

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

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

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

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

Nr. 16. Amsterdam, 17 April 1909.

6^e Jaargang.

INHOUD: Dr. W. P. JORISSEN en J. RUTTEN, T., Naphtalinepikraat en de quantitative bepaling van naphtaline. — Dr. P. J. MONTAGNE, Iets over sterische hindernissen bij aromatische verbindingen. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriele mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Chemisch Jaarboekje 1909-'10. — Vraag en aanbod. — Errata.

Naphtalinepikraat en de quantitative bepaling van naphtaline,

DOOR

W. P. JORISSEN en J. RUTTEN.

1. Ruim 50 jaar geleden werd door FRITSCHÉ¹⁾ het naphtalinepikraat voor het eerst bereid. De analyse van de tusschen filtreerpapier in de lucht gedroogde stof, die een smeltpunt bleek te bezitten van 149°, werd als volgt verricht: 1.5 gr. werd met verdunde ammoniak tot het smeltpunt van de afgescheiden naphtaline verhit; na afkoeling (totdat de naphtaline weder vast was geworden) werd afgefiltreerd en het filtraat in een platinaschaal voorzichtig tot droog verdampt; verkregen werd 1.038 gr. ammoniumpikraat, corresponderend met 0.966 gr. pikrinezuur, waaruit volgt een pikrinezuurgehalte van 64.4%, terwijl berekend was 64.15%.

Terwijl de stof volgens FRITSCHÉ in alkohol, aether en benzol zonder ontleding oplosbaar zou zijn, bleek hem, dat water bij gewone temperatuur aan de kristallen oppervlakkig pikrinezuur onttrok, terwijl bij koken met water naphtaline vervluchtigde onder langzame ontleding der verbinding. „Ein Theil des Naphtalins aber löst sich dabei in der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 73, 285 (1858).

Lösung der Pikrinsäure auf, und aus der kochend filtrirten Lösung setzen sich beim Erkalten feine mikroskopische Nadeln der Verbindung von Naphtalin mit Pikrinsäure ab, welche also ein wenig löslich in Wasser ist".

PATERNÒ en NASINI ¹⁾, die het vriespunt der azijnzure oplossing bepaalden, vonden, dat de verbinding in verdunde oplossing praktisch geheel is gesplitst. Een overeenkomstig resultaat verkreeg ANSCHÜTZ ²⁾ bij benzoloplossingen; hij berekende voor het halve moleculairgewicht 178.5 en vond uit de vriespuntsverlaging 157 en 170.

Dat het naphtalinepikraat ook in gesmolten toestand voor een aanzienlijk bedrag ontleed is, bleek aan KREMANN ³⁾ en, onafhankelijk van hem, aan SAPOSCHNIKOW en RDUTLOWSKY ⁴⁾ bij de bepaling der smeltlijn van naphtaline-pikrinezuur-mengsels. De smeltlijn bleek n.l. bij het maximum (correspondeerend met 50 molecuulprocenten der beide stoffen) sterk afgeplat te zijn. KREMANN geeft daarbij als maximumsmeltpunt 147°, terwijl de eutektische punten door hem werden aangetroffen bij 4 en 92 mol. proc. pikrinezuur en temperaturen van 78° en 111°. Laatstgenoemden geven als smeltpuntsmaximum 149°.5 en vonden de eutektische punten bij 12 en 91.4 mol. proc. pikrinezuur en temperaturen van 77°.5 en 115° ⁵⁾.

2. Voor de quantitative bepaling van naphtaline (in vasten toestand) beveelt KÜSTER ⁶⁾ de volgende methode aan. De naphtaline of het naphtaline-bevattende mengsel wordt in een gesloten vrij dikwandig kolfje met overmaat van pikrinezuuroplossing op het waterbad verwarmd. De pikrinezuuroplossing, die bij gewone temperatuur ongeveer verzadigd is ($\pm \frac{1}{20}$ norm.), moet het kolfje tot aan den hals vullen. Een bevochtigde caoutchoukstop, die een glazen buisje doorlaat, hetwelk beneden is toegesmolten en op zijde beneden de stop een kleine opening bezit, sluit de kolf af. Na evacuatie met de waterstraalluchtpomp wordt het buisje zoover omhoog getrokken, dat de opening is afgesloten. Werd lang genoeg op het waterbad verwarmd en werd tijdens het afkoelen herhaaldelijk omgeschud, ten einde de gesublimeerde naphtaline weder op te lossen, dan waren de uitkomsten, door KÜSTER ver-

1) Gazz. chim. ital. 19, 202 (1889). 2) Lieb. Ann. 253, 346 (1889).

3) Sitz. Ber. Akad. Wien, Math. naturw. Kl. 113, Abt. IIb, 844 (1904).

4) Journ. der russ. phys. Ges. 35, 1073 (1904).

5) Zie voor verbindingen van pikrinezuur met andere koolwaterstoffen en met β -naphtol, o. a. BERTHELOT, Bull. soc. chim. Paris 7, 30 (1867), BEHREND, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 405 (1892), ibid. 10, 265 (1892), KURILOFF, ibid. 23, 673 (1897), 24, 441 (1897).

6) Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 1101 (1894).

kregen, bevredigend. Na filtratie van het afgescheiden pikraat werd een bepaald gedeelte der vloeistof getitreerd met barytwater, waarbij lakmoïd als indicator diende (overgang van bruingeel tot groen).

3. Het binden van naphthaline door pikrinezuur is door COLMAN en SMITH ¹⁾ toegepast op de naphthalinebepaling in steenkolengas: Zij voeren 10–15 cub. voeten gas, met een snelheid van $\frac{1}{2}$ –1 cub. voet per uur, door 4 kolfjes, waarvan het eerste (van \pm 300 c.c.) 100 c.c. eener bij gewone temperatuur ongeveer verzadigde oplossing van pikrinezuur bevat. De volgende twee kolfjes bevatten elk 50 c.c. der oplossing, terwijl het vierde leeg is en voor het opvangen van mogelijk overspattende oplossing dient. Na afloop van het gasdoorleiden, wordt de inhoud van alle vier kolfjes overgebracht in het eerste. Daar hun gebleken was, dat naast naphthalinepikraat ook vrij naphthaline op den bodem ligt, wordt nu verhit op de door KÜSTER aangegeven wijze. Na een nacht te hebben laten staan, wordt het pikraat afgefiltreerd en gewasschen met een weinig water ²⁾. Vervolgens wordt het filtraat verdund tot 500 c.c. en worden daarvan 100 c.c. getitreerd met 0.1-normaal bariumhydroxyde of natriumhydroxyde-oplossing (lacmoïd als indicator gebruikende. ³⁾

De uit de oplossing verdwenen hoeveelheid pikrinezuur, vermenigvuldigd met 0.559, geeft dan de hoeveelheid naphthaline. Ter contròle van de methode voerden zij lucht door een gewogen U-buisje met naphthaline. Zij vonden op deze wijze:

Verdamp't uit het	Berekend uit de
U-buisje:	titratie:
40 mgr.	38 mgr.
29 "	30 "
86 "	85 "
261 "	254 "
110 "	106 "
129 "	126 "
150 "	136 ⁴⁾ "

In plaats van een caoutchoukstop met het boven beschreven buisje

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1900; Journ. of Gaslighting 1900 (March 27th).

²⁾ Volgens COLMAN en SMITH lossen 100 c.c. water van 14° 0.1857 gr. naphthalinepikraat op (vergelijk echter blz. 271).

³⁾ De loog wordt op zuiver pikrinezuur gesteld, waarbij dezelfde indicator wordt gebruikt.

⁴⁾ In dit geval was het pikraat volgens hen met te veel water gewasschen (vergelijk blz. 271).

wordt ook wel een kurk ¹⁾ gebruikt met afvoerbuisje, dat in een bekerglaasje met een weinig pikrinezuuroplossing reikt; er wordt dan verhit tot ongeveer 60° en wel totdat zoowel naphthaline als pikraat zijn opgelost. ²⁾

Het pikraat wordt bovendien niet altijd bepaald door titratie van het niet gebonden pikrinezuur; ook wordt het pikraat wel afgefiltreerd (over uitwasschen wordt niet gesproken), gedroogd in vacuo of in een warme kamer en gewogen ³⁾.

Dat er bij de COLMAN-SMITH-KÜSTER-methode factoren in 't spel zijn, die onjuiste uitkomsten kunnen veroorzaken, blijkt wel praktisch daaruit, dat niet alleen J. NIERMEYER ⁴⁾ vermeldt, dat het hem niet mocht gelukken bevredigende resultaten te verkrijgen, maar ook de tweede van ons (RUTTEN), die te zamen met de heeren J. F. P. SCHÖNFELD, T. en Jhr. D. G. VAN TEYLINGEN talrijke bepalingen volgens deze methode verrichtte, steeds veel te lage resultaten verkreeg ⁴⁾. Toen door hen werd getracht de methode zoodanig te wijzigen, dat het pikraat werd afgefiltreerd, gewasschen, ⁵⁾ gedroogd in een exsiccator en gewogen, bleek hoogstens 82 % van de naphthaline teruggevonden te worden.

