

# 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. 23. Amsterdam, 5 Juni 1909. 6<sup>e</sup> Jaargang.

---

INHOUD: Dr. O. DE VRIES, Moderne structuurchemie aan de hand van WERNER's theorie (naar eene voordracht in de vergadering van den Leidschen Chemischen Kring van 11 Maart 1909). — Boekaankondigingen. — Personalía, vacatures, industriele mededeelingen, enz. — Nederlandsche Bibliografie (1909). — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Correspondentie. — Ingekomen verhandelingen. — Errata.

---

## Moderne structuurchemie aan de hand van WERNER'S theorie.

*(Naar eene voordracht, gehouden in de vergadering van den Leidschen Chemischen Kring van 11 Maart 1909).*

DOOR

O. DE VRIES.

De structuurchemie is groot geworden in het teeken van de vierwaardigheid der koolstof. Hier te betoogen, welk een machtig hulpmiddel de chemie in haar structuurformules bezit, ware uilen dragen naar Athene; de overtuiging is algemeen, dat de structuurleer wortelt in het wezen zelf der materie. Maar hetzelfde kan men niet zeggen van de hypothese, die de structuurchemie tot zoo grooten bloei bracht, n.l. de vierwaardigheid der koolstof, en van de daaruit consequenterwijze voortgesproten hypothese van de constante valentie's. Dit beeld bleek weldra te eng voor het aangroeiend feitenmateriaal, en talrijk zijn de pogingen om daaraan door hulphypothesen tegemoet te komen. Onder de voornaamste mogen genoemd worden de door v. BAAYER ingevoerde zigzagvalentie's en THIELE's opvatting der geconjugeerde dubbele bindingen. Al de op dit gebied opgestelde hypothesen te bespreken, zou te ver voeren; liever willen wij ons wat uitvoeriger bezighouden met eene, die het meest van den grond af is opgebouwd,

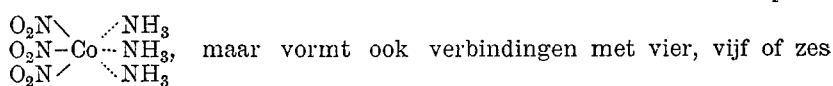
en tegelijk door een zeer uitgebreid feitenmateriaal gesteund wordt, n.l. WERNER's theorie. Eigenaardig genoeg bestaat dit feitenmateriaal voor een zeer groot gedeelte uit anorganische verbindingen, die vroeger veelal als het hinkend been der structuurchemie beschouwd werden.

WERNER verlaat bij zijne beschouwingen het denkbeeld, dat de valentie is een krachtseenheid met bepaalde richting. Volgens zijne opvatting oefent een atoom zijne aantrekkende werking gelijkmatig uit in alle richtingen; wat het kan binden, hangt van de grootte der aantrekking af. Een koolstofatoom b.v. blijkt in staat om vier waterstofatomen aan zich te binden; is dit gebeurd, dan is de voorhanden affiniteit zoo goed als verbruikt, het methaan en zijne homologen worden zeer typisch paraffinen — lichamen met weinig affiniteit — genoemd. Een zuurstofatoom kan twee waterstofatomen binden, maar daarmee is zijne affiniteit nog niet uitgeput: het water heeft een rest van affiniteit over, waarmee het zich gemakkelijk bindt aan andere lichamen (als kristalwater enz.) WERNER drukt deze restaffiniteit of bijvalentie, ter onderscheiding van de gewone of hoofdvalentie, uit door een stippellijn:  $\cdots\cdots\text{O}\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$ . Ook in de verwante verbindingen, waarin de

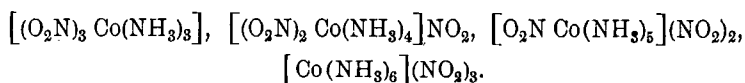
waterstof door alkylresten is vervangen, n.l. de alkoholen  $\cdots\cdots\text{O}\begin{matrix} \diagup \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$  en de aethers  $\cdots\cdots\text{O}\begin{matrix} \diagup \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \diagdown \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{matrix}$ , bezit de zuurstof eene bijvalentie, waar-

door additieproducten kunnen ontstaan (verbindingen met kristalalkohol, MENSCHUTKIN's additieproducten van alkohol aan zouten, aetherhoudende producten bij GRIGNARD's reactie's enz. enz.).

Iets dergelijks vinden wij bij de stikstof. Een stikstofatoom kan drie waterstofatomen binden, maar houdt dan een rest van affiniteit over, zoodat het gevormde ammoniak tal van additieproducten kan vormen. Zoo neemt kobaltinitriet drie molekulen ammoniak op tot



molekulen ammoniak. Hierbij neemt men nu een eigenaardig verschijnsel waar. De verbinding  $(\text{O}_2\text{N})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3$  is een zeer slechte geleider der electriciteit, de  $\text{NO}_2$ -groepen zijn niet door de gewone reactie's aan te toonen, dus niet-ionoogen gebonden.  $(\text{O}_2\text{N})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_4$  echter gedraagt zich als binaire electrolyt, een der  $\text{NO}_2$  groepen vertoont de gewone reactie's en is gemakkelijk door andere groepen te vervangen, dus ionoogen gebonden. En zoo bevat  $(\text{O}_2\text{N})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5$  twee,  $(\text{O}_2\text{N})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_6$  drie ionoogeene  $\text{NO}_2$ -groepen. In formule drukt men dit als volgt uit:

