

# CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Het auteursrecht van den inhoud van ditblad wordt verzekerd volgens de Wetv. 28 Juni 1881, St.bl. N<sup>o</sup>. 124

Nr. 43.

26 October 1912.

9e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Dr. J. J. BLANKSMA, Bereiding van halogeenderivaten van benzaldehyd. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

## Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

### Candidaat-Lid:

A. W. COSTER VAN VOORHOUT, T., Kon. Petr. Maatsch., Pankalan Berandan (Sumatra),  
voorgedragen door H. A. ROUFFAER, T. en Dr. W. P. JORISSEN.

### Verandering in de ledenlijst: 1)

Naam.	Titel.	Adres.	Positie.
FURNÉE . . . . .	R.	—	—
GLIJN . . . . .	J. L. VAN	T. Zürich, Schönbühl- str. 21. Waalwijk.	Dir. R. Proefstation en Voorl. dienst. t. b. d. Leder- industrie.
WAAL. . . . .	A. J. C. DE	Dr. chem. Den Haag, Leid. 2 <sup>e</sup> Schuijstr. 219.	Ing. b. d. Octrooi- raad.
WAERDEN . . . . .	H. v. D.	T. Waalwijk.	Ass. S., R. Proefsta- tion en Voorl. dienst t. b. d. Le- derindustrie.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,  
Drift 14, Utrecht.

1) Den leden wordt nogmaals dringend verzocht de ledenlijst na te zien en verbeteringen op te geven aan den Secretaris.

# BEREIDING VAN HALOGEENDERIVATEN VAN BENZALDEHYD

DOOR

J. J. BLANKSMA.

In eene vorige mededeeling <sup>1)</sup> werd aangetoond, dat kerngesubstitueerde p. nitrotoluolen door inwerking van eene alcoholische natriumdisulfide-oplossing worden omgezet in een mengsel van de overeenkomstige kerngesubstitueerde p. aminobenzaldehyden en p. toluidinen. Deze kunnen door stoomdestillatie van elkaar gescheiden worden. De verkregen p. aminobenzaldehyden leveren een geschikt uitgangsmateriaal voor de bereiding van verschillende derivaten van benzaldehyd, zooals uit het volgende blijkt.

### 3.4.5. tribroombenzaldehyd.

Behandelt men p. aminobenzaldehyd met broomwater, dan ontstaat het 3.5. dibroom-4. aminobenzaldehyd sp. 150°. <sup>2)</sup> Deze stof is kleurloos, weinig vluchtig met stoom, moeilijk oplosbaar in koud water, alcohol, benzine en benzol, goed oplosbaar in kokenden alcohol en kokende benzol.

Terwijl nu het p. aminobenzaldehyd onbestendig is, en spoedig overgaat in een anhydried, waarbij de NH<sub>2</sub>-groep met de COH-groep onder uittreding van water reageert en een lichaam ontstaat, dat onsmeltbaar is en onoplosbaar in kokenden alcohol en benzol, is het 3.5. dibroom-4. aminobenzaldehyd bestendig. Zelf na maanden bewaren is de stof nog onveranderd.

De oorzaak hiervan moet gezocht worden in het feit, dat de NH<sub>2</sub>-groep tusschen de beide orthostandige broomatomen het vermogen verloren heeft met de aldehydgroep onder uittreding van water te reageeren. Verwarmt men n.l. het 3.5. dibroom-4. aminobenzaldehyd met benzaldehyd in een reageerbuis, dan vormt zich geen verbinding. Smelt men daarentegen de stof met 1 mol. aniline samen, dan ontstaat onder wateruittreding het 3.5. dibroom-4. aminobenzylideenaniline C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N = CH.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Deze stof vormt lichtgeel gekleurde kristallen, die uit alcohol omgekristalliseerd bij 99° smelten.

Analyse: 67.6 mG. stof geven 72.0 mG. AgBr.

Gevonden: 45.3, berekend voor C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 45.20% -Br.

<sup>1)</sup> Chem. Weekbl. 6, 899 (1909).

<sup>2)</sup> Ibid. 6, 902 (1909).

Hieruit blijkt dus, dat in het 3.5. dibroom-4. aminobenzaldehyd de  $\text{NH}_2$ -groep het vermogen heeft verloren met benzaldehyd te reageeren, terwijl de  $\text{COH}$ -groepen wel met aniline inwerkt.