4. Nog dienen genoemd te worden de volgende drie wijzigingen der bovenvermelde methode.

DICKENSON GAIR ⁶⁾ gebruikt ter opvang van de naphthaline uit lichtgas (dat vooraf van ammonia is bevrijd) twee waschfleschjes met azijnzuur (s. g. 1.044) en een met pikrinezuuroplossing (contrôle fleschje). Na afloop van de absorptie wordt de inhoud der drie fleschjes gemengd en wordt een overmaat van geconcentreerde pikrinezuuroplossing toegevoegd. Het pikraat wordt vervolgens afgefiltreerd, gedroogd in vacuo of in een warme kamer en gewogen (van uitwasschen wordt niet gesproken).

Hij vermeldt de volgende resultaten:

¹⁾ Of aan een kurk de voorkeur te geven is, omdat caoutchouk naphthaline oplost, vonden wij niet vermeld.

²⁾ Vergelijk DICKENSON GAIR, Journ. Soc. Chem. Ind. 30 Dec. 1905, p. 1279.

³⁾ „Het Gas” Febr. 1908. Deze voerde lucht door een U-buisje met naphthaline en woog dit voor en na de proef.

⁴⁾ „Het Gas” 1908, blz. 447 (Over naphthalinebepalingen in steenkolengas, door J. RUTTEN, T.) Ook zij voerden lucht of gezuiverd steenkolengas door een gewogen buisje met naphthaline.

⁵⁾ Zie over den invloed daarvan blz. 271 van onze mededeeling.

⁶⁾ Journ. Soc. Chem. Ind., Dec. 30, 1905, p. 1279.

Ingevoerde naphthaline als damp (in grains):		Terugggevonden (in grains):
0.500	} steenkolengas door	0.470
0.800		0.778
0.500	} lucht door naphthaline gevoerd.	0.491
0.550		0.537
0.400		0.394
0.400		0.394

Vergelijkende proeven met de COLMAN-SMITH-methode gaven het volgende:

DICKENSON GAIR grains naphthaline per 100 cb. feet steenkolengas.		COLMAN en SMITH grains naphthaline per 100 cb. feet steenkolengas.
39.4	} zuiver gas.	38.4
30.1		29.5
31.3		32.0
38.3		38.2
33.1	} onzuiver gas.	36.7
35.8		35.8
55.6		48.4

SOMERVILLE ¹⁾ doet de naphthaline-absorptie plaats vinden in alcohol (70-procentigen). Na neutralisatie van de ammonia van het gas met oxaalzuur en filtratie, wordt een overmaat van geconcentreerde pikrine-zuuroplossing toegevoegd. Het pikraat wordt weer afgefiltreerd, langzaam gedroogd en gewogen.

Volgens COLMAN ²⁾ zouden echter bij laatstgenoemde wijziging ook andere koolwaterstoffen (o.a. xylol) worden opgenomen. Hij verkreeg zoo een pikraatmengsel, dat bij 90° smolt en bij ontleding met natron een mengsel van naphthaline en andere koolwaterstoffen gaf.

Ten slotte de wijziging, voorgesteld door STAVORINUS. ³⁾ Deze voert het gas door ijszijn, verdunt na afloop van de proef met gedestilleerd water (terwijl hij dan ook wel het zuur neutraliseert), filtreert de afgescheiden naphthaline af door een bij 100° gedroogd filter en wast met water. Vervolgens brengt hij het filter op een kristalliseerschaaltje, waarin 5 gr. pikrinezuur zijn afgewogen, voegt 50 c.c. sterken alcohol toe, verdampt dezen op het waterbad en droogt tot constant

¹⁾ Aangehaald door DICKENSON GAIR zonder opgaaf van literatuur.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. Dec. 30 1905, p. 1280.

³⁾ „Het Gas” October 1905, blz. 477.

gewicht. Zelfs „na 6 en 10 uren verwarmen op het kokende waterbad”, en ook na opnieuw de oorspronkelijke hoeveelheid alcohol te hebben toegevoegd, zou het gewicht onveranderd blijven.

J. NIERMEYER¹⁾ daarentegen nam waar, dat bij deze methode naphtaline verdampt (na 2 uren verwarmen op het waterbad bedroeg de gewichtsafname in twee proeven resp. 0.1692 en 0.1906 gr.)

RUTTEN²⁾ en zijn medewerkers, die een groot aantal proeven volgens STAVORINUS' methode verrichtten, vonden, ook bij zeer grooten overmaat van pikrinezuur en werkende bij 60° een aanzienlijke gewichtsafname. Bij lang genoeg voortgezette verhitting op een temperatuur van 100° verdween ten slotte al de naphtaline.³⁾

5. Door den tweede van ons (RUTTEN) is nu een waarneming gedaan, die geleid heeft tot een rationeele methode. Hij merkte n.l. op, dat, indien onopgelost pikrinezuur op den bodem der waschfleschjes ligt, al de ingevoerde naphtaline wordt omgezet tot pikraat.

De methode wordt door hem als volgt beschreven⁴⁾

„Van een koud-verzadigde pikrinezuuroplossing worden b.v. 250 cm³. tot 150 cm³. ingedampt en de ingedampte vloeistof over twee waschfleschjes verdeeld.

„Al spoedig scheiden zich in de waschfleschjes kristallen van 't pikrinezuur af, omdat de vloeistof door indamping oververzadigd is geworden. Door deze waschfleschjes wordt nu het te voren van teer, cyaan, zwavelwaterstof en ammoniak gereinigde gas geleid met een snelheid van 30 à 40 liter per uur.

„Nadat zich in het eerste fleschje een flinke hoeveelheid pikraat heeft gevormd, wordt de hoeveelheid doorgestroomd gas afgelezen en de geheele inhoud der waschfleschjes *met zorg* in de maatkolf van 250 cm³. teruggebracht. Zijn de fleschjes geheel schoon, dan wordt de kolf tot 250 met water bijgevuld, gesloten en een half uur op 40° C. verhit en geschud, opdat de pikrinezuur-kristallen gemakkelijker oplossen.

„Daarna wordt op kamertemperatuur afgekoeld, gedeeltelijk afgefiltreerd (het volume van 't precipitaat wordt verwaarloosd) en 25 cm³. van het filtraat na toevoeging van 20 druppels lakmoestinctuur met

1) Ibid. Febr. 1908, blz. 73.

2) Ibid. 1908, blz. 448.

3) Zij merkten op, „dat pikrinezuur alleen zelf reeds neiging vertoont om, zij het in geringe mate, bij temperaturen tegen 100° C. te vervluchtigen” (vergelijk blz. 268).

4) „Het Gas” 1908 blz. 449.

kali getitreerd, totdat de bekende plotselinge kleuromslag (oranjegeel-roodachtig groen) heeft plaats gehad. Van de oorspronkelijke, koud verzadigde pikrinezuur-oplossing worden eveneens 25 cM³. getitreerd; 't verschil in cub. centimeters tusschen beide titraties vermenigvuldigd met 10 en met 12,8 geeft het aantal mGr. naphthaline, dat uit de afgelezen hoeveelheid gas is geabsorbeerd. De contrôleproeven hebben wij als volgt ingericht: Gedroogde lucht of gedroogd gas worden over naphthaline gezogen (gewogen U-buisje, eensdeels met naphthaline, anderdeels met chloorcalcium gevuld) en daarna geleid door waschfleschjes, waarin zich de op boven beschreven wijze bereide pikrinezuuroplossing bevindt. Nadat voldoende pikraat gevormd is, wordt 't U-buisje teruggewogen en met de vloeistof gehandeld, zooals hierboven beschreven is.

„De resultaten waren als volgt: ²⁾

Gewichtsverlies	Teruggewonden
U-buisje.	naphthaline.
a. 147 mGr.	145 mGr.
b. 158 „	154 „
c. 139 „	141 „
d. 215 „	217 „
e. 380 „	383 „

enz. enz.”

6. Hoewel de quaestie van de naphthalinebepaling in steenkolengas dus praktisch was opgelost, ¹⁾ leek het ons, bij een gezamenlijke bespreking der bovenbeschreven methode, gewenscht eenige eigenschappen van het naphthalinepikraat nader te onderzoeken, een verklaring te geven van eenige der bovenvermelde waarnemingen en de grondslagen der methode nader aan te duiden.