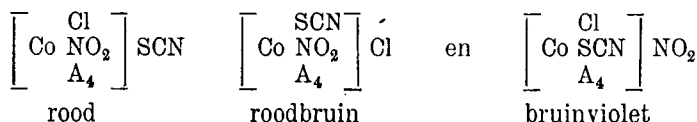


Steeds zijn er dus zes groepen niet-ionogeen, de overige ionogeen gebonden. WERNER neemt aan, dat er om het cobaltatoom, het centraal atoom, slechts plaats is om 6 groepen direct te binden; neemt een dergelijke verbinding nu nog een molecule ammoniak op, dan wordt daardoor een van de  $\text{NO}_2$ -groepen verdrongen en van de eerste in de tweede sfeer rondom het cobaltatoom gebracht; deze  $\text{NO}_2$ -groep krijgt daardoor ionogeene eigenschappen. Het getal, dat aangeeft voor hoeveel groepen in maximo direct om een centraal atoom plaats is, noemt WERNER het coördinatiegetal; voor de meeste elementen bedraagt dit zes, voor enkele (C, B) vier. Deze coördinatieleer is buitengewoon vruchtbaar gebleken op het gebied der metaalammoniakverbindingen, d. z. de verbindingen, die op de boven besproken wijze ontstaan door additie van ammoniak of aminen (aethyleendiamine, propyleendiamine, pyridine enz. enz.) aan metaalzouten, en wier aantal thans reeds verscheidene duizenden bedraagt. Een nadere bespreking van deze lichamen zou te ver voeren; voor belangstellenden zij verwezen naar WERNER's *Neuere Anschauungen*<sup>1)</sup>, waarvan eenigen tijd geleden de tweede omgewerkte druk verschenen is. Alleen zij kortelings gemereerd, dat ook de dubbelzouten en de hydraten door WERNER's opvattingen in nieuw licht verschijnen.

Uitgaande van deze inleidende beschouwingen, willen wij nu eenige gezichtspunten bespreken, die zich daardoor openen.

1. *Isomerieën op anorganisch gebied.* De rol, die de isomeriever- schijnselen op anorganisch gebied spelen, is, zooals bekend is, zeer klein vergeleken bij die op organisch gebied. Maar door WERNER's onderzoekingen zijn toch een aantal verschillende klassen van isomerie bekend geworden en van de meeste kent men reeds een aantal voor beelden. Eene samenvatting daarvan vindt men in de zooeven geciteerde „*Neuere Anschauungen*”; hier moge een enkel voorbeeld volstaan.

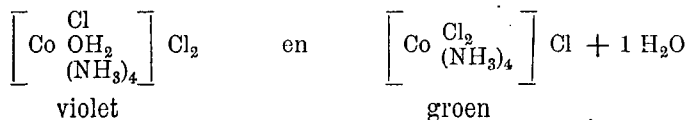
a/ Ionisatie-isomerie. Voorbeeld:



<sup>1)</sup> A. WERNER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, VIEWEG & Sohn, 1909 (2<sup>te</sup> Aufl.)

drie verbindingen met dezelfde empirische samenstelling ( $A_4$  beteekent vier aminegroepen); in 't eerste geval is echter de groep  $SCN$  geïoniseerd (vertoont dus de gewone ionenreactie's en kan gemakkelijk door andere groepen vervangen worden) en zijn  $Cl$  en  $NO_2$  complex gebonden (vertoonen dus niet de gewone reactie's); in 't tweede en derde lichaam zijn  $Cl$  resp.  $NO_2$  ionogeen gebonden. Men ziet dat deze drie isomeere verbindingen reeds aan de kleur kenbaar zijn.

b/ Hydraatisme. Voorbeeld:



Beide lichamen kunnen als additieproducten gedacht worden van 4  $NH_3$  aan  $CoCl_3$ .

In 't eerste geval is een molecule water met zijne bijvalentie — volkomen analoog aan de vier ammoniakmoleculen — direct aan het cobalt gebonden, en kan er dus nog slechts één chlooratoom complex gebonden zijn — twee zijn er ionogeen. In 't tweede geval is een watermolecule als gewoon „kristalwater” aanwezig, twee chlooratomen zijn complex, één is er ionogeen gebonden. Onttrekt men aan 't laatste lichaam water, wat gemakkelijk gaat, dan blijft de kleur onveranderd; doet men dit bij 't eerste, wat niet zoo gemakkelijk gaat, dan verandert de kleur en een der ionogeene chlooratomen gaat in complexe binding over.

c/ Polymerie. De hieronder volgende lichamen, die alle dezelfde empirische samenstelling, maar verschillende moleculairgewichten hebben, kan men zich ontstaan denken door complexe ionen van verschillende waardigheid met elkaar te combineeren.

$[Co(NH_3)_6]$  b.v. is een driewaardig positief radicaal, zooals blijkt uit het zout  $[Co(NH_3)_6] Cl_3$ . Het kan dus met  $[Co(NO_2)_6]$ , dat driewaardig negatief is:  $K_3[Co(NO_2)_6]$ , 't additieproduct van 3  $KNO_2$  aan  $Co(NO_2)_3$  — een verbinding geven. Maar ook b.v. met drie groepen  $[Co \begin{smallmatrix} (NH_3)_2 \\ (NO_2)_4 \end{smallmatrix}]$ , die eenwaardig negatief zijn:  $K [Co \begin{smallmatrix} (NH_3)_2 \\ (NO_2)_4 \end{smallmatrix}]$ , combinatie van  $KNO_2$ ,  $Co(NO_2)_3$  en 2  $NH_3$ . We hebben nu:

enkelvoudig,  $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ :  $[Co \begin{smallmatrix} (NH_3)_3 \\ (NO_2)_3 \end{smallmatrix}]$ .

dubbel,  $Co_2(NH_3)_6(NO_2)_6$ :  $[Co(NH_3)_6] [Co(NO_2)_6]$  of  
 $[Co \begin{smallmatrix} (NO_2)_3 \\ (NH_3)_4 \end{smallmatrix}] [Co \begin{smallmatrix} (NO_2)_4 \\ (NH_3)_2 \end{smallmatrix}]$ .

drievoudig,  $\text{Co}_3(\text{NH}_3)_9(\text{NO}_2)_9$ :  $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{smallmatrix} \right]_2$ .

viervoudig,  $\text{Co}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{NO}_2)_{12}$ :  $\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right] \left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{smallmatrix} \right]_3$  of  
 $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right]_3 \left[ \text{Co}(\text{NO}_2)_6 \right]$ .