Diazoteert men het 3.5. dibroom-4. aminobenzaldehyd in broomwaterstofzuur gesuspenderd (de stof lost slechts weinig op in geconcentreerd broomwaterstofzuur) en giet men de diazo-oplossing in eene kokende oplossing van koperbromuur in broomwaterstofzuur (s.g. 1.49), dan ontstaat het 3.4.5. tribroombenzaldehyd als kleurlooze kristallen, die gemakkelijk met stoom vluchtig zijn. De stof lost niet op in koud, weinig in kokend water en smelt onder kokend water.

Omgekristalliseerd uit verdunnen alcohol, smelt de verbinding bij  $108^\circ$ . Zij laat zich gemakkelijk sublimeren, lost weinig op in kouden alcohol en in benzine, goed bij verwarming. Benzol, toluol en en chloroform lossen de verbinding gemakkelijk op.

Analyse: 116 mG. stof gaven 189.4 mG.  $\text{AgBr}$ .

Gevonden: 69.4%, berekend voor  $\text{C}_7\text{H}_3\text{OBr}_3$  69.9% Br.

Kookt men het 3.4.5. tribroombenzaldehyd in waterige oplossing met kaliumpermanganaat, dan verkrijgt men het 3.4.5. tribroombenzoëzuur sp.  $235^\circ$ , dat reeds op andere wijze door SUDBOROUGH<sup>1)</sup> verkregen is.

Het 3.4.5. tribroombenzaldehyd geeft, in azijnzuuranhydried opgelost, met een druppeltje geconcentreerd zwavelzuur een diacetylverbinding  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$  als kleurlooze kristallen, die uit alcohol omgekristalliseerd bij  $100^\circ$  smelten. De stof is vrij goed oplosbaar in alcohol.

Met aniline verwarmd, geeft het 3.4.5. tribroombenzaldehyd gemakkelijk het 3.4.5. tribroombenzylideenaniline sp.  $99^\circ$  als nagevoeg kleurlooze kristallen, die vrij goed oplosbaar zijn in alcohol.

Eenzoo ontstaat met p. toluidine het 3.4.5. tribroombenzylideenp. toluidine sp.  $98^\circ$ .

Analyse: 101.6 mG. stof gaven 133.2 mG.  $\text{AgBr}$ .

Gevonden: 55.7, berekend voor  $\text{Br}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{HC} = \text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$   
of  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NBr}_3$  55.5% Br.

### 2.3.5. tribroombenzaldehyd.

Reduceert men het 2. broom-4. nitrotoluol in alcoholische oplossing met  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , dan ontstaat het 2. broom-4. amino-benzaldehyd sp.  $148^\circ$ .<sup>2)</sup>

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 584 (1894).

2) Chem. Weekbl. 6, 907 (1909).

Behandelt men deze stof, opgelost in zoutzuur, met broomwater, dan ontstaat een neerslag, dat uit alcohol omgekristalliseerd bij 182° smeltende kristallen geeft van het 2.3.5.tribroom-4.aminobenzaldehyd. Het lichaam is onoplosbaar in water, weinig oplosbaar in kouden alcohol en in benzine of benzol, beter bij verwarming.

Analyse: 88.5 mG. stof gaven 139.0 mG. AgBr.

Gevonden: 66.9, berekend voor  $C_7H_4ONBr_3$  67% Br.

Het 2.3.5.tribroom-4.aminobenzaldehyd lost niet op in broomwaterstofzuur. De stof wordt daarom opgelost in geconcentreerd zwavelzuur, deze oplossing verdund met een weinig water en vervolgens met natriumnitriet behandeld. De aldus verkregen diazoplossing wordt in kokenden alcohol uitgegoten; nadat de stikstofontwikkeling heeft opgehouden, wordt met water verdund en het gevormde neerslag met stoom gedestilleerd. Het aldus verkregen 2.3.5.tribroombenzaldehyd vormt kleurlooze, gemakkelijk met stoom vluchtige kristallen, onoplosbaar in koud water, vrij goed in alcohol. Omgekristalliseerd uit benzine smelt de stof bij 114°.