Allereerst werd zuiver naphthalinepikraat bereid door aequimoleculaire hoeveelheden naphthaline (puriss. cryst., pro uso interno, MERCK) en pikrinezuur (Pharmacia's gegarandeerd zuivere reagentia, Pharm. Handelsvereeniging, Amsterdam), op te lossen in warmen alcohol en

¹⁾ J. NIERMEYER („Het Gas” Febr. 1908, blz. 73) raadt aan, bij constante temperatuur een bekend volume van het steenkolengas te voeren door een buis met naphthaline, (bij zoodanige snelheid, dat het gas zich daarmede kan verzadigen) en te bepalen, hoeveel naphthaline het gas daaruit nog opneemt. Hij berekent dan de spanningsvermeerdering van de naphthaline in het gas, trekt deze af van de maximumspanning en berekent uit de zoo gevonden naphthalinespanning in het oorspronkelijke gas het oorspronkelijke naphthaline-gehalte.

de oplossing na filtratie af te koelen. Na omkristallisatie uit alcohol werd het praeparaat gedroogd door persen tusschen filtreerpapier en bewaard in een exsiccator boven chloorcalcium. Het smeltpunt bleek $151^{\circ}.5$ te zijn (thermometer uit een stel van ANSCHÜTZ).

Van de naphthaline en het pikrinezuur bleken de smeltpunten bij 80° en $121^{\circ}.5$ te liggen.

Met het oog op de „methode-STAVORINUS” werd nu het kookpunt bepaald van alcoholische oplossingen van bekende concentratie.

Gebruikt werd daartoe het toestel van LANDSBERGER. ¹⁾ Gevonden werd bij oplossingen, die respectievelijk 5.68 gr. en 11.67 gr. per 100 gr. alcohol bevatten, kookpuntsverhoogingen van $0^{\circ}.345$ en $0^{\circ}.650$, waaruit een moleculair gewicht van 189, resp. 206, volgt. Daar het halve moleculair-gewicht van het pikraat 178.6 bedraagt, wordt dus, in overeenstemming met de waarnemingen van PATERNO en NASINI en van ANSCHÜTZ, die de vriespunten van oplossingen van azijnzuur en benzol bepaalden, ook in alcohol een zoo goed als geheele splitsing waargenomen.

Dit verklaart het feit, dat reeds bij het verdampen der alcoholische oplossing van het pikraat een deel van de naphthaline verdampt, zooals J. NIERMEYER ²⁾ en J. RUTTEN ³⁾ waarnamen. ⁴⁾ Toen door ons het zuivere pikraat zelf in een warmwaterdroogstoof bij 100° werd verhit, bleek ten slotte al de naphthaline te verdampen. Zoo gaf 1.1635 gr. pikraat, na eenige dagen verhit te zijn, een residu wegende 0.7440 gr., terwijl de hoeveelheid pikrinezuur, in het pikraat aanwezig, 0.7467 gr. bedroeg. Ook het pikrinezuur schijnt dus een geringe vervluchtiging te ondergaan; de wand van het weegfleschje bleek geheel geel gekleurd te zijn.

1) Ber. deutsch. chem. Ges. 1898, 458.

2) l. c. p. 73.

3) l. c. p. 448.

4) STAVORINUS (l. c. p. 479), volgens wien, zooals boven reeds werd medegedeeld, bij verdamping van de alcoholische oplossing van naphthalinepikraat en droging van het residu tot constant gewicht het pikraat quantitatief zou achterblijven, vermeldt, dat bij verdamping van een aetherische oplossing van naphthaline en pikrinezuur alleen laatstgenoemde stof achterblijft. Hij merkt daarbij op: „Eigenaardig, dat in aetherische oplossing geen verbinding ontstaat”. Hij stelt dus blijkbaar de aetherische oplossing tegenover de alcoholische. Nu vervluchtigt wel blijkbaar bij verdamping van de aetherische oplossing meer naphthaline dan bij die van de alcoholische oplossing, doch daaruit mag niet worden besloten, dat in eerstgenoemde oplossing geen naphthalinepikraat zou ontstaan uit naphthaline en pikrinezuur.

Dat men, bij oplossen van aequivalente hoeveelheden pikrinezuur en naphthaline in zoo weinig mogelijk kokenden aether, daaruit het pikraat kan laten kristalliseeren en dit ook uit aether onveranderd kan omkristalliseeren, bleek ons proefondervindelijk.

Dat de „methode-STAVORINUS” dus geheel onbruikbaar is, behoeft na het hier en het boven medegedeelde wel geen betoog.

7. Ten slotte werd een aantal oplosbaarheidsbepalingen verricht, met het oog op het gedrag van het naphtalinepikraat ten opzichte van water en van verzadigde pikrinezuuroplossing.

In een thermostaat, waarvan de temperatuur op 25° werd gehouden, werden de volgende complexen gedurende eenige weken geschud:

I en II.	75 c.c. water,	5	gr. pikrinezuur.						
{	III.	100 c.c.	5	”	”	2½ gr. pikraat.			
	IV.	”	5	”	”	5	”	”	
{	V.	”	2½	”	pikraat	5	”	naphtaline.	
	VI.	”	5	”	”	5	”	”	

In 100 gr. oplossing bleken toen aanwezig te zijn:

	I	II.	Ge-midd.	III	IV	Ge-midd.	V	VI	Ge-midd.
Pikrinezuur gr.	1.340	1.318	1.33 ½	1.430	1.444	1.44	0.185	0.180	0.183
Naphtaline gr.	—	—	—	0.0032	0.0021	0.0027	spoor	spoor	spoor

Het pikrinezuurgehalte werd bepaald door bij I en II het grootste gedeelte en bij III, IV, V en VI ongeveer de helft der verkregen oplossing te verwarmen met overmaat van kaliloog (ongeveer 0.1 norm.) en terug te titreeren met zwavelzuur (ongeveer 0.1 norm.), waarbij phenolphthaleïne als indicator diende. De loog was gesteld op zuiver droog pikrinezuur²⁾. Drie bepalingen, waarbij de hoeveelheid pikrinezuur 0.8 tot 1 gr. bedroeg, gaven als resultaat, dat 1 c.c. loog neutraliseerde resp. 26.67, 27.08 en 26.65 mgr. pikrinezuur, gemiddeld 26.80 mgr.

Het naphtalinegehalte werd bepaald door toevoeging van overmaat van 10-procentige natronloog aan een gewogen hoeveelheid der oplossing, affiltreeren van de afgescheiden naphtaline door middel van een buisje, waarin een prop uitgegloeid asbest, uitwasschen met water en verbranden³⁾ in een zuurstofstroom met behulp van koperoxyde (zooals bij een elementairanalyse). Het kooldioxyde werd op

1) MARCHAND, Jahresber. 1847-'48, 539, vond bij 20° 1.21 en bij 26° 1.36.

2) BEHREND, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 266, (1892), KURILOFF, ibid. 24, 457 (1897).

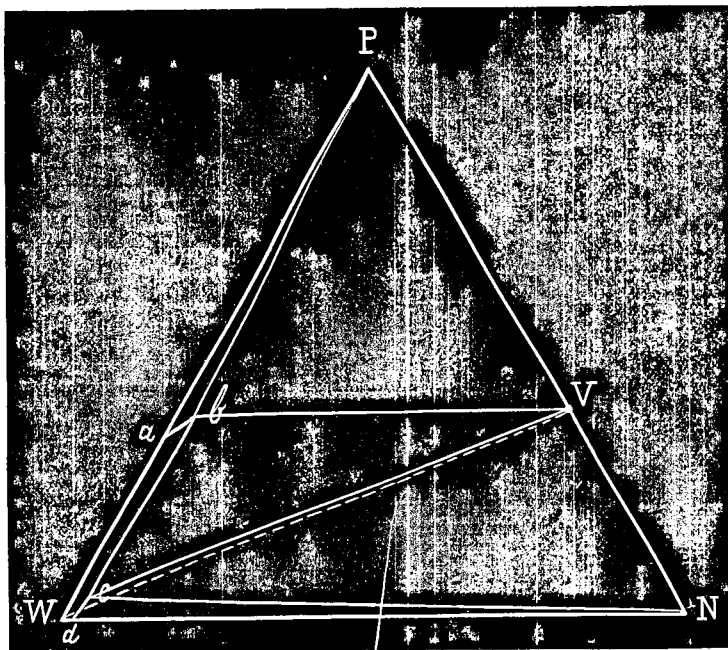
3) Drogen in exsiccator en wegen gaf te lage resultaten, blijkbaar door verdamping van naphtaline met water.

bekende wijze opgevangen in een buisje met natronkalk (en chloorcalcium).

Contrôlebepalingen werden uitgevoerd met zuiver naphthalinepikraat, dat op dezelfde wijze werd behandeld met natronloog, enz. Gevonden werd daarbij :

Naphtaline-pikraat	Kooldioxyde uit de afgescheiden naphtaline opgevangen.	Naphtaline daaruit berekend	Naphtaline berekend uit het pikraat
41.1 mgr.	48.8 mgr.	14.2 mgr.	14.7 mgr.
56.1 "	65.1 "	19.0 "	20.1 "

8. Men kan nu de uitkomsten der oplosbaarheidsbepalingen op bekende wijze ¹⁾ in teekening brengen met behulp van een gelijkzijdigen driehoek, waarvan de hoekpunten de componenten water, naphthaline en pikrinezuur aanduiden (W, N, P). De geringe grootte der oplos-



baarheden veroorlooft echter slechts de figuur zeer schematisch te teekenen; *a* geeft aan de oplosbaarheid van pikrinezuur in water, *d*

¹⁾ Vergelijk SCHREINEMAKERS, dit weekblad I, 329 (1904).

die van naphthaline in water (in werkelijkheid valt *d* praktisch met *W* samen en is *Wa* slechts ruim $\frac{1}{100}$ van *WP*), *b* geeft aan de samenstelling der oplossing, die in evenwicht is met pikrinezuur en naphthalinepikraat, *c* die der oplossing, welke in evenwicht is met naphthaline. *V* duidt aan het pikraat (35.80 % naphthaline en 64.14 % pikrinezuur).