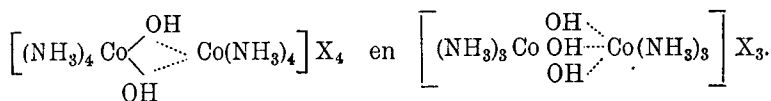
vijfvoudig,  $\text{Co}_5(\text{NH}_3)_{15}(\text{NO}_2)_{15}$ :  $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right]_3 \left[ \text{Co}(\text{NO}_2)_6 \right]_2$ .

Deze voorbeelden zullen voldoende zijn om te doen zien, dat ook op anorganisch gebied tal van isomere lichamen bekend zijn. Een uitvoeriger bespreking zou te veel plaats vorderen; liever gaan wij tot een ander gezichtspunt over.

2. *Basische zouten, mineralen.* Dat WERNER's onderzoekingen nieuw licht kunnen werpen op de samenstelling van basische zouten en van mineralen, moge uit 't volgende blijken. In de inleiding werd reeds besproken dat een zuurstofatoom in 't algemeen eene bijvalentie ter beschikking heeft. Dit zal dus ook 't geval kunnen zijn in zuurstofhoudende metaalammoniakverbindingen zooals b. v.:

$\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_2$  ( $\text{X}_2$  = twee willekeurige negatieve resten); maar dan zal deze bijvalentie van de zuurstof zich ook kunnen binden aan een ander cobaltatoom en daar een coördinatieplaats bezetten, juist zooals een molecule ammoniak dit met de bijvalentie van de stikstof doet of zooals in het voorbeeld § 1b een molecule  $\text{H}_2\text{O}$  een dergelijke plaats

innam. Zoo krijgt men een lichaam  $\left[ (\text{NH}_3)_6 \cdot \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \vdots \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_6$ , waarbij, zooals men ziet, aan beide cobaltatomen de zes coördinatieplaatsen bezet zijn, en 5 negatieve groepen ionogeen gebonden zijn; de groep OH vormt als 't ware een brug tusschen de beide cobaltatomen. Op volkomen analoge wijze zijn gevormd:



Denkt men zich de zes groepen, die om één cobaltatoom liggen, op de eenvoudigste wijze gegroepeerd, dus in de zes hoekpunten van een octaëder, dan vallen in 't laatste lichaam drie hoekpunten van de twee octaëders, m. a. w. een zijvlak, samen. Het is dus duidelijk, dat niet meer dan drie dergelijke OH-bruggen tusschen twee cobaltatomen mogelijk zijn. Wil men nog meer coördinatieplaatsen om een cobaltatoom met OH-bruggen bezetten, dan moeten daartoe meerdere octaëder-

groepeerings meewerken, b.v.  $\left[ \text{Co} \left( \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \right)_3 \right] \text{X}_6$ . De opgenoemde lichamen nu zijn bekend <sup>1)</sup> en hunne eigenschappen komen volkomen met de gegeven formuleering overeen.

Men kan vele basische zouten in analogie brengen met dergelijke metaalammoniakverbindingen. De algemeene formule van basische zouten, die analoog zijn aan de laatstvermelde cobaltammoniakverbinding, is b.v.

$\left[ \text{Me} \left( \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Me} \right)_3 \right] \text{X}_n$ . Een reeks van bekende basische zouten vertoonen deze samenstelling, b.v.:

$\left[ \text{Ca} \left( \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Ca} \right)_3 \right] \text{Cl}_2 + 13 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\left[ \text{Cu} \left( \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Cu} \right)_3 \right] \text{Cl}_2$ ,  $\left[ \text{Cu} \left( \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Cu} \right)_3 \right] \text{SO}_4$ .  
enz. <sup>2)</sup> atakamiet brochantiet

Substitueert men de waterstof der OH-groepen in deze algemeene formule door andere radicalen, dan wordt deze dus  $\left[ \text{Me} \left( \begin{smallmatrix} \text{RO} \\ \text{RO} \end{smallmatrix} \text{Me} \right)_3 \right] \text{X}_n$ .  
Neemt men nu  $\text{R} = \text{AsO}$ , dan krijgt men de algemeene formule voor de lichamen van de Schweinfürtergroen-groep:  $\left[ \text{Cu} \left( \begin{smallmatrix} \text{AsO}_2 \\ \text{AsO}_2 \end{smallmatrix} \text{Cu} \right)_3 \right] \text{X}_2$ .  
En op een dergelijke wijze voegen zich de lichamen van de apatiet-groep in dit schema <sup>3)</sup>, b.v.  $\text{R} = \text{PO}_3\text{Ca}$ :  $\left[ \text{Ca} \left( \begin{smallmatrix} \text{CaPO}_4 \\ \text{CaPO}_4 \end{smallmatrix} \text{Ca} \right)_3 \right] \text{Fl}_2$ , enz.

Men ziet, dat zich zoo de mogelijkheid opent, constitutiefomules voor basische zouten en mineralen op te stellen en hun eigenschappen in een nieuw verband te brengen.

### 3. Theorie der zuren en basen. Bestaan van hydraten in oplossing.

Keeren wij terug naar het uitgangspunt van § 2. De groep OH van het lichaam  $\left[ \text{Co} \left( \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right) \right] \text{X}_2$  zal door de bijvalentie van de zuurstof niet alleen cobaltammoniak-complexen, maar ook andere lichamen kunnen binden. Zoo wordt b.v. gemakkelijk een waterstofatoom van het water gebonden tot  $\left[ \text{Co} \left( \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right) \right] \begin{smallmatrix} \text{HOH} \\ \text{X}_2 \end{smallmatrix}$ , dat zich direct omlegt tot  $\left[ \text{Co} \left( \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right) \right] \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{X}_2 \end{smallmatrix}$ , een lichaam, waarin naast 5 moleculen ammoniak één molecule water met zijne bijvalentie aan cobalt is gebonden, en de drie negatieve groepen dus ionogeen zijn. Het lichaam  $\left[ \text{Co} \left( \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right) \right] \text{X}_2$  neemt, reeds wanneer men het in water oplost, voor een deel HOH

<sup>1)</sup> A. WERNER, B.B. 40 (1907), 4434, 4834, 2103; Neuere Anschauungen, blz. 185 sqq.

<sup>2)</sup> A. WERNER, B.B. 40 (1907), 4441.

<sup>3)</sup> A. WERNER, B.B. 40 (1907), 4447.

op en gaat in de zooeven genoemde verbinding over; dat deze waterige oplossing alkalisch reageert, is bij de aanwezigheid van OH-ionen niet te verwonderen. WERNER heeft een reeks van dergelijke verbindingen bestudeerd <sup>1)</sup>; de geschiktheid der OH-groep om water te addeeren nam daarbij trapsgewijze toe, en de reactie der oplossingen varieerde van neutraal tot sterk alkalisch. Uit deze volkomen bewezen gegevens meent WERNER door extrapolatie het besluit te mogen trekken, dat ook bij zeer sterke basen als KOH de OH-groep op een dergelijke wijze water zal addeeren en dat dus KOH bij het oplossen in water zal geven  $[\text{KOH}_2]\text{OH}$ . WERNER noemt KOH de anhydrobase,  $[\text{KOH}_2]\text{OH}$  de eigenlijke base. M. a. w., KOH valt in water niet uiteen in de ionen  $\text{K}^+$  en  $\text{OH}^-$ , maar addeert water en vormt zoo de ionen  $\text{KOH}_2^+$  en  $\text{OH}^-$ . Het blijft natuurlijk in 't midden gelaten, of er al dan niet verdere additie van watermoleculen aan deze ionen plaats vindt.

Dergelijke beschouwingen gelden voor de zuren. Zoo leveren dus de bij metaalammoniakverbindingen gevonden feiten een steun op voor degenen, die ARRHENIUS' voorstelling van de electrolytische dissociatie niet geheel de juiste achten. <sup>2)</sup> Dat zich hieraan een gewijzigde opvatting over de hydrolyse aansluit, spreekt vanzelf, en deze is door P. PFEIFFER nader uitgewerkt. <sup>3)</sup> Ook voor het veel besproken bestaan van zouthydraten in oplossing leveren WERNER's onderzoekingen menig argument <sup>4)</sup>.

#### 4. *Complexe organische metaalverbindingen. Bijtskleurstoffen.*

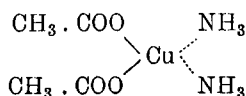
In de inleiding zagen wij, dat een zuurstofatoom, waaraan organische radicalen gebonden zijn (zooals in alkoholen en aethers), eene bijvalentie kan ontwikkelen. Hetzelfde zal het geval kunnen zijn bij de stikstof. Neemt men b.v. het koperzout van glyocol:  $\text{Cu}(\text{OCOCH}_2\text{NH}_2)_2$ , dan zal de stikstof der  $\text{NH}_2$ -groep eene bijvalentie kunnen bezitten. Koperzouten geven, zooals men weet, gemakkelijk additieproducten met ammoniak, waarvan de ammoniakale koperzoutoplossing een bekend voorbeeld is. Zoo kent men ook een additieproduct van ammoniak aan koperacetaat, dat men in analogie met de metaalammoniakverbindingen aldus zal formuleeren:

<sup>1)</sup> A. WERNER, B.B. **40** (1907), 272, 468, 2614, 4085, 4093, 4098, 4113, 4117.

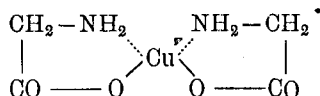
<sup>2)</sup> Vergel. b.v. H. E. ARMSTRONG, Chem. News **99** (1909), 28 en 37. Interessant is het, dat G. BUCHBOCK (Z. phys. Chem. **55** (1906) 563) op fysisch-chemische gronden (concentratieveranderingen bij electrolyse) voor verdund zoutzuur de ionen  $\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$  aanneemt.

<sup>3)</sup> P. PFEIFFER, B.B. **40** (1907), 4036.

<sup>4)</sup> Vergel. A. WERNER, B.B. **39** (1906), 2656.



Nu is de oplossing van glycolkoper donkervioletblauw gekleurd, en niet groenblauw, zooals oplossingen, die koperionen bevatten. Het koper is blijkens zijne reactie's in complexe binding aanwezig, kortom, het glycolkoper is een volkomen anologon van de koperammoniakverbindingen. Men is dus geneigd, een complexe binding tusschen 't koper en de stikstof aan te nemen; inderdaad is door BRUNI en FORNARO <sup>1)</sup> en door LEY <sup>2)</sup> bewezen, dat aan glycolkoper de volgende formule toekomt:



De groote analogie met de formule voor koperacetaatammoniak springt in 't oog.

Overeenkomstige donkerblauwviolette koperzouten kent men van alanine en andere aminozuren <sup>1)</sup>; ook in die gevallen zal men dus een complexe binding tusschen het koper en de aminegroep aannemen. H. LEY heeft verder aangetoond <sup>3)</sup> dat de zouten van organische stikstofverbindingen, als oxyamidinen, oxyamidoximen, enz., een dergelijke constitutie hebben. Ook de violetgekleurde verbindingen, die biureet en verwante lichamen met koperzouten geven, en de donkerblauwe verbindingen van koper met melkzuur, wijnsteenzuur of meerwaardige alkoholen (FEHLING's proefvocht) behooren ongetwijfeld tot deze categorie. <sup>4)</sup> De afwijkende eigenschappen van deze zouten worden, wanneer men hen in analogie met de metaalammoniakverbindingen beschouwt, volkomen begrijpelijk.

De complexe organische metaalverbindingen kenmerken zich in sommige gevallen door geringe oplosbaarheid. Hieraan heeft men o. a. twee zeer gevoelige reactieven op nikkel te danken, n.l. het dimethylglyoxim van TSCHUGAEFF <sup>5)</sup> en het dicyaandiamide van GROSSMANN <sup>6)</sup>. De nikkelverbinding van dimethylglyoxim b.v. wordt door TSCHUGAEFF als volgt geformuleerd:

1) G. BRUNI en C. FORNARO, Gazz. 34 II, 519.

2) H. LEY, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904), 954.

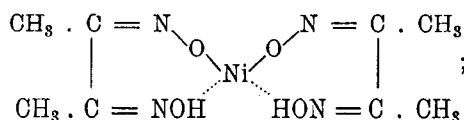
3) H. LEY en P. KRAFFT, B.B. 40 (1907), 697.

4) L. TSCHUGAEFF, B.B. 40 (1907), 1973; H. LEY en F. WERNER, B.B. 40 (1907), 705. Vergel. A. GRÜN en F. BOCKISCH, B.B. 41 (1908), 3465.

5) L. TSCHUGAEFF, B.B. 38 (1905), 2520.

6) H. GROSSMANN en B. SCHÜCK, B.B. 39 (1906), 3356.





het nikkel, dat de waterstofatomen van twee oximgroepen vervangen heeft, is dus complex gebonden aan de beide andere oximgroepen.

De vorming van zulke complexe zouten is afhankelijk van den stand der groepen ten opzichte van elkaar, want er moet ringvorming plaats hebben. Daarbij worden bij voorkeur ringen van 5 atomen gevormd; ringen van zes of meer atomen ontstaan niet of veel minder gemakkelijk. Bij glycolkoper treedt, zooals we zagen, complexe binding op onder vorming van een ring van vijf atomen; daarentegen heeft het koperzout van  $\beta$ -aminopropionzuur normale kleur en vertoont de gewone koperion-reactie's; 't koper is dus niet complex gebonden <sup>1)</sup>, wat ook niet anders dan onder vorming van een ring van zes atomen zou kunnen gebeuren. Verder is b.v.  $(\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ni}$  een normaal zout, maar  $(\text{NH}_2\text{NHCOO})_2\text{Ni}$  een zout met complexbinding (blauwe kleur, afwezigheid der gewone nikkelreactie's) <sup>1)</sup>: in 't eerste geval zou een ring van vier atomen moeten ontstaan, in 't tweede vinden we een ring van vijf atomen.

Een eigenaardige toepassing hebben deze feiten gevonden door WERNER's onderzoekingen over de bijtskleurstoffen <sup>2)</sup>. Bijtskleurstoffen geven met metaaloxiden (bijtsen) verbindingen, die door betrekkelijke bestendigheid en geringe oplosbaarheid gekenmerkt zijn, en daarenboven een van gewone zouten afwijkende kleur bezitten. Om te beslissen, welke stoffen bijtskleurstoffen kunnen zijn, kende men eenige regels, zooals die van LIEBERMANN en v. KOSTANECKI <sup>3)</sup>. WERNER heeft gewezen op de analogie tusschen de verbindingen van bijtskleurstoffen met bijtsen en de boven besproken complexe organische metaalverbindingen. Volgens hem moet een bijtskleurstof in de eerste plaats een groep bevatten, die een metaalverbinding kan geven, maar in de tweede plaats een andere groep met eene bijvalentie, en wel in den geschikten stand, zoodat complexvorming kan plaats hebben. Een aantal stoffen, die aan deze voorwaarden voldoen, werden onderzocht, en bleken werkelijk zwakke of sterkere bijtseigenschappen te hebben. ( $\beta$ -diketonen in hun enolvorm,  $\alpha$ -dioximen, amidoximen, enz.)

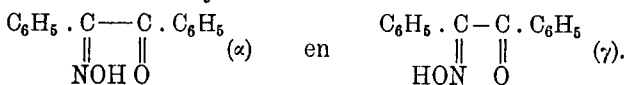
Het lichaam  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \end{array}$  bevat de vereischte groe-

<sup>1)</sup> A. CALLEGARI, Gazz. 36 II (1906), 63.

<sup>2)</sup> A. WERNER, B.B. 41 (1908), 1062.

<sup>3)</sup> C. LIEBERMANN en St. v. KOSTANECKI, Ann. 240 (1887), 245.

peering tweemaal (twee groepen OH die metaalverbindingen kunnen geven, en twee zuurstofatomen, die eene bijvalentie bezitten, in zoodanigen stand dat ringen van vijf atomen gevormd kunnen worden) en bleek een sterke bijtskleurstof te zijn. Als interessant voorbeeld mogen verder de benzilmonoximen genoemd worden, die de groep NOH als zoutvormer en het zuurstofatoom als complexvormer bezitten. Men kent twee stereoisomeere benzilmonoximen, waaraan men de volgende formules toeschrijft:



Men ziet dat alleen bij de metaalverbinding van het  $\alpha$ -oxim de vorming van een ring kan plaats hebben. Inderdaad bleek ook alleen het  $\alpha$ -oxim bijtseigenschappen te hebben, het  $\gamma$ -oxim daarentegen niet.

Zoo is men dus door WERNER's beschouwingen tot een ruimer inzicht van het wezen der bijtskleurstoffen gekomen.

Het voorafgaand overzicht kon uit den aard der zaak slecht zeer beknopt wezen. Het moge den indruk versterkt hebben, dat WERNER niet alleen een uitnemende systematiek van de metaalammoniakverbindingen heeft gegeven, maar dat zijne opvattingen ook bij andere vraagstukken in menig opzicht tot verruiming van ons inzicht kunnen bijdragen.

### Boekaankondiging.

Abhandlung über die Glycole oder zweiatomige Alkohole und über das Aethylenoxyd als Bindeglied zwischen organischer und Mineralchemie von ADOLF WÜRTZ. Aus dem Französischen übersetzt und mit Anmerkungen versehen von M. u. A. LADENBURG. Mit 1 Figur im Text. OSTWALD's Klassiker der exakten Wissenschaften, No. 170. Leipzig, WILHELM ENGELMANN, 1909. 96 p.p., geb. M. 1.80.

Het was den 5den Januari 50 jaren geleden, dat Würtz in een zitting van de Fransche Akademie van Wetenschappen mededeeling deed van zijn belangrijk onderzoek over de tweewaardige alcoholen. Zijn beroemde verhandeling daarover, die in Ann. chim. phys. (3) 55 verscheen, wordt hier in vertaling aangeboden.

Het tweede gedeelte van dit nummer der „Klassiker” omvat een voordracht, door hem in de Chemical Society te Londen gehouden, den 5en Juni 1862, en later o.a. verschenen in de Ann. chim. phys. (3) 69. Würtz beoogde met deze voordracht te wijzen op de analogieën tusschen organische en anorganische

verbindingen. Hij eindigt dan ook met de hoop uit te spreken, zijn toehoorders van de waarheid overtuigd te hebben, „dass es nur *eine* Chemie gibt, und dass die Gesetze der Konstitution organischer Körper in derselben Weise auch auf die Verbindungen der Mineralchemie und der Mineralogie Anwendung finden.”

Een korte biografie is tevens opgenomen, waarin verwezen wordt naar de uitvoerige levensbeschrijvingen door CH. FRIEDEL en A. W. HOFMANN, zonder echter te vermelden, waar deze te vinden zijn. Jammer, dat de aantekeningen bij beide verhandelingen slechts weinige in aantal zijn.

\*  
\*  
\*

Explosivstoffe auf Grund des in der Literatur veröffentlichten Materials bearbeitet von Dr. BRUNSWIG Neubabelsberg; mit 45 Figuren im Text und 56 Tabellen (Handb. der angewandten physik. Chemie herausgegeben von Prof. Dr. G. BREDIG Band X); Leipzig, JOHANN AMBROSIVS BARTH, 1909, 177 p.p., M. 8, geb. M. 9.—.

Zij, die kennis maakten met het beknopte, helder geschreven boekje van den schrijver (Die Explosivstoffe. Einführung in die Chemie der explosiven Vorgänge, Sammlung GÖSCHEN), dat in der tijd in dit Weekblad werd aangekondigd, zullen de verschijning van dit uitvoeriger werk met ingenomenheid begroeten. Wel is waar is het te betreuren, dat schrijver in zijn voorwoord moest mededeelen: „Man wird es der gebotenen gewerbliche Diskretion zugute halten, wenn da, wo Widersprüche zwischen Literatur und eigner Kenntnis vorlagen, kritische Bemerkungen vorsichtshalber überhaupt unterblieben”. Maar men mag wel verwachten, dat hij in de literatuur aangehaalde feiten, die volgens zijn ervaring onjuist zijn, zal hebben weggelaten. Hoe dit ook zij, het boek bevat niet alleen een voortreffelijke bewerking van de omvangrijke literatuur op 't gebied der explosiefstoffen, maar ook heeft de schrijver zooveel mogelijk getracht gebruik te maken van hetgeen de physische chemie op dit en aanverwant gebied heeft geleerd.

### Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Voor het loopende studiejaar, te rekenen met ingang op 1 Mei j.l., is benoemd tot assistent van den hoogleeraar Dr. A. SMITS aan de anorganisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der universiteit van Amsterdam de Heer G. P. BROUWER, aldaar.

Van 1 Juni tot en met 31 Aug. is benoemd tot assistent voor de mijnkunde, metallurgie en docinacie aan de Technische Hoogeschool te Delft de Heer V. H. PLOEM, aldaar.

Met ingang van 1 Juli is benoemd tot analyst bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations de Heer G. H. C. VAN BERS, te Maastricht, en is bepaald, dat hij zal werkzaam zijn aan het Rijkslandbouwproefstation aldaar.

*Leidsche Chemische Kring.* Donderdag 10 Juni, des voormiddags 10 uur precies, bezoek aan de fabriek van de „Leidsche Katoenmaatschappij”, Heerengracht 81a. Hun, die van plan zijn aan dit bezoek deel te nemen, wordt verzocht hiervan opgaaf te doen uiterlijk Dinsdag 8 Juni vóór 12 uur aan den secretaris, Dr. VOERMAN, Rapenburg 102. Des avonds 8 uur vindt in het org. chem. lab. Vreewijk de gewone vergadering plaats.

Agenda: Stemming over de voorgestelde leden; bestuursverkiezing; lezing van Dr. G. VAN DER GUCHT (Antwerpen) over „Reacties van het planten-organisme op scheikundige prikkels”; kleine mededeelingen en vragen.

In de volgende aflevering hopen wij een verslag te kunnen opnemen van de vergadering van het „Provinciaal Utrechtsch Genootschap van Kunsten en Wetenschappen”, gehouden 1 en 2 Juni te Utrecht en een en ander te kunnen mededeelen betreffende het „Internationaal Congres voor toegepaste scheikunde”, dat te Londen plaats vond.

Tot leden van het Provinciaal Utrechtsch Genootschap voor Kunsten en Wetenschappen zijn o.a. benoemd: Dr. W. E. RINGER, assistent aan het Physiologisch Laboratorium der Universiteit te Utrecht, Prof. Dr. N. SCHOORL te Utrecht en de Heer A. VOSMAER, T., te de Bilt.

De president van de Vereenigde Staten van Noord-Amerika heeft, namens de Regeering, de Universiteiten, de Geleerde Genootschappen en de Industrie, tot het Bestuur van het Zevende Internationale Congres voor toegepaste scheikunde de uitnoodiging gericht, om het 8ste Congres te New-York te willen houden in 1912.

Van de verslagen van het „Congrès international de l'alimentation”, te Gent in 1908 gehouden, verscheen de laatste aflevering in April 1909. Het geheele deel omvat 375 + LXVII bladzijden.

De verslagen van het eerste „Congrès international pour la répression der fraudes alimentaires”, in 1908 te Genève gehouden, verschenen in April 1909 (een deel van 290 blz.).

Het tweede Congres zal te Parijs worden gehouden in October 1909. Voorzitter is Dr. BORDAS, algemeen Secretaris is de Heer FRANCHE, 16 Place Vendôme.

Het tweede „Congrès d'hygiène alimentaire et d'alimentation rationnelle de l'homme” zal te Brussel worden gehouden in October 1910. Voorzitter zal zijn de Heer L. FRÉDÉRICQ, algemeen Secretaris de Heer GROGNARD, minister van binnenlandsche zaken en landbouw te Brussel.

Onder Voorzitterschap van de Heeren DERNEVILLE en KUSNICK zal van 1-5 September 1910 te Brussel een internationaal Congres voor Pharmacie worden gehouden. Algemeen Secretaris is de Heer SCHAMELHOUT, 12 rue Malibran, Brussel. (contributie fr. 20).

(Bull. soc. chim. de Belg.).

*Examens Technische Hoogeschool.* De Min. van Binnenl. Zaken heeft bepaald, dat als deskundige buiten de Technische Hoogeschool bij het afnemen van examens, vóór deze zomervacantie, behulpzaam zullen zijn: bij de afd. der weg- en waterbouwkunde, der bouwkunde, der werktuigbouwkunde, scheepsbouwkunde en electrotechniek en der scheikundige technologie en mijnbouwkunde F. K. TH. VAN IJERSON, ingenieur bij de gemeente-gasfabrieken te 's-Gravenhage; en bij de afd. der werktuigbouwkunde, scheepsbouwkunde en electrotechniek en der scheikundige technologie en mijnbouwkunde G. J. VAN DE WELL, leeraar aan eene H. B. S. te 's-Gravenhage. („St.-Ct.”)

De te Rotterdam gehouden jaarlijksche algemeene vergadering van aandeelhouders der Internationale Guano- & Superphosphaatwerken te Zwijndrecht heeft de balans en de winst- en verliesrekening goedgekeurd en het dividend bepaald op 8 pct.

De „St.ct.” (No. 125) bevat de volgende resolutie van den Minister van Financiën van 6 Mei, houdende beslissingen nopens de toepassing van het tarief van invoerrechten, dat o.a.:

50. Twee door een weinig harszure en vetzure kalk consistent gemaakte smeermiddelen, het eene aangegeven onder den naam van touwsmeer, bijna geheel bestaande uit minerale olie, het andere, aangegeven als staaldradsmeer, hoofdzakelijk bestaande uit een mengsel van minerale en vette olie, zijn gerangschikt onder den tariefpost „olie n. a. b.”,

60. Eene onder den naam van „Pastor König's Nervenstärker” bekende slap alcoholische oplossing van plantendeelen, waaronder naar den reuk te oordeelen extract van valerianawortel, en waaraan verder eene oplossing van kalium-, natrium- en ammoniumbromide is toegevoegd, behoort, mits het gehalte aan alcohol niet meer dan 5 pct. bedraagt, bij invoer in eene verpakking, waarin zij ook door anderen dan apothekers rechtstreeks aan particulieren wordt afgeleverd, te worden belast als „kramerij”. Een onlangs onderzocht monster had een alcoholgehalte van 1.6 pct.; een in 1904 onderzocht monster bevatte 6 pct. alcohol.

70. Euchinine, een geneesmiddel, zijnde de aethylkoolzure ester van chinine, is belast als „gedistilleerd, alle verdere uit of met alcohol bereide stoffen”, met een recht van f.1.62 per kilogram.

90. Thoriumacetaat behoort tot de van invoerrecht vrijgestelde azijnzure zouten.

110. Borneol of Borneokamfer kan, evenals de gewone Japankamfer, waarmede ze bijna geheel identiek is, vrij ten invoer worden toegelaten. (Vergelijk echter Verzameling 1908, No. 173, sub 20).

120. Photographische negatieven op glas kunnen vrij ten invoer worden toegelaten.

### Nederlandsche Bibliografie (1909). <sup>1)</sup>

- J. KRAMERS, S. J., Leerboek der bijzondere scheikunde, Tweede deel: Metalen; L. C. G. MALMBERG, Nijmegen. z. j.
- W. H. IDZERDA, Opmerkingen naar aanleiding van het artikel van A. P. H. TRIVELLI „Bijdrage tot de kennis van het solarisatieverschijnsel en van de verdere eigenschappen van het latente beeld”, „De Camera” 1909, afl. 8.
- A. P. H. TRIVELLI, Antwort an Herrn Privatdozent W. H. IDZERDA. Photogr. Korrespondenz. April 1909.
- A. P. H. TRIVELLI, Antwort an Herrn Dr. LÜPPO-CRAMER. Photogr. Korrespondenz, April 1909.
- IS. ZEEHANDELAAR JBZ., Eine neue einfache quantitative Zuckerbestimmung mit dem „Glukosimeter”. Berl. Klin. Wochenschr. 1909, No. 3.
- S. S. COHEN, Over de keuring van olie. „De Ingenieur”, 1909, No. 5.
- H. BAUCKE, Bijdrage tot de kennis van het lood. „De Ingenieur”, 1909, No. 8.
- J. E. Q. BOSZ, Ueber die Pyrine des 1-Benzyl-3-Methyl-5-Pyrazolons, Inaugural-Dissertation, Rostock, 1909.
- G. HONDIUS BOLDINGH, De maatschappelijke waarde van ons Hooger Onderwijs in Scheikunde, Hoorn, VERMANDE Zonen, 1909.
- F. W. JAEGER, Atomistische en energetische voorstellingen in den ontwikkelingsgang der algemeene scheikunde, Groningen, J. B. WOLTERS, 1909.
- P. VAN DER WIELEN, De Grondslagen der Arsenijbereidkunde, Amsterdam, D. B. CENTEN, 1909.
- F. L. VAN MAANEN, Inwerking van mierenzuur op manniet; dissertatie, Utrecht, 1909.
- L. R. SINNIGE, De invloed van den druk op de E. M. K. van reversibele omzettingen; dissertatie, Utrecht, 1909.
- E. SWAAB, Gegevens en bijdrage tot de kennis van Yoghurt, dissertatie, Amsterdam, 1909.
- F. E. C. SCHEFFER, Heterogene evenwichten bij dissocierende verbindingen, dissertatie, Amsterdam, 1909.
- B. SJOLLEMA en J. HUDIG, Onderzoek naar de oorzaken der vruchtbaarheidsafname van enkele gronden in de Groningsche en Drentsche veenkoloniën, „Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations”, No. 5, 1909.
- H. E. BOEKE, Rinneit, ein neugefundenes eisenchlorürhaltiges Salzmineral. Centralbl. f. Min., Geol. und Paläontol., 1909 No. 3.

<sup>1)</sup> Zie dit Weekblad 1909, blz. 333, 371 en 385. Men verplicht de Redactie zeer door het inzenden van titels of afdrukjes van verhandelingen, enz.

- H. E. BOECKE, Die künstliche Darstellung des Rinneits auf Grund seines Löslichkeitsdiagramms. Sitz. Ber. Akad. Wissensch., Berlin, **24**, 632.
- F. W. J. BOEKHOUT und J. J. OTT DE VRIES, Ueber die Selbsterhitzung des Heues, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **23**, 106.
- W. VAN DAM, Ueber die Aenderung des Säuregrades der Milch durch Erhitzen. Milchwirtschaftl. Zentralbl. **5**, 154.
- F. H. EIJDMAN jun., Ueber die colorimetrische Bestimmung des Gehalts von Farbstofflösungen. Färber-Ztg. **20**, 21.
- N. SCHOORL, Beiträge zur mikrochemischen Analyse. V. Analyse der Eisen-gruppe. Ztschr. f. anal. Chem. **48**, 209.
- N. L. SÖHNGEN, Ureumspaltung bei Nichtvorhandensein von Eiweiss. Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II Abt. **23**, 91.
- A. W. v. D. HAAR, Onderzoek van levertraan. *Het onverzeepbaar gedeelte*. Mededeelingen van de coöp. apothekersveren. „de Onderlinge Pharmaceutische Groothandel”, 8e Jaarg., 22 (1909). (Zie ook *ibid.* 7e Jaarg., 81 (1908).)

### Ontvangen boeken, brochures, enz.

- Lijst der periodieken van de Bibliotheek der Technische Hoogeschool te Delft, 2e uitgave, 1909.
- Sale Catalogue of Second-Hand Books in All Departments of Literature; W. HEFFER and Sons, Cambridge, England.
- W. P. A. JONKER, Notiz über Schmelz- und Siedekurven in einem binären System. Sonderabdruck aus: Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 3 (1909).
- Verslag over de werkzaamheid van het Rijksbureau tot onderzoek van handelswaren te Leiden. Overgedrukt uit „Handelsberichten”, No. 104 van 11 Maart 1909.
- M. C. SCHUIJTEN, Ueber die Reaktionsfähigkeit der Halogene Cl, Br, J in Bezug auf die Salze im allgemeinen. Sonderabdruck aus der Chem. Zeit. 1909, No. 53.

### Correspondentie.

 Op verzoek van den Commissaris van Politie in de 6e Sectie te Amsterdam deelen wij mede, dat hij onder zijne berusting heeft een doosje met chemische gewichten vanaf 100 gram, en onderdeelen, vermoedelijk van diefstal afkomstig. Misschien heeft dit bericht belang voor een onzer lezers.

v. M. te E. Spoedig ontvangt U antwoord op Uw laatste schrijven.

W. te H. Gaarne zullen wij de bedoelde boek aankondiging opnemen.

### Ingekomen verhandelingen.

- W. E. RINGER, De waterstofionenconcentratie in verdunde oplossing van phosphorzuur, mono- en dinatriumphosphaat.
- J. P. WIBAUT, Evenwichten in het stelsel  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Errata.

- Blz. 256 regel 3 v.o. staat: V, lees: III.
- „ 257 „ 15 v.b. „ VI, „ IV.
- „ 258 „ 13 v.b. „ VII, „ VI. Verder moet deze regel verplaatst worden en wel boven Nieuw Art. 23.
- Blz. 298, regel 17 v.o., staat „naar het tijdsverloop”, lees: „de verblijfkosten naar het tijdsverloop”.
- Blz. 385, regel 5 v.o., staat: *Ibid.*, lees: Zeitschr. f. phys. Chem.
- Blz. 385, regel 3 v.o., staat: **66**, 300; lees **66**, 3 (1909).