Door oxydatie met kaliumpermanganaat in waterige oplossing verkrijgt men het 2.3.5.tribroombenzoëzuur sp. 187°. Dit lichaam is reeds op andere wijze verkregen.<sup>1)</sup>

#### *2.3.4.5 tetrabroombenzaldehyd.*

Het in geconcentreerd-zwavelzuuroplossing gediazoteerde 2.3.5.tribroom-4.aminobenzaldehyd geeft, in eene oplossing van koperbromuur in broomwaterstofzuur uitgegoten, kleurlooze kristallen van het 2.3.4.5.tetrabroombenzaldehyd. De verbinding laat zich met stoom destilleeren, doch ze is moeilijker vluchtig dan de tribroombenzaldehyden. De stof is onoplosbaar in koud water, weinig oplosbaar in alcohol en in benzine, goed bij verwarming; gemakkelijk oplosbaar in benzol. Het lichaam smelt bij 125° na omkristallisatie uit benzine.

Analyse: 132 mG. stof gaven 234.2 mG. AgBr.

Gevonden: 75.5, berekend voor  $C_7H_2OBr_4$  75.8% Br.

#### *2.4.6.tribroombenzaldehyd.*

Men reduceert 5 gram m. nitrobenzaldehyd in alcoholische oplossing met 8 gr. natriumsulfide en 1.1 gram zwavel. Het gevormde m. aminobenzaldehyd wordt met broomwater behandeld; en geeft het

<sup>1)</sup> ROSANOFF en PRAGER, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1895 (1909).

ULLMANN en KOPETSCHNI, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 425 (1911).

2.4.6. tribroom . m . aminobenzaldehyd. Deze stof is weinig oplosbaar in kouden, goed in kokenden alcohol; weinig oplosbaar in koude of kokende benzine, goed in kokende benzol, gemakkelijk in chloroform. De verbinding smelt bij 139° en is reeds vroeger verkregen.<sup>1)</sup>

Gediazoteerd in geconcentreerd-zwavelzuuroplossing en uitgegoten in kokenden alcohol, ontstaat het 2.4.6. tribroombenzaldehyd als kleurlooze, gemakkelijk met stoom vluchtige kristallen, die uit alcohol of benzine omgekristalliseerd bij 99° smelten. De stof is gemakkelijk oplosbaar in ether en in benzol.

Analyse: 107.1 mG. stof gaven 175.2 mG. AgBr.

Gevonden: 69.7, berekend voor  $C_7H_5OBr_3$  69.9% Br.

Door oxydatie met kaliumpermanganaat verkrijgt men hieruit het reeds bekende 2.4.6. tribroombenzoëzuur sp. 186°. <sup>2)</sup>

Verwarmt men het 2.4.6. tribroombenzaldehyd met aniline (1 mol.), dan verkrijgt men het 2.4.6. tribroombenzylideen-aniline. De stof geeft, omgekristalliseerd, uit alcohol lichtgele naaldjes, die bij 90° smelten.

Analyse: 100 mG. stof gaven 134.4 mG. AgBr.

Gevonden: 57.1, berekend voor  $C_{13}H_8NBr_3$  57.3% Br.

Opmerkelijk is hierbij, dat het 2.4.6. tribroombenzaldehyd wel gemakkelijk met aniline reageert onder uittreding van water, terwijl het 2.4.6. tribroomaniline niet op benzaldehyd inwerkt. <sup>3)</sup>

Door den invloed der o. en p. standige Br. atomen in het tribroom-aniline heeft de  $NH_2$ -groep dus het vermogen verloren met de aldehydgroep van het benzaldehyd te reageeren, wat men aan sterische hindering heeft toegeschreven. Hier blijkt nu, dat de aldehydgroep in het 2.4.6. tribroombenzaldehyd wel gemakkelijk met de  $NH_2$ -groep van het aniline reageert, zoodat de broomatoemen het reactievermogen van de aldehydgroep niet hebben opgeheven.

### 2.3.4.6. tetrabroombenzaldehyd.

Diazoteert men het 2.4.6. tribroom-4. aminobenzaldehyd in sterk-zwavelzuuroplossing en giet men de verkregen diazo-oplossing in eene kokende oplossing van koperbromuur in broomwaterstofzuur, dan verkrijgt men het 2.3.4.6. tetrabroombenzaldehyd.

De stof is ongekleurd; wordt gezuiverd door stoomdestillatie en smelt, uit alcohol omgekristalliseerd, bij 116°.

<sup>1)</sup> Anilinfarbenfabriken vormals Geigy; Chem. Zentralbl. 1909, II, 1515.

<sup>2)</sup> Beilstein II, 1225.

<sup>3)</sup> HANTSCH, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2776 (1890).

Analyse: 130 mG. stof gaven 230.7 mG. AgBr.

Gevonden: 75.6, berekend voor  $C_7H_2OBr_4$  75.8% Br.

Door oxydatie met  $KMnO_4$  ontstaat het reeds op andere wijze verkregen 2.3.4.6. tetrabroombenzoëzuur s.p. 177°. <sup>1)</sup>

Met aniline verwarmd, ontstaat het 2.3.4.6. tetrabroombenzylideen-aniline s.p. 108°.

### 3. Broom . 5 . nitrobenzaldehyd.

Nitreert men het p. acetaminobenzaldehyd, dan verkrijgt men het 3. nitro . p. acetaminobenzaldehyd sp. 155°; dit lichaam geeft met geconcentreerd zoutzuur verzeeft, het 3. nitro . 4. aminobenzaldehyd sp. 190°. <sup>2)</sup>

Behandelt men deze stof, in water gesuspenderd of in azijnzuur of zwavelzuur opgelost, met broomwater, dan verkrijgt met het 3. broom . 5 nitro . 4. aminobenzaldehyd als lichtgele vlokken, die uit alcohol omgekristalliseerd gele bij 168° smeltende kristallen geven. De stof is onoplosbaar in water, weinig oplosbaar in kouden, goed in warmen alcohol, weinig in benzine, goed in kokende benzol en chloroform.

Door overmaat broomwater wordt de aldehydgroep verwijderd en ontstaat het reeds bekende 2.4. dibroom . 6. nitraniline sp. 127°.

Analyse: 137 mG. gaven 103.8 mG. AgBr.

Gevonden: 32.2, berekend voor  $C_7H_5O_3N_2Br$  32.6% Br.

Gediazoteerd in geconcentreerd-zwavelzuuroplossing en daarna in kokenden alcohol uitgegoten, verkrijgt men, na verdunning met water, lichtgele vlokken, die, door stoomdestillatie gezuiverd en daarna uit benzine omgekristalliseerd, lichtgele naaldjes geven, die bij 100° smelten. De verkregen verbinding, het 3. broom . 5 . nitrobenzaldehyd, is onoplosbaar in koud, weinig in kokend water, gemakkelijk met stoom vluchtig en sublimeerbaar, goed oplosbaar in alcohol, weinig in koude, goed in kokende benzine. Benzol, ether en chloroform lossen de stof gemakkelijk op.

Analyse: 144 mG. stof gaven 118.1 mG. AgBr.

Gevonden: 34.8, berekend voor  $C_7H_4O_3NBr$  34.8% Br.

Door oxydatie met kaliumpermanganaat ontstaat het 3. broom . 5 . nitrobenzoëzuur <sup>3)</sup> als kleurloze, in koudwater weinig, in kokend water goed oplosbare kristallen, sp. 162°.

Analyse: 82 mG. binden 33.3 c.c. 0.01 N loog.

Berekend mol. gew. voor  $C_7H_4O_4NBr$  246, gevonden 246.

<sup>1)</sup> VICTOR MEYER en SUBBOROUGH, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1583 (1894).

<sup>2)</sup> Zie COHN en SPRINGER, Monatshefte f. Chemie 24, 87 (1903); Chem. Zentralbl. 1903, I, 921.

<sup>3)</sup> Beilstein II, 1242.

*Pentabroombenzaldehyd.*

Het 3. broom . 5 . nitrobenzaldehyd wordt in alcoholische oplossing met de berekende hoeveelheid  $\text{Na}_2\text{S}_2$  gedurende twee uren gekookt. Het gevormde natriumthiosulfaat wordt afgefiltreerd, de alcohol in vacuo afgedestilleerd en het 3. broom . 5 . aminobenzaldehyd in ether opgelost. Na verdamping van den ether wordt het residu opgelost in zwavelzuur en met broomwater behandeld. Er ontstaat een vlokkelig neerslag van 2 . 4 . 5 . 6 . tetrabroom . m . aminobenzaldehyd, dat moeilijk oplosbaar is in alcohol, vrij goed in kokende benzol.

De benzoloplossing wordt met kool ontkleurd, men verkrijgt dan lichtgele kristalnaalden, die nog niet bij  $270^\circ$  smelten. Aan de lucht blootgesteld, worden de kristallen bruin gekleurd.

Analyse: 127.8 mG, stof gaven 220.8 mG. AgBr.

Gevonden: 73.5, berekend voor  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ONBr}_4$  73.2% Br.

Het tetrabroom . 3 . amino . benzaldehyd wordt in geconcentreerd-zwavelzuuroplossing gediazoteerd en in een kokende oplossing van koperbromuur in broomwaterstofzuur (s.g. 1.49) gegoten. Vervolgens wordt deze oplossing in water uitgegoten. Er ontstaat dan een kleurloos poeder, dat bijna onoplosbaar is in alcohol, goed oplosbaar in kokende benzol. De benzoloplossing wordt met een weinig bloedkool ontkleurd en geeft, na verdamping, kleurlooze kristalnaalden van het pentabroombenzaldehyd. Deze stof is niet vluchtig met stoom, onoplosbaar in water, zeer weinig koude of kokende ligroïne; de kristallen smelten nog niet bij  $270^\circ$ .

Analyse: 94.6 mG, stof gaven 178.4 mG. AgBr.

Gevonden: 80.2, berekend voor  $\text{C}_7\text{HO}_2\text{Br}_5$  79.9% Br.

Het pentabroombenzaldehyd geeft door oxydatie met kaliumpermanganaat het pentabroombenzoëzuur, als kleurlooze kristallen, s.p.  $252^\circ$ , vrij gemakkelijk sublimerbaar, weinig oplosbaar in koud, goed in kokend water, weinig oplosbaar in benzine, goed in alcohol, ether en benzol.

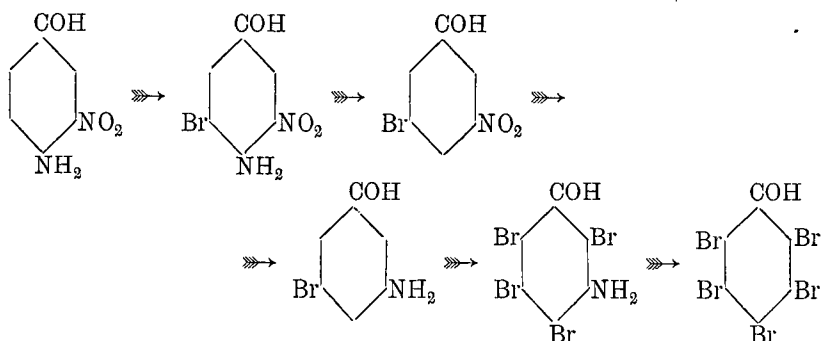
Analyse; 129 mG. binden 25 c.c. 0.01 N loog.

Gevonden mol. gew. 516, berekend voor  $\text{C}_7\text{HO}_2\text{Br}_5$  517.

In de litteratuur <sup>1)</sup> wordt melding gemaakt van pentabroombenzoëzuur, s.p.  $235^\circ$ , verkregen door bromering van 3.4.5.tribroombenzoëzuur, s.p.  $235^\circ$ ; vermoedelijk is hier in het verkregen produkt onveranderd uitgangsmateriaal aanwezig geweest.

De bereiding van het pentabroombenzaldehyd heeft dus op de volgende wijze plaats gehad:

1) Beilstein II, 1225.



#### 4. chloor . 3. nitrobenzaldehyd.

Diazoteert men het 3. nitro . 4. aminobenzaldehyd in sterk zwavelzuur opgelost en giet men deze oplossing uit in geconcentreerd zoutzuur-koperchloruur, dan verkrijgt men het 4. chloor 3. nitrobenzaldehyd, als kleurloze kristallen, die, uit petroleumether omgekristalliseerd, bij 65° smelten. Dit lichaam is reeds vroeger bereid door nitratie van 4. chloorbenzaldehyd <sup>1)</sup>; oxydatie met  $\text{KMnO}_4$  levert het 4. chloor . 3. nitrobenzoëzuur, s.p. 178°. <sup>2)</sup>

#### 4. Broom . 3. nitrobenzaldehyd.

Deze stof wordt op volkomen analoge wijze als de overeenkomstige chloorverbinding uit het 3. nitro . 4. aminobenzaldehyd volgens SANDMEYER verkregen. Het 4. broom . 3. nitrobenzaldehyd is kleurloos, gemakkelijk met stoom vluchtig, en smelt, uit alcohol omgekristalliseerd, bij 106°. De stof, die reeds vroeger door SCHÖPFF <sup>3)</sup> bereid is door nitratie van 4. broom . benzaldehyd, levert door oxydatie met  $\text{KMnO}_4$  4. broom . 3. nitrobenzoëzuur, s.p. 199°. <sup>4)</sup>

#### 3. 4. dibroom . 5. nitrobenzaldehyd.

Drie Gr. 3. broom . 5. nitro . 4. aminobenzaldehyd worden opgelost in 10 c.c. geconcentreerd zwavelzuur. Deze oplossing wordt met  $\text{NaNO}_2$  gediazoteerd en de diazo-oplossing uitgegoten in eene kokende oplossing van 5 Gr. koperbromuur in 20 c.c. broomwaterstofzuur (s.g. 1.49). Nadat de vloeistof nog vijf minuten op het waterbad verwarmd is, wordt ze in water uitgegoten. Het verkregen neerslag wordt met stoom gedestilleerd.

Het gevormde 3. 4. dibroom . 5. nitrobenzaldehyd is onoplosbaar in

<sup>1)</sup> Beilstein Suppl. III, 11.

<sup>2)</sup> Ibid. II, 1240.

<sup>3)</sup> Ibid. III, 16.

<sup>4)</sup> Ibid. II, 1243.



water, vrij moeilijk vluchtig met stoom, weinig oplosbaar in benzine, goed oplosbaar in benzol; uit een mengsel van benzol en benzine omgekristalliseerd, verkrijgt men bijna kleurloze kristallen, s.p. 99°.

Analyse: 83.0 mG. stof gaven 102.6 mG. AgBr.

Gevonden: 51.4, berekend voor  $C_7H_3O_3NBr$  51.8% Br.

Door oxydatie met kaliumpermanganaat in waterige oplossing, verkrijgt men het 3.4. dibroom.5. nitrobenzoëzuur, s.p. 183° als kleurloze kristallen, die weinig oplosbaar zijn in koud, goed in kokend water en in alcohol.

### *2. chloor. 3. 4. 5. tribroombenzaldehyd.*

Behandelt men het 2. chloor. 4. aminobenzaldehyd <sup>1)</sup> met broomwater, dan ontstaat het 2. chloor. 3. 6 dibroom. 4 aminobenzaldehyd. Deze stof geeft, uit alcohol omgekristalliseerd, lichtgele naaldjes, die bij 174° smelten.

Analyse: 168.8 mG. stof gaven 280.6 mG. AgCl + AgBr.

Berekend voor  $C_7H_4ONClBr_2$  280 mG. AgCl + AgBr.

Gediazoteerd in geconcentreerd-zwavelzuuroplossing, kan de  $NH_2$ -groep daarna door Br worden vervangen volgens SANDMEYER.

Men verkrijgt dan het 2. chloor. 3. 4. 5. tribroombenzaldehyd als kleurloze kristallen, die, uit benzine omgekristalliseerd, bij 121° smelten. De stof is onoplosbaar in water, weinig oplosbaar in alcohol en benzine, goed oplosbaar in benzol.

Analyse: 75.4 mG. stof gaven 141.0 mG. AgCl + AgBr.

Berekend voor  $C_7H_2OClBr_3$  141.3 mG.

### *2. 4. dichloor. 5. nitrobenzaldehyd.*

Men lost twee Gr. 2. chloor. 4. acetaminobenzaldehyd bij kleine hoeveelheden op in een door ijs afgekoeld mengsel van 10 c.c. salpeterzuur (s.g. 1.4) en 10 c.c. zwavelzuur.

Nadat alles is opgelost, laat men de oplossing vijf minuten bij kamertemperatuur staan en giet ze daarna uit op fijngemaakt ijs.

Het gevormde neerslag wordt uit water of uit benzine omgekristalliseerd; de aldus verkregen lichtgele kristallen van het 2. chloor. 5. nitro-4. acetaminobenzaldehyd smelten bij 98°. Ze zijn weinig oplosbaar in koud, goed in kokend water, niet vluchtig met stoom, weinig oplosbaar in benzine, goed in benzol.

Analyse: 127.6 mG. stof gaven 101.6 mG. AgCl.

Gevonden: 14.6, berekend voor  $C_9H_7O_4N_2Cl$  14.9% Cl.

<sup>1)</sup> Chem. Weekbl. 6, 903 (1909).

Kookt men dit lichaam met geconcentreerd zoutzuur, dan wordt de acetylgroep afgesplitst en zet zich het 2. chloor . 5. nitro . 4. aminobenzaldehyd af als gele kristallen, die, uit alcohol omgekristalliseerd, bij 194° smelten.

Analyse: 130.4 mG. stof gaven 100.2 mG. AgCl.

Gevonden: 17.7, berekend voor  $C_7H_5O_3N_2Cl$  17.7% Cl.

In sterk-zwavelzuuroplossing gediazoteerd en uitgegoten in koperchloruur-zoutzuur verkrijgt men het 2.4.dichloor.5.nitrobenzaldehyd, s.p. 74°, als kleurlooze, met stoom gemakkelijk vluchtige kristallen, die uit benzine omgekristalliseerd kunnen worden. Deze verbinding is reeds verkregen door nitratie van 2.4.dichloorbenzaldehyd.<sup>1)</sup>

*Amsterdam*, Laboratorium van het Département van Financiën,  
Sept. 1912.

#### Boekaankondigingen.

Handleiding bij het onderwijs in receptuur. I: Scheikunde door M. J. SCHRÖDER en H. G. DE ZAAVER, bewerkt door P. VAN DER WIELEN; 3<sup>de</sup> herziene druk, J. B. WOLTERS, Groningen, 1912. 334 p.p., f 2.90 (geb.).

Het was in 1899, toen dit werkje verscheen. Het feit, dat binnen een tijdsverloop van 12 à 13 jaren twee herdrukken noodig werden geoordeeld, is zeker wel 't beste bewijs voor de bruikbaarheid ervan.

De boekjes van SCHRÖDER en DE ZAAVER hebben zich een blijvende plaats veroverd als goede en beproefde handleidingen bij het voorbereidend onderwijs voor het apothekersassistentsexamen en wij wenschen hen dan ook in de eerste plaats in handen te zien van den pharmaceut, die zich geroepen acht als leermeester op te treden; maar ook bij den leerling zullen zij zeker niet nalaten nut te stichten.

Men heeft wel eens de meening uitgesproken, dat de zeer breede opzet, welke deze boekjes kenmerkt, een gevaar in zich sluit, omdat toch redelijker wijze van den apothekersassistent niet een volledige kennis van den inhoud mag verlangd worden. Dit gevaar dreigt echter mijns inziens minder van de zijde dezer boeken, welke niet anders dan de studielust zullen opwekken, dan wel van de zijde dier examen-commissies, welke daarin reden mochten zien, hun eischen onnoodig te verzwaren. Wij zullen echter aannemen, dat de personen, die daarin zitting nemen, zich hunne verantwoordelijkheid ten volle bewust blijven.

Het deeltje, dat heden aangekondigd wordt, behandelt de beginselen der scheikunde en heeft in VAN DER WIELEN een piëteitvollen bewerker gevonden; immers zonder het oorspronkelijk karakter te wijzigen, heeft hij op gelukkige wijze de kunst verstaan den inhoud meer op het standpunt der heden-

<sup>1)</sup> Anilinfarbenfabriken vormals Geigy; Chem. Zentralbl. 1908, II, 205.

daagsche wetenschap te brengen en wij twijfelen dan ook niet, of ook deze druk zal zijn weg weer vinden.

Enkele punten, welke door mij bij het doorzien van het werkje werden opgeteekend, mogen hier nog een plaatsje vinden.

Op blz. 3 wordt bij de omschrijving van het begrip element vergeten op te merken, dat men er tot dusver evenmin in geslaagd is, een dergelijke stof uit twee of meer andere lichamen op te bouwen.

De bepaling, op blz. 17 gegeven, van een zuur, zou beter zijn, indien zij luidde: een zuur is een waterstofverbinding, waarvan de waterstof geheel of gedeeltelijk door een metaal vervangbaar is.

Wat de definitie van bases betreft, liever had ik die medegedeeld, nadat het begrip hydroxyl ontwikkeld was en dan is de omschrijving op blz. 32 gegeven voldoende. Of het zoo menigmaal in leerboeken gevolgde schema, dat bij de behandeling der elementen gevolgd wordt en waarbij men eerst 't voorkomen in de natuur, daarna de bereiding en ten slotte de eigenschappen van het element en van zijne voornaamste verbindingen bespreekt, wel steeds het meest gelukkige is, betwijfel ik. Door eerst de eigenschappen, ook der verbindingen, en daaropvolgend de bereidingswijzen te geven, geloof ik, dat laatstgenoemden in een beter verband zullen worden gebracht.

Op blz. 35 wordt over rotting gesproken, als een proces van langzame verbranding; beter ware het van vergaan te spreken (zie bijv. blz. 26).

Op blz. 28 staat vermeld: daar de oxyden der metalloïden, in water opgelost, zuren vormen, noemt men deze zuurvormende oxyden. Waarom is dan  $\text{SiO}_2$  een zuuroxyde? Een soortgelijk bezwaar kan gemaakt worden, waar de schrijver het heeft over de basische oxyden.

Dat indifferente oxyden bepaald zijn door de eigenschap, dat zij, met water in aanraking gekomen, noch zuren, noch basen vormen, is eveneens voor aanvechting vatbaar. Is  $\text{SiO}_2$  een indifferent oxyde?

Op blz. 66 handhaaft zich nog steeds een drukfout, welke reeds in de eerste uitgave te vinden is: de vergelijking voor de inwerking van chloor op ammoniak is niet juist.

Om nog een greep uit het organisch gedeelte te doen, lijkt mij het begrip koolhydraat tegenwoordig meer physiologisch dan chemisch geworden, wij weten toch, dat er tal van suikers zijn, waarbij de verhouding  $\text{CH}_2\text{O}$  niet wordt aangetroffen.

Bij glucose had de eigenschap, vergistbaar te zijn, wel vermeld mogen worden.

Lichenine en isolichenine zal men tevergeefs in het boek zoeken en toch is de Lichen islandicus een zeer bekend simplex.

Het minst op de hoogte van den tijd gebracht, is 't hoofdstukje over eiwitten, maar misschien is dit terecht wat stiefmoederlijk bedeed.

Ook blijft het voor mij nog steeds een open vraag, of men niet beter doet met stoffen als gommen, slijmen, harsen, balsems e.d. voorloopig in 't deeltje pharmacognosie onder te brengen; immers chemisch valt er, eerlijk gezegd, nog zoo heel weinig van te vertellen.

W. C. DE G.

Leitfaden der Wasseruntersuchung, nach eigenen Erfahrungen bearbeitet von Dr. G. A. ZIEGLER. 2<sup>e</sup> Auflage, Stuttgart, Verlag von FERDINAND ENKE, 1912, M. 3.—.

Hoewel er aan handleidingen voor wateronderzoek geen gebrek bestaat, zal het boven aangegeven werkje toch in vele gevallen wel diensten kunnen bewijzen. Van de onderzoekingsmethoden worden slechts diegene behandeld, welke door den schrijver zelf zijn nagegaan en praktisch bevonden, terwijl de praktijk nog verder gediend wordt, doordat voor de verschillende benodigde reagentiën de bereidingswijze en het onderzoek naar hun zuiverheid wordt opgegeven. Aan het slot van het boekje vindt men een zeer beknopte beschrijving van het bacteriologisch en microscopisch onderzoek van water en een beoordeeling er van in verband met technische doeleinden.

Een enkele opmerking zouden we ons willen veroorloven.

Bij het onderzoek op lood en andere metalen (blz. 77) wordt het indampen van 5 L. water voorgeschreven, terwijl bij de bekende methode van BERNTRUP (precipiteeren met natriumfosfaat) deze tijdroovende bewerking onnoodig is. Ook mist men hierbij een verwijzing naar het microchemisch onderzoek. Bij de bespreking van het opsporen van salpeterