te verklaren, „dass die Annahme

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **27**, 161 (1902).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **30**, 1952 (1897).

³⁾ Deze is vooral uitgewerkt door eerstgenoemde. In haar meest volledige vorm vindt men haar in ENGLER en WEISSBERG's Kritische Studien, blz. 38—47.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 248 (1900).

wissenschaftlich berechtigt ist, es fände eine derartige Bildung eines höheren Zwischenstoffes in allen Fällen der Sauerstoffaktivierung statt'.¹⁾)

Nu is echter het bedoelde hoogere oxyde van de zich oxydeerende stof tot nu toe slechts in zeer geringe hoeveelheid waargenomen en heeft men niet met zekerheid kunnen aantoonen of het gevonden peroxyde een zich snel omzettend tusschenproduct dan wel een spoorsgewijs gevormd nevenproduct is.

Het in de §§ 4—8 behandelde lokt dan ook meer uit de verschijnselen der zuurstofactieveering — ten minste in een deel der gevallen — te toetsen aan de hypothese van VAN 'T HOFF, zij het dan ook in eenigszins gewijzigden vorm. Men vergelijkte hierbij ook het door mij medegedeelde in dit Weekblad, blz. 337 over „Zuurstofactieveering en de hypothese der electronen.”

Helder, Sept.-Oct. 1904.

¹⁾ Het door hem, in verband met zijne beschouwingen over de oxydatie door vrije zuurstof, ingevoerde begrip van de „gekoppelde reacties”, is nader uitgewerkt door LUTHER en SCHLOW, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 641 (1903), **46**, 777 (1903); Ook tot KESSLER's „geïnduceerde oxydatie”, Pogg. Ann. **119**, 218 (1863), kunnen de gevallen van zuurstofactieveering gerekend worden te behooren; vergelijk Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 672 (1897).

Bijdrage tot het opsporen van kleine hoeveelheden arseen

DOOR

J. C. BERTROP,

1e assistent-scheikundige bij den Gemeentelijken Gezondheidsdienst van Amsterdam.

Niettegenstaande de methoden ter opsporing van kleine hoeveelheden arseen, vooral in den laatsten tijd, zoodanig zijn verfijnd, dat zelfs onweegbare sporen met groote zekerheid zijn aan te toonen, is het in de praktijk wel voorgekomen, dat de eene onderzoeker in een of ander object de aanwezigheid van kleine hoeveelheden arseen vindt, terwijl de andere er dit element niet in kan aantoonen. Meer in 't bijzonder heeft zich dit verschijnsel voorgedaan bij het onderzoek van behangselpapier op arseen, waarop weer meer en meer de aandacht is gevallen, en het schijnt mij in verband hiermede niet van belang ontbloeit, in 'tkort de eenvoudige methode mede te deelen, die hiervoor reeds

geruimen tijd in het Laboratorium van den Gezondheidsdienst te Amsterdam wordt gevolgd. Deze methode is gebaseerd op de algemeene wijze van onderzoek op arseenverbindingen, reeds vroeger door mij gepubliceerd,¹⁾ zij eischt geen voorafgaande destructie van de organische stof en komt op het volgende neer.

200 c.M.² van het te onderzoeken behangselpapier worden, in strooken gesneden, gedurende 12 uren in een bekeerglas in aanraking gelaten met 500 cc. gedestilleerd water, 25 cc. sterk zoutzuur en 10 druppels bromium. Hierop wordt de vloeistof afgefilterd, het residu met een weinig water nagewasschen en vervolgens uitgeperst. Bij de verkregen vloeistof worden, nadat zij met ammonia alkalisch gemaakt is, achtereenvolgens onder omroeren 10 cc. magnesiarmixtuur en 5 cc. eener koud verzadigde natriumphosphaat-oplossing gevoegd, waardoor, bij aanwezigheid van arseenverbindingen, tegelijk met het ammoniummagnesiumphosphaat ook het ammoniummagnesiumarsenaat wordt neergeslagen.

Met laat het geheel 12 uur aan zich zelf over, filtreert af en wast het verkregen neerslag driemaal met verdunde ammonia (1 op 3) uit; vervolgens lost men het in verdund zwavelzuur (1 op 8) op.

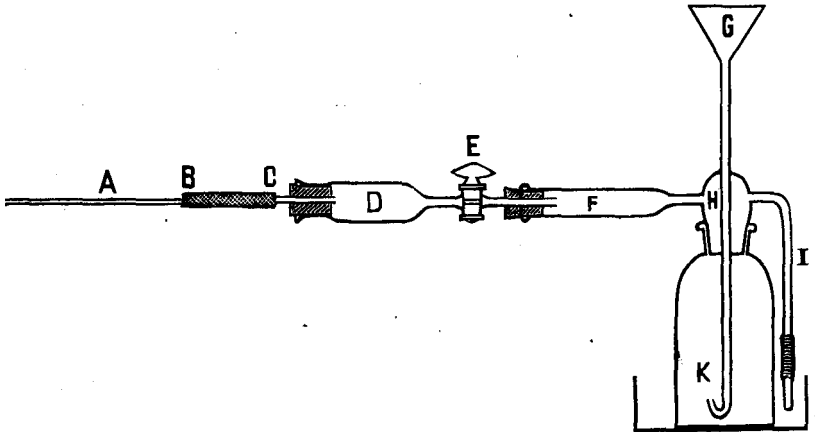
Ten einde de geringe hoeveelheid organische stof, die in deze oplossing aanwezig kan zijn, te destrueeren, kan men, hoewel dit meestal niet noodig is, de zwavelzure oplossing in een Kjeldahlkolf onder toevoeging van een weinig sterk salpeterzuur verhitten, tot zwavelzuurdampen beginnen te ontwijken. Vervolgens onderzoekt men de aldus verkregen vloeistof in het toestel van MARSH. Het hierbij gebruikte apparaat (Fig. 1) is als volgt samengesteld:

Als ontwikkelingstoestel van de waterstof wordt de flesch *K* gebezigd, door EYKMAN²⁾ aangegeven. De ingeslepen glazen stop van deze flesch draagt twee afvoerbuizen *F* en *I*, waarvan de eerste het ontwikkelde gas naar de gloeibuis *AC* voert, terwijl de tweede, die gedurende de vorming van den spiegel door een stukje caoutchoucslang en een glazen staafje afgesloten wordt, zoo noodig, dienen kan om het gas in een zilvernitraatoplossing

¹⁾ Tijdschrift voor toegep. Scheik. en Hygiëne, 4, 112 (1900—01); Zeitschr. f. analyt. Chem. 41, 11 (1902); Chemisch Jaarboekje 1904—05, 156.

²⁾ Verkrijgbaar bij J. C. TH. MARIUS te Utrecht.

te voeren. Door de trechterbuis *G*, eveneens in den stop vastgesmolten en van onderen eenigszins omgebogen, wordt de vloeistof ingegoten; tevens dient zij als veiligheidsbuis. Bij *H* bevindt zich een prop watten, die vooraf bij 110° gedroogd is; ook het buisje *F* is hiermede gevuld. Een tweede buisje *CE*, bij *E* van een kraan voorzien en eveneens met gedroogde watten gevuld, is met een gewone kurk in de buis *F* bevestigd. Ein-



delijk is in de buis *CE* weer met behulp van een kurk de gloei-buis *AB* gestoken. Deze is niet op de bekende wijze van vernauwingen en verwijdingen voorzien, maar wordt eenvoudig verkregen door het uittrekken eener moeilijk smeltbare buis van gewone afmeting tot op de vereischte wijidte. Bij *BC* is op de te verhitten plaats een rolletje kopergaas ter lengte van ± 6 cM. aangebracht, dat de buis tegen doorbuigen beschut, terwijl eindelijk bij *A* een slangetje bevestigd wordt, dat door stroomend water deze plaats voortdurend afkoelt.

Ten einde ter onderlinge vergelijking zekerheid te verkrijgen, dat de spiegel zich altijd op een plaats van gelijke wijidte vormt, wordt in het nauwe gedeelte der buis een breinaald ingevoerd en wordt op de plaats, waar deze blijft stuiten, het kopergaasje aangebracht, terwijl op een afstand van 5 cM. hiervan het caoutchoukbuisje wordt bevestigd.

De ontwikkelingsflesch *K* is in een schaal met koud water geplaatst, ten einde de gasontwikkeling te kunnen matigen. De verdere bewerkingen geschieden op de bekende wijze. Aan elk onderzoek gaat een blanco proef vooraf, waarbij men het

apparaat gedurende een half jaar laat werken, en eerst wanneer hierbij geen spiegel is ingetreden, wordt, zonder vernieuwde toevoeging van zink en zwavelzuur, de te onderzoeken vloeistof ingesloten.

Als voorloopige uitkomst van een systematisch onderzoek op bovengenoemde wijze verricht, kan worden medegedeeld, dat van 39 monsters behangselpapier slechts 1 als arseenvrij kon worden beschouwd, terwijl de overige alle arseen van sporen tot meer belangrijke hoeveelheden bevatten.

In aansluiting aan het hier vermelde kan nog worden medegedeeld, dat in het precipiteeren van het arseen als magnesium-ammoniumarsenaat een eenvoudig middel gelegen is, om ammonia arseenvrij te maken. Voor zooverre mij bekend, wordt in de verschillende toxicologische werken hiervoor geen methode aangegeven.

Door behandeling met broom, magnesiummixtuur en natriumphosphaat, op dezelfde wijze als boven voor het opsporen van het arseen is aangegeven, is het mogelijk, aan de ammonia het arseen te ontnemen, hetgeen door de volgende proef werd aangetoond. Bij 200 cc. z.g. zuivere ammonia van den handel, die in het toestel van MARSH een sterken spiegel gaven, kon na de bovenbedoelde behandeling in de vloeistof, die van het precipitaat was afgefilterd, geen arsenicum meer aangetoond worden.

Amsterdam, October 1904.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

Zitting van 24 Sept. 1904.

A. F. HOLLEMAN, *over de nitratie van digesubstitueerde benzolen*. Indien twee groepen in de benzolkern aanwezig zijn, wijzigen zij elkanders invloed op een nieuw intredende groep, zooals door quantitative proeven bewezen werd.

A. P. N. FRANCHIMONT en H. FRIEDMANN, *over het α' -tetramethylpiperidien*. Dit reageert zeer traag met zuurchloriden enz. en herinnert hierin aan het analoog gebouwde di-isopropylamien.

P. J. MONTAGNE, *over intramoleculaire atoomverschuiving bij benzpinakonen*. Bij den overgang van tetrachloorbenzpinakonen (alle Cl. atomen op paraplats) in tetrachloorbenzpinakolien blijft alle chloor op paraplatsen; daaruit volgt, dat vóór en na de ver-

huizing van de phenylgroep deze met haar zelfde atoom in het molekulare is gebonden, zoodat de verklaring, die NEF (A. 318,38) van deze reactie geeft, onjuist is.

J. MOLL VAN CHARANTE, over het sulfonisoboterzuur en eenige zijner derivaten. Bereidingsmethode van dit zuur, beschrijving van eenige zouten en andere derivaten.

A. F. H.

Personalia, enz.

Aan den chemicus bij de 8e afdeling van 's Lands Plantentuin, DR. E. C. J. MOHR, zal worden opgedragen zich naar Nederland en Amerika te begeven voor zijn voorbereiding voor de betrekking van chef-geoloog bij het departement van landbouw.

DR. A. H. W. ATEN en de Heer J. OLIE JR., te Amsterdam, zijn voor het studiejaar 1904—1905 benoemd tot assistenten aan het anorganisch-chemisch laboratorium van den hoogleeraar DR. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM aan de Universiteit van Amsterdam.

Ingekomen boeken, separatafdrukken, enz.

Rapport omtrent het gehalte van melk en den toestand der melkwinkels te 's-Gravenhage, uitgegeven door de Gezondheidscommissie aldaar.

Errata.

Blz. 803, regel 20, staat: RUSSELL⁴⁾, lees: RUSSELL^{3a)}. Toe te voegen als noot: ^{3a)} Journ. Chem. Soc. 84, 1263 (Dec. 1903).

Blz. 803, regels 20 en 21, staat: oxydatiesnelheid, lees: oxydatie-snelheid van phosphor.

Blz. 816: toevoegen bij DR. VAN LEENT's overdrnk: overdruk uit het Landbouwkundig Tijdschrift 1904.

Adresveranderingen.

Van scheikundigen in Nederland en Nederlandsch Indië en van Nederlandsche scheikundigen in het buitenland, zullen wij gaarne geregeld veranderingen van ambt of betrekking en adres in dit blad opnemen. Wij verzoeken belangstellenden beleefd mededeelingen dienaangaande te willen toezenden.