Trekken wij de lijn *WV*, dan stellen punten daarvan complexen voor van pikraat en water, welke, zoolang men binnen den driehoek *VcN* blijft, uiteenvallen in pikraat, naphthaline en oplossing *c*. Hoe meer water men neemt, des te minder pikraat blijft er over en des te meer naphthaline wordt er afgescheiden.

Neemt men hoeveelheden water en pikraat, corresponderende met het snijpunt van de lijn *WV* en *cN*, dan verdwijnt het pikraat geheel en houdt men alleen oplossing *c* en naphthaline over. Men is dan al zeer dicht bij *W* gekomen.

Dat bij toevoeging van meer water (dus binnen sektor *dcN*) de hoeveelheid vast naphthaline hoe langer hoe kleiner wordt, kan verder buiten bespreking blijven.

Ook de mogelijkheid, het pikraat om te kristalliseeren uit pikrinezuuroplossingen, waarvan het pikrinezuurgehalte ligt boven zeker klein bedrag, laten we rusten. Daar het pikraat omgekristalliseerd kan worden uit alcohol, valt blijkbaar in de oplosbaarheidsfiguur van het systeem alcohol-naphthaline-pikrinezuur de lijn *WV* (in dat geval *AV*) binnen den sektor *bVc*.

9. Uit het voorgaande kan nu in de eerste plaats worden afgeleid, dat het door *COLMAN* en *SMITH* voorgeschreven wasschen van het pikraat, al geschiedt dit met „weinig” water, te verwerpen is. Aan de ontleding door het waschwater moeten ook, voor een deel, wellicht voor een groot deel, de lage resultaten worden toegeschreven, die de tweede van ons (*RUTTEN*) verkreeg bij zijn pogingen om de naphthaline quantitatief te bepalen door weging van het afgefiltreerde, *gewasschen* en gedroogde pikraat.

Dat 100 c.c. water van 14° 0.1857 gr. naphthalinepikraat oplossen, zooals *COLMAN* en *SMITH* vermelden (vergelijk noot 2 op blz. 263), moet dus in verband met het bovenstaande anders worden geïnterpreteerd.

In de tweede plaats volgen uit het voorgaande ook de beide grondslagen, waarop de methode-*RUTTEN* berust.

Volgens den fasenregel kunnen pikrinezuur, naphthalinepikraat en naphthaline niet te gelijk in evenwicht zijn met de verzadigde oplossing. Is de oplossing in evenwicht met pikrinezuur en naphthaline-

pikraat, dan zal, bij toevoeging van naphthaline, deze stof worden omgezet tot pikraat, zoolang vast pikrinezuur aanwezig is.

Dit is dus de eerste grondslag. De tweede wordt geleverd door het feit, dat de oplosbaarheid van het pikraat in de verzadigde pikrinezuuroplossing gering is (bij 25° werden in 100 gr. oplossing slechts 3 mgr. naphthaline gevonden). In een niet geheel verzadigde oplossing, zooals men bij de naphthalinebepaling aantreft op het oogenblik, waarop men het pikraat gaat affiltreeren, is zij nog iets kleiner.

Leiden, Anorgan. chem. univ. lab.,
 's-Gravenhage, Gemeente-gasfabriek Trekvliet, Maart 1909.

lets over sterische hindernissen bij aromatische verbindingen,

DOOR

P. J. MONTAGNE.

(Voordracht, gehouden in de vergadering van de „Leidsche
 chemische Kring” van 14 Jan. 1909).

In 1894 deed V. MEYER de merkwaardige mededeeling ¹⁾; dat benzoëzuurderivaten, waarbij de beide ortho-standige waterstofatomen door andere atomen of groepen vervangen waren, bij behandeling met alkohol en zoutzuur geen of zeer geringe hoeveelheden ester vormden. Als verklaring van dit verschijnsel meende hij te moeten aannemen, dat die beide substituenten de carboxylgroep a. h. w. insloten, en dus de toetreding van het alcoholradicaal beletten of belemmerden. ²⁾ Dat de oorzaak van de niet-esterificeerbaarheid niet gelegen was in de onbestaanbaarheid of onbestendigheid van den te vormen ester, toonde hij daardoor aan, dat die ester uit het zilverzout en een joodalkyl zonder eenige moeite te verkrijgen was.

¹⁾ Ber. 27, 1586.

²⁾ V. MEYER is evenwel niet de eerste geweest, die dergelijke waarnemingen gedaan en er een zoodanige verklaring voor gegeven heeft. In de laatstverschene afl. der Ber. (40, 4357) maakt KEHRMANN aanspraak op de prioriteit.

Wanneer het nu een wegversperring is, die de esterificatie belet, dan moet de mate van belemmering onafhankelijk van den aard van de substituenten zijn, maar afhankelijk van de *grootte*.¹⁾ Wat wij hier onder *grootte* moeten verstaan, levert eenige moeilijkheden op. V. MEYER begint met er op te wijzen, dat de *ruimte*, door de substituenten ingenomen, hier alleen in aanmerking komt, maar neemt dan vervolgens de *atoomgewichten* als maatstaf, en verdedigt dit door op te merken, dat de getallen, die de atoomvolumina aangeven, nog te veel onzeker bevatten. Bovendien, wat moeten wij hier onder atoomvolumen verstaan? Waarschijnlijk, dunkt me, hun slingeringsruimte. Doen we dat, dan is het duidelijk, dat die getallen nooit constante grootheden kunnen zijn. Deze ruimte toch zal afhangen van de amplitudo's der in de nabijheid liggende atomen en van den vorm van het molekuul; en deze kunnen een verkleinenden, maar ook een vergrootenden invloed hebben. Dat dit niet denkbeeldig is, moge blijken uit de volumina der drie isomeere phtaalzuren, die bij gelijke samenstelling een andere groepeerings der atomen bezitten:

phtaalzuur	84.2 - 89.4
isophtaalzuur	91.4 - 94.6
terephthaalzuur	98.6

Hier worden dus door dezelfde atomen, afhankelijk van hun onderlinge groepeerings, verschillende ruimten ingenomen.

Maar er is nog iets. Door V. MEYER²⁾ is er reeds op gewezen, dat alleen de ruimte, ingenomen door dat deel der groep, dat aan de carboxylgroep grenst, van invloed is, zoodat het zeer te begrijpen is, dat de methylgroep en de cetylgroep een even grooten invloed op de esterificatie uitoefenen.³⁾ Ditzelfde moet natuurlijk ook bij andere groepen het geval zijn, ook bij kleinere, zoodat ook daarom de getallen der volumina nooit een maatstaf kunnen zijn voor hun ruimtelijken invloed op een bepaald punt van het molekuul. Wij moeten dus beginnen met ons op het experimenteele standpunt te plaatsen, en te zien welke atomen en groepen den grootsten invloed uitoefenen. Wij komen dan tot de conclusie, dat die invloed onafhankelijk schijnt te zijn van hun chemisch karakter, maar in rechtstreeksch verband staat met hun atoomgewichten.

Zooals reeds is opgemerkt beletten de beide ortho-groepen de esterificatie *geheel of gedeeltelijk*. Het blijkt nu, dat de groepen en atomen,

1) Ber. 29, 842; 28, 1258 s.q.q.

2) Ber. 29, 843.

3) Ber. 28, 2789 noot.

die de esterificatie *geheel* beletten, een hoog atoomgewicht hebben, terwijl die met een laag atoomgewicht de esterificatie slechts belemmeren, zooals uit de volgende tabellen blijkt:

esterificatie wordt <i>gedeeltelijk</i>	esterificatie wordt <i>geheel</i>
belemmerd door:	belet door:
CH ³ = 15	Cl = 35,5
OH = 17	NO ₂ = 46
F = 19	Br = 80
	I = 127

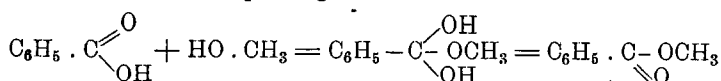
V. MEYER komt dan ook tot de conclusie ¹⁾, dat het atoomgewicht hier beslissend is, en dat dit dus in verband moet staan met de ruimte, door het atoom of de groep ingenomen.

Tusschen den invloed, door de atomen en groepen uitgeoefend, en de TRAUBE'SCHE voluminagetallen, schijnt geen verband te bestaan. Volgens TRAUBE is:

Cl = 13,2	CH ₃ = 14,2
Br = 17,7	F = 5,5
I = 21,4	NO ₂ = 6,1

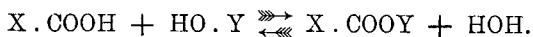
Had de invloed op de esterificatie plaats volgens deze atoomvoluminagetallen, dan zouden bijv. F en NO₂, en Cl en CH₃ een gelijkwaardigen invloed moeten uitoefenen, wat in strijd is met de waargenomen feiten.

Hoe heeft nu de esterificatie plaats? Wij kunnen daaromtrent verschillende veronderstellingen maken. De meest aannemelijke wordt die geacht, waarbij een voorafgaande additie van den alkohol wordt aangenomen, en dan afsplitsing van water:



In verband met deze voorstelling formuleert WEGSCHEIDER ²⁾ de regel der sterische hindernis zelfs zoo: reacties, waarbij additie aan een dubbelen band voorafgaat, worden door orthosubstituenten gemakkelijk belemmerd.

De esterificering moet beschouwd worden als een omkeerbaar proces:



Gewoonlijk vindt men aangegeven, dat dit hier niet het geval is, steunende op een proef van GOLDSCHMIDT ³⁾, die aangetoond heeft, dat de s-trinitrobenzoëzure aethylester onder de omstandigheden, waaronder de estervorming beproefd is (alcohol, zoutzuur en een spoor water)

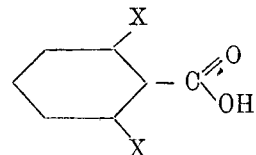
1) Ber. 29, 843.

2) Ber. 28, 2535.

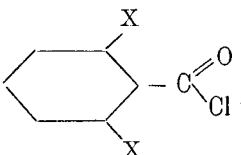
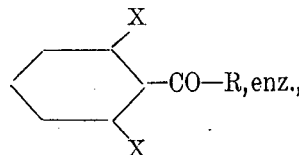
3) Ber. 28, 3226.

niet verzeept wordt. Hierbij dient evenwel opgemerkt te worden, dat deze wijze van zeggen nu wel onze gewone wijze van uitdrukking is, maar eigenlijk moest luiden: indien er verzeeping plaats gehad heeft, dan is de hoeveelheid zuur, gevormd in den tijd der proefneming, zoo gering, dat zij aan onze waarneming ontsnapt. Dat er absoluut niets gevormd is mogen wij niet beweren. 't Is dus best mogelijk, dat ook hier de esterificatie een omkeerbare reactie is, waarbij onder de omstandigheden, waaronder de proef plaats vindt, beide reacties uiterst langzaam verlopen; de verzeeping evenwel nog langzamer dan de esterificatie.

Toen V. MEYER zeide, dat de esterificatie door twee atomen of groepen in ortho-stand bij aromatische carbonzuren belemmerd werd, drukte hij daarmede alleen de waargenomen feiten uit; toen hij evenwel als verklaring gaf, dat de carboxylgroep a. h. w. te veel ingesloten was, zoodat de alcoholgroep er niet bij kon komen, gaf hij daarmede een hypothese, die ook op andere reacties beproefd kon worden.

Indien toch in  de H zoo ingesloten is, dat er geen

ander lichaam bij kan komen, dan moet dit ook gelden voor bijv. Cl in

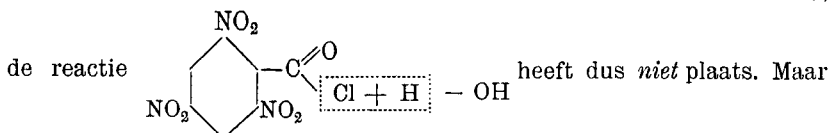
 , voor CO in de ketonen  enz.,

in 't algemeen voor alle reacties, waarbij een atoom of groep, ingesloten tusschen twee andere, in reactie treden moet. In tal van gevallen is dit dan ook inderdaad gebleken het geval te zijn, zoodat het begrip *sterische hindernis* een algemeen scheikundig begrip geworden is, en dienst doet ter verklaring van tal van afwijkende en niet of traag verlopende reacties. Ik wil nu niet deze gevallen bespreken of opnoemen; wie daarin belang stelt, kan in ieder boek over stereochemie een meer of minder uitgebreid overzicht daarvan vinden. Maar wel wil ik de vraag opperen: is deze regel der sterische hindernis algemeen geldig? wordt *altijd* een reactie op een groep, ingesloten tusschen twee andere, verhinderd of belemmerd? En het antwoord is: in geen deele! Er zijn uit de literatuur tal van gevallen te putten, waarbij wij een sterische hindernis zouden verwachten, maar

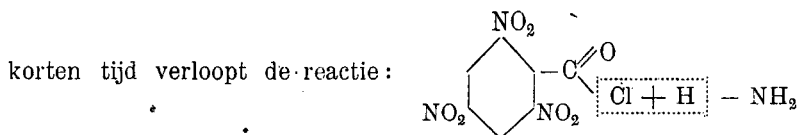
deze niet optreedt. Een geval hebben wij reeds gehad: diorthogesubstitueerde zuren, die met alcohol en zoutzuur geen ester vormden, vormden zeer gemakkelijk een zout, bijv. een zilverzout, waaruit dan weer zeer gemakkelijk de ester te verkrijgen was.

V. MEYER¹⁾ heeft zich uit deze moeilijkheid willen redden door te zeggen, dat alleen bij langzaam verloopende reacties de regel der sterische hindernis opgaat; niet bij snelverloopende. En dat ondanks de beide orthosubstituenten uit het zilverzout gemakkelijk de ester te verkrijgen is, verklaart hij zoo, dat het zilveratoom a. h. w. plaats gemaakt heeft voor de alkylrest. Een dergelijke redeneering schijnt mij nu toe niet veel waarde te bezitten. De conclusie, die ik uit deze beide feiten zou willen trekken is deze, dat klaarblijkelijk de beide orthogroepen niet *steeds* een belemmerenden invloed uitoefenen, maar dat dit samenhangt met en afhangt van wat er op de diorthogesubstitueerde verbinding inwerkt. Ter verdediging van deze stelling zal het mij niet moeilijk vallen bewijsmateriaal bij te brengen. De volgende voorbeelden wijzen bijna alle in die richting. Ze zullen aantonen, dat de regel der sterische hindernis, zooals ik reeds opgemerkt heb, volstrekt niet algemeen geldig is.

In overeenstemming met de leer der sterische hindernis wordt het 2.4.6. trinitrobenzoylchloride door water in de koude niet ontleed²⁾;



niet te rijmen hiermede is de reactie met waterige ammoniak; in



in de koude volledig.³⁾

In het eerste geval hebben wij dus, om het gewone spraakgebruik te volgen, met een vastgebonden, in het tweede geval met een losgebonden chlooratoom te doen. Dit heeft nu niets vreemds; ten onrechte toch wordt gewoonlijk in 't algemeen van een vast- of losgebonden atoom gesproken. De grootere of geringere sterkte toch, waarmede een atoom gebonden is, heeft altijd slechts betrekking op

1) Ber. 29, 842; 28, 1258 s.q.q.

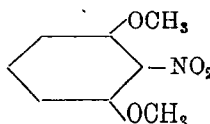
2) Ber. 27, 3155.

3) Rec. 21, 379.

vervanging door een bepaald atoom of groep bij inwerking van een bepaalde verbinding. Daarom zal hetzelfde atoom nu losgebonden, dan vastgebonden zijn, afhangende van het lichaam, dat er op inwerkt.

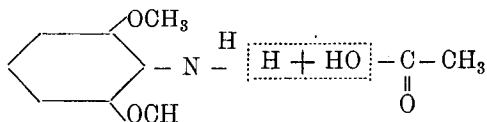
In zoover heeft dus het verschillend gedrag van dit zuurchloride (en andere) tegenover water en ammoniak niets vreemds; maar het is in strijd met de theorie der sterische hindernissen; ging deze altijd op, dan moest ook de inwerking van ammoniak niet plaats hebben.

En dit voorbeeld staat niet alleen; ook uit het volgende blijkt het verschil in gedrag tegenover verschillende stoffen.

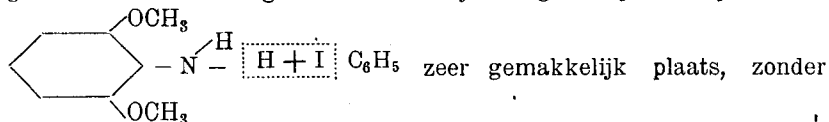
In de nitroresorcinedimethylaether  is de nitro-

groep ingesloten door twee groepen in orthostand. Vraag ik nu, hoe het met de reduceerbaarheid van die nitrogroep staat, dan blijkt die geheel af te hangen van den aard van het reductiemiddel¹⁾; bij inwerking van zinkstof in alcoholische kali, of ijzer en azijnzuur, oefenen de beide methoxylgroepen een belemmerenden invloed uit; de reductie verloopt uiterst traag. Bij inwerking van tin en zoutzuur daarentegen is van die belemmering niets te bemerken; de reactie verloopt stormachtig.

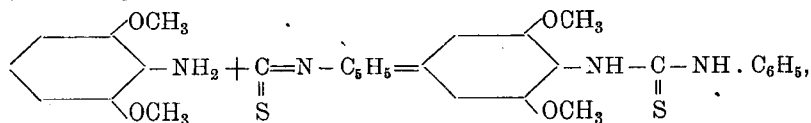
En evenzoo eigenaardig gedraagt zich het zoo ontstane amine. Bij het beproeven de NH_2 te acetyleren door koken met azijnzuur of zelfs met azijnzuuranhydride, treedt de sterische hindernis der beide OCH_3 -groepen in volle kracht op; de reactie:



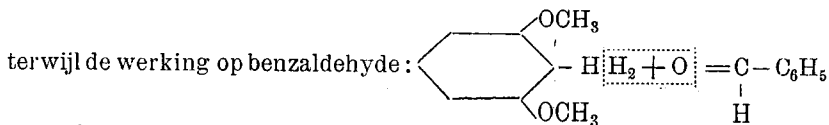
gelukt niet. Daarentegen heeft de alkylering met joodaethyl:



dat er van een sterische hindernis iets te bemerken valt. Even gemakkelijk heeft de inwerking van phenylmosterdolie plaats:



1) Ber. 40, 4005.

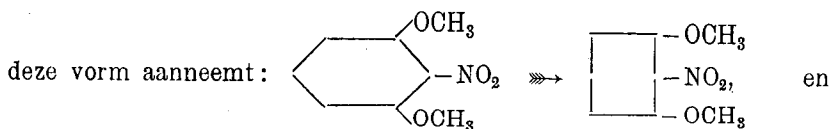


niet plaats vindt.

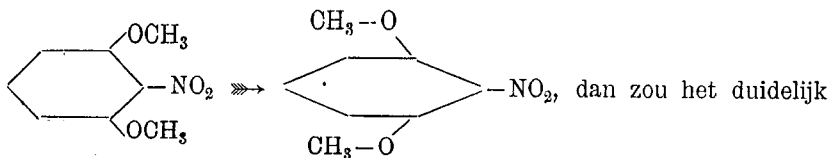
De leer der sterische hindernis geeft op het *waarom?* in deze gevallen geen antwoord. De oplossing moet in eene andere richting gezocht worden; misschien is de volgende voorstelling bruikbaar.

Het mol. nitroresorcinedimethylaether heeft natuurlijk een bepaalden vorm. Wij moeten ons dat mol. evenwel niet voorstellen als een stijf geheel, waarin ieder atoom onbewegelijk aan zijn plaats gebonden is, maar als eene verzameling van atomen, die hun stand ten opzichte van elkaar wel behouden, maar verder grootere of kleinere bewegingen, hoofdzakelijk schommelingen om een evenwichtsstand, uitvoeren. Die schommelingen kunnen door tal van invloeden veranderingen ondergaan, ook door het bijbrengen van andere stoffen. Deze wijzigingen der schommelingen kunnen nu een meer of minder groote vormverandering van het geheele molekuul veroorzaken. Nu kan die vormverandering voordeelig, maar ook nadeelig voor het tot standkomen der reactie wezen. Laat ik dit voor de formule van KÉKULÉ duidelijk maken, voor iedere andere formule wordt het beeld een ander, maar blijft de redeneering dezelfde.

De vorm van het molekuul nitroresorcinedimethylaether zal dus nu een verandering ondergaan, wanneer ik er een reductiemiddel bijbreng. Stel dat onder invloed van alcoholische kali en zinkstof het molekuul



onder invloed van tin en zoutzuur deze vorm:



zijn, waarom in het eerste geval *geen*, in het tweede geval *wel* reductie plaats vindt. De zaak komt dus hierop neer, dat, wanneer in het eene geval alcoholische kali en zinkstof, in 't andere tin en zoutzuur op de nitroverbinding inwerkt, deze verbinding in de beide gevallen niet meer volkomen dezelfde is; de procentische samenstelling is

natuurlijk dezelfde gebleven; de onderlinge binding der atomen is niet veranderd, — maar de *vorm* van het molekuul is een andere geworden. Daarom zal iedere stof zich tegenover verschillende inwerking verschillend gedragen, omdat in al die gevallen het molekuul telkens een andere gedaante heeft aangenomen, die voordeelig of nadeelig kan zijn voor het tot stand komen van de reactie.

Deze voorstelling is geen verwerping van den invloed der groepen in ortho-stand; maar ze kent aan de stof, die er op inwerkt eveneens een invloed toe, iets wat in de redeneering van V. MEYER ontbreekt.

Voor de zuurchloriden kunnen wij een zelfde redeneering volgen: onder invloed van water zou de vorm een gedrongene, onder invloed van ammoniak een langwerpige kunnen worden.

Uit het gedrag der zuurchloriden kunnen wij nog een paar conclusies afleiden. In de eerste plaats komt hier een verschil met de conclusies, uit de esterificering afgeleid, te voorschijn. V. MEYER¹⁾ heeft het uitgesproken, dat het alleen aankomt op de beide orthosubstituenten. Het voorkomen van een derden substituent is van geen belang. Het onderzoek der zuurchloriden heeft een ander resultaat opgeleverd: bij koken met natronloog (8%) wordt:

2.6.dibroombenzoylchloride in 45 min. geheel ontleed.

is van 2.4.6.tri	"	"	na 1 uur	28—30%	"
en " 2.3.4.6.tetra	"	"	" 1 "	6—8	" "

Hieruit blijkt duidelijk (indien ten minste geen oplosbaarheidsverschillen een overwegende rol spelen) de groote invloed, die de verdere groepen in het molekuul uitoefenen. Allicht zullen bij een nauwkeurig onderzoek ook bij de esterificatie dergelijke invloeden der overige substituenten te voorschijn komen.

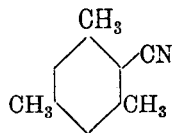
Een tweede belangrijke gevolgtrekking uit het gedrag der zuurchloriden is deze: uit de esterificeringsresultaten bleek, dat de invloed der NO₂-groep en van het Cl-atoom (in 2.4.6.trinitro- en trichloorbenzoëzuur) vrijwel gelijk was. Hier komt nu een verschil te voorschijn. Het 2.4.6.trinitrobenzoylchloride²⁾ wordt door water in de koude niet ontleed; na een uur koken evenwel gedeeltelijk. Het 2.4.6.trichloorbenzoylchloride daarentegen wordt zelfs door langdurig koken met water niet veranderd. Hetzelfde verschil doet zich voor bij de inwerking van alcohol: het trinitroderivaat vormt gemakkelijk een ester, het trichloorderivaat niet. Het Cl-atoom (35.5) blijkt hier dus van veel grooter invloed te zijn dan de nitrogroep (46).

1) Ber. 29, 1586.

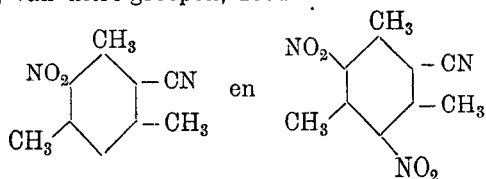
2) Ber. 27, 3154.

Wij hebben gezien, dat de moeielijkheid van ontleding van het 2.6. dibroombenzoylchloride nog verhoogd wordt door invoering van meerdere broomatomen. Den regel der sterische hindernis aannemende, is dit resultaat niet onverklaarbaar; de meerdere broomatomen kunnen de 2.6. broomatomen naar de groep $-\text{COCl}$ toeduwen. Hiermede is

nu evenwel weer moeilijk te rijmen, dat, terwijl



nagenoeg onverzeepbaar is¹⁾, deze verzeeping gemakkelijker wordt door invoering van nitro-groepen, zoodat

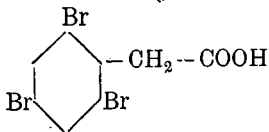
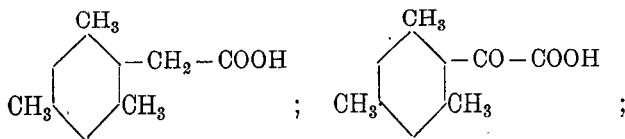


betrekkelijk gemakkelijk verzeepbaar zijn. Met de leer der sterische hindernis zijn ook deze beide feiten in strijd.

Door V. MEYER²⁾ is indertijd de volgende redeneering gevolgd: Wanneer inderdaad de oorzaak van het feit, dat in het carboxyl van

de zuren de H maar moeilijk door een alkyl

vervangen wordt, daarin gezocht moet worden, dat de substituenten de ruimte om de COOH vullen, dan moet deze belemmering geheel opgeheven worden, wanneer de carboxylgroep door tusschenschuiven van een C-atoom uit de nabijheid dier substituenten verwijderd wordt. Het experiment bevestigde deze gevolgtrekking ten volle. De zuren:



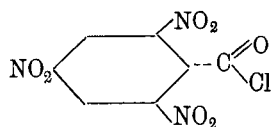
e.d. laten zich alle esterificeeren.

Dit resultaat is een schoone bevestiging van de theorie der sterische hindernis, — maar ik kan direct weer een voorbeeld geven, waarbij

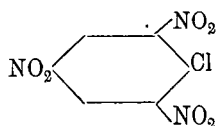
1) Ann. 278, p. 209.

2) Ber. 27, p. 1587.

dezelfde redeneering tot besluiten voert, in strijd met de waarnemingen.

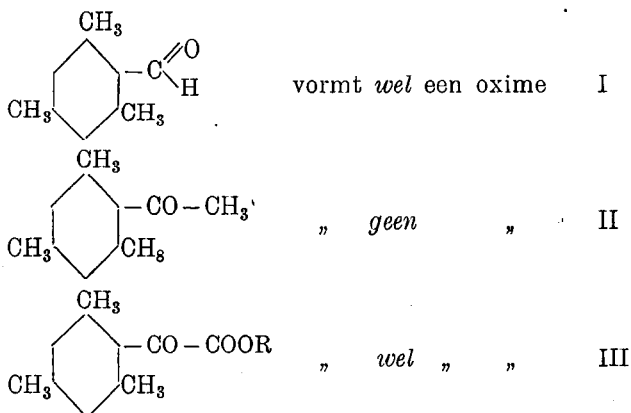
Wanneer in  het Cl reeds moeilijk vervang-

baar is door de belemmerende nabijheid der beide nitro-groepen, dan moet, als ik het Cl atoom er nog dieper induw, dus bij

 , de vervangbaarheid wel tot nul gedaald zijn.

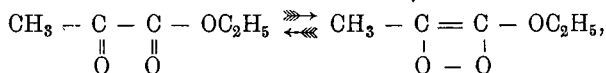
Daar komt nog bij, dat wij dan te doen hebben, niet met het Cl-atoom van een zuurchloride, maar met een Cl-atoom, gebonden aan een C-atoom van de kern, waardoor de vatbaarheid voor dubbele ontleding in 't algemeen zeer verminderd is. Gaan wij nu de eigenschappen van dit lichaam (pikrylchloride) na, dan blijkt van dit alles niets; het Cl-atoom is, door koken met sodaoplossing door OH en door behandelen met ammoniak door NH₂ vervangbaar, een resultaat, dat wij, kennende den regel der sterische hindernis, allerminst verwachten zouden.

En hiermede ben ik volstrekt niet aan het eind der gevallen gekomen, in strijd met de leer der sterische hindernis. Ik wil deze evenwel niet verder opnoemen, maar liever eindigen met een geval, waaruit blijkt, dat de invloed van de groepen in orthostand niet alleen opgeheven kan worden door een tweede stof, die op deze verbinding inwerkt, maar ook door groepen in het molekuul zelf:



De theorie der sterische hindernis laat ons hier in den steek. Wij zullen andere hulptroepen moeten laten aanrukken. Eenige jaren ge-

leden hebben STEWART en BALY ¹⁾ gevonden, dat de carbonylgroep in den pyrodruivenzuren ester ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$) zeer reactief was. Ter verklaring hiervan nemen zij aan, dat de ester in twee tautomeere vormen voorkomen kan, n.l.:



zoodat we hier dus te doen hebben met een carbonylgroep in statu nascendi, die natuurlijk, evenals waterstof in statu nascendi, gemakkelijk reageert.

Passen wij nu deze beschouwingen op bovenstaand geval toe, dan blijkt in III een dergelijke carbonylgroep in statu nascendi mogelijk te zijn, in II niet, wat de grootere activiteit van III verklaren zou. Wat I betreft, — misschien zouden wij daar als tautomeere vormen kunnen aannemen: $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \rightleftharpoons -\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \end{array}$, wat met het oog op de beschouwingen van NEF niet al te gewaagd schijnt.

Uit het medegedeelde blijkt wel, dat er van een algemeene toepassing van den regel der sterische hindernis geen sprake is. ²⁾ Van een absolute belemmering kan men niet spreken; het al of niet optreden van een belemmerenden invloed hangt geheel af van wat op de verbinding inwerkt. In geen enkel geval kan men met zekerheid voorspellen, of die invloed op zal treden of niet; het experiment alleen kan hierop een antwoord geven. Als werkhypothese is dus deze regel onbruikbaar. Wij zullen ons los moeten maken van de meening, dat de orthogroepen de middelste groepen per se insluiten; maar wij zullen aan de stof, die op dit molekuul inwerkt, een grooter invloed op dat molekuul moeten inruimen, dan tot nog toe geschiedt. De omstandigheden, waaronder de reactie plaats moet grijpen, zijn hier beslissend; niet de aard van de stof zelf. ³⁾

1) Journ. Chem. Soc. **89**, 489.

2) KAUFMANN, Ber. **40**, 4001.

3) Onderzoekingen, na de mededeeling van bovenstaande verschenen, hebben deze beschouwingen op verrassende wijze bevestigd; zie MICHAEL, Ber. **42**, 310; ROSANOFF en PRAGER, Chem. Zentr. Bl. 1909, I, 648.

Boekaankondigingen.

Vorlesungen über Chemische Atomistik von F. WILLY HINRICHSSEN.
Mit 7 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. VIII en 194 blz.
Leipzig und Berlin, Druck und Verlag von B. G. TEUBNER, 1908.

Onder bovenstaanden titel vat HINRICHSSEN de colleges samen, die hij voor een gemengd gehoor aan de Technische Hoogeschool te Aken en te Charlottenburg heeft gegeven. Feitelijik vormt het boekje, dat vlot geschreven is, een beknopte geschiedenis der chemie, waarin vooral de nieuwste „Erungenschaften” op den voorgrond treden. Ook de betrekking tusschen philosophie en natuurwetenschap wordt hier en daar eenigszins uitvoeriger behandeld, dan in de meeste werken van dien aard het geval pleegt te zijn. Het aanhalen der origineele verhandelingen, waaruit geput werd, maakt het den lezer gemakkelijk zijn weg verder te vinden. E. C.

Bibliographie der radioaktiven Stoffe von RICHARD LUCAS. 92 blz.
Hamburg und Leipzig. Verlag von LEOPOLD Voss, 1908.

Bij den enormen aanwas, dien de literatuur van schier elk onderdeel der natuurwetenschap in den tegenwoordigen tijd vertoont, moeten literatuuroverzichten als dit met vreugde worden begroet. Schrijver heeft zich ten doel gesteld de literatuur over radioactiviteit tot het midden van 1907 samen te brengen en naar de namen der schrijvers alphabetisch te klassificeeren. Bijna 1300 verhandelingen vindt men in dit nuttige werkje opgenoemd. E. C.

Feste Lösungen und Isomorphismus von GIUSEPPE BRUNI. IV en 130 blz.
Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1908.

Het werkje is ontstaan naar aanleiding van een voordracht, die schrijver in 1907 in de „Chemische Gesellschaft” te Breslau heeft gehouden. Hij behandelt hier een gebied, waarop hij zelf met succes werkzaam is, zoodat men in hem een veiligen leidsman vindt. Aan de uitgewerkte voordracht zijn „Anmerkungen” toegevoegd, die den lezer meer in de bijzonderheden van het vraagstuk doen doordringen, hetgeen door uitvoerige literatuurcitaten wordt vergemakkelijkt. Wie zich voor dit belangrijk gebied interesseert, dat nog in den aanvang zijner ontwikkeling staat, zal BRUNI's werkje met vrucht lezen. E. C.

Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung von A. SKRABAL. 36 blz.
Stuttgart, Verlag von FERDINAND ENKE, 1908.

Deze verhandeling is verschenen als Heft 10, Bd. 13 van AHRENS bekende „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge”. Reeds in 1839 vestigde JUSTUS VON LIEBIG de aandacht der natuuronderzoekers „auf die Fähigkeit, welche ein in Zersetzung oder Verbindung, d. h. in einer chemischen Aktion befindlicher Körper besitzt, in einem anderen berührenden

Körper dieselbe Tätigkeit hervorzurufen oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt". Terwijl het hoofdstuk der katalyse in de laatste tijden allerwege groote belangstelling mocht ondervinden, is de studie der geïnduceerde reacties op den achtergrond gebleven en slechts door enkelen ter hand genomen. Overweegt men, dat deze soort omzettingen zonder twijfel ook voor de physiologie van 't hoogste belang zijn, dan kan men het verschijnen van SKRABAL's werkje slechts toejuichen, daar het de oriëntering op dit gebied in hooge mate vergemakkelijkt.

E. C.

Hoe krijgt men goed ketelvoedingswater? Een handleiding voor stoomverbruikers, fabrikanten en bedrijfsleiders door E. C. SUTHERLAND; met 49 figuren, Deventer, Æ. E. KLUWER, 84 p.p., z. j.

„Alles te vertellen, zou een lijvig deel vereischen, dat waarschijnlijk slechts door zeer weinigen zou worden gelezen, en dus zijn doel zou missen”.

Deze mededeeling van den schrijver in het „voorwoord” moet bij het beoordeelen in 't oog worden gehouden; eveneens, dat het boekje niet voor chemici is geschreven, hoewel menig chemicus, die met de praktijk voeling houdt, er wat van zijn gading in vinden zal.

Hoofddoel van den schrijver blijkt te zijn geweest het waarschuwen tegen het gebruiken van geheime antiketelsteenmiddelen en ook tegen het toepassen van bekende middelen zonder deugdelijke contrôle. Een aantal waterreinigingsapparaten wordt beschreven, voornamelijk van Duitsche firma's, doch ook een tweetal Nederlandsche „leveranciers en fabrikanten” wordt genoemd. Ten slotte wijzen wij er op, dat over de hier behandelde kwesties ook een en ander in dit Weekblad reeds werd ter sprake gebracht (I, 749—752, III, 47—56, 189—190, 193—199, V, 797—798).

C. PUYO, Der Oelfarben-Kopierprozess nach RAWLINS; autorisierte Uebersetzung von Dr. C. STÜRENBURG nach der in der Bibliothek des Photo-Clubs zu Paris erschienenen Originalarbeit; mit 6 Tafeln nach Oelfarbenkopien; Berlin, Verlag von GUSTAV SCHMIDT (vorm. ROBERT OPPENHEIM), 1908, 71 p.p., geheftet M. 1.80, gebunden M. 2.40.

Het door RAWLINS ontdekte olieverbodendproces is een methode, die op dezelfde grondslagen rust als de pigment- en de gummicopiëermethoden en heeft ten doel „künstlerisch schöne, absolut haltbare Bildwerke” met behulp van de fotografie te vervaardigen.

De theorie van het proces en zijn praktische uitvoering worden in bijzonderheden in dit werkje behandeld.

Vergrössern und Kopieren auf Bromsilberpapier von FRITZ LOESCHER. Dritte erweiterte Auflage bearbeitet von HANS LOESCHER, mit einer Tafel in Bromsilberdruck und 24 Abbildungen im Text; Berlin, Verlag von GUSTAV SCHMIDT (vorm. ROBERT OPPENHEIM), 1908, 124 p.p., brosch. M. 2.50, gebd. M. 3.20.

Een groote aanbeveling van dit boekje is, dat het o.a. leert „wie man

sich unter Umständen mit einfachen Mitteln behelfen oder einen Apparat selbst zusammenbauen kann". Het maakt den indruk van met zorg te zijn samengesteld. Dat het in de praktijk voldaan heeft, volgt, dunkt ons, wel uit het verschijnen van een derden druk.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

De Bond van werklieden in alcoholhoudende dranken heeft aan de regeering een adres gericht om hier te lande, evenals in Duitschland en België, een brouwersschool te stichten, bijv. als klasse der technische school te Delft. Om te beginnen zouden dan te Amsterdam en Rotterdam avondcursussen gehouden kunnen worden voor brouwerij-arbeiders, die na deelneming van minstens 4 jaren een diploma kunnen verwerven. („N. v. d. D.”)

Bureau voor Handelsinlichtingen. Door het Koloniaal Museum zijn in het Bureau voor Handelsinlichtingen (aan de Oudebrugsteeg bij de Beurs) te Amsterdam, gedurende het tweede kwartaal van het jaar 1909 ter bezichtiging gesteld de volgende 13 artikelen, zijnde het 24ste twaalfstal sedert het begin dezer kwartaal-tentoonstellingen.

1. Proeven van Balineesch metaalwerk. Geschenk van het Ministerie van Koloniën te 's-Gravenhage.
 2. Album van het S.S. „Rumphius”. Geschenk van de Kon. Paketvaart-Mij.
 3. Bawean-matten. In de voor „Boeatan” vervaardigde praktische afmetingen, ook voor stoelzittingbekleding.
 4. Indische caoutchouc, met analyse in het lab. verricht. Met het nieuwe boek over caoutchouc-onderzoek van Dr. R. DITMAR te Gratz.
 5. Tangkallak-vruchten en -zaden (van Litsea) voor vetbereiding. Geschenk van den Heer P. VAN LEERSUM te Bandoeng.
 6. Damar van Poeloe Tello (Batoe eilanden). Geschenk van den Heer R. C. W. WELBORN.
 7. Vanille in vlechtvorm. Geschenk van de firma van AMSTEL VISSER en Co., te Amsterdam.
 8. Curaçao-hoeden (Panama's). Handelsmonsters van „Boeatan” te 's-Gravenhage, Heulstraat 19.
 9. Cachou gom (van Anacardium) uit Curaçao. Geschenk van den Heer A. HERMUS, te Curaçao.
 10. Eenige handelsartikelen der Chineesche markt. Geschenk van den Heer S. SWART, te Hongkong.
 11. Esparto-vezel van Algiers, inzending der Heeren SRTGES FRÈRES.
 12. Maté of Paraguay-thee. Inzending der „Service de Propagande et d'Expansion Economique du Brésil en Belgique et Hollande”. Door inzendster zijn ter beschikking van het Koloniaal Museum gesteld een aantal kaarten en brochures betreffende Brazilië, die den belanghebbenden op aanvraag kosteloos toegezonden worden.
- Het spreekuur van den directeur van het Koloniaal Museum in het Bureau voor Handelsinlichtingen (Damrak hoek Oudebrugsteeg, Amsterdam) is iederen Woensdag van 11½ u. v.m. tot 1 n.m. Alle inlichtingen, voor zoover zij geen analyses in het laboratorium behoeven, worden kosteloos verstrekt.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Mededeelingen van de Coöperatieve Apothekersvereniging „de Onderlinge pharmaceutische Groothandel”, 8^e Jaarg., No. 1, 2 en 3 (Jan., Febr. en Maart 1909).

- A. W. K. DE JONG, Le dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca, Recueil des trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique, Tome XXVII (2^e Série T. 12), No. 6, p. 419.

- F. VAN DER FEEN en A. VERWEY, De stikstofvraag in den landbouw, in het bijzonder met betrekking tot de kalkstikstof (calciumcyanamide), geschreven ten dienste van den landbouw.
- Vereeniging tot bevordering van de opleiding tot instrumentmaker; 8ste jaarverslag, handelende over het jaar 1908, ingevolge art. 11 van de Statuten; Leiden, EDUARD IJDO, 1909.
- Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch der beiden Komponenten ist, und eine Verbindung auftritt (Dritter Teil) von J. J. VAN LAAR; mit 14 Figuren im Text; Sonderabdruck aus „Zeitschr. f. physik. Chem. 66 (1909).
- Onderzoek naar de oorzaken der vruchtbaarheidsafname van enkele gronden in de Groningsche en Drentsche veenkoloniën door Dr. B. SJOLLEMA en door J. HUDIG (rapporteur); Overgedrukt uit de „Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations”, No. V; 's-Gravenhage, Gebrs. J. en H. VAN LANGENHUYSEN, 1909.
- J. J. VAN LAAR, Iets over den vasten toestand; Versl. Kon. Akad. van Wetensch. 11 Mrt. 1909 (27 Febr. 1909).
- Mededeelingen van het Deli-Proefstation te Medan. 3e jaarg., 5e en 6e afl., (verschenen Februari 1909). Naaml. Venn. „De Deli-Courant”, Medan, 1909.
- M. GRESHOFF, De beoordeeling van cacaoeeder of poederchocolade, en D. H. BRAUNS, Over de bepaling van furfuroïden naast pentosanen. Overgedrukt uit het Pharm. Weekblad, 46ste jaarg., No. 13 en 14, 1909. (Niet in den handel).
- NIJHOFF's mededeelingen omtrent zijne uitgaven gedurende Februari en Maart 1909.
- Nieuw verschenen boeken, voorhanden bij MARTINUS NIJHOFF, Nobelstraat 18, Den Haag, April 1909.
- Handelingen van het twaalfde Vlaamsche Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te St. Niklaas op 19, 20 en 21 September 1908. 1e en 3e stuk. Brugge, Drukk. A. J. WITTERIJCK, 4, Nieuwe Wandeling, 1908.

Chemisch Jaarboekje 1909—'10.



Voor de rubrieken „Mededeelingen van verschillenden aard” en „Eenige voorschriften” roept de redactie de medewerking van belangstellenden in.

Vraag en aanbod.

Ter overname aangeboden:

Een completee BRILSTEIN, 4 dln. en 5 suppl. dl., laatste uitgave.

Brieven met prijsopgaven aan de Redactie te zenden.

Ter overname aangeboden:

Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 56.

Zeitschr. f. phys. Chem. Bde 60, 61, 62 en 63.

Alles in afleveringen.

Brieven met prijsopgaven aan de Redactie.

Ter overname gevraagd:

Chem. Weekblad, Jaarg. I tot en met IV.

Brieven met prijsopgaaf aan de Redactie.

Errata.

Op blz. 245, reg. 18 v. b. staat: „en vertoont een refractie van 1.3415”, lees: „en vertoont een refractie van 1.3425”.

Op blz. 249, reg. v. b. staat: „rijpingsprocen”, lees: „rijpingsproces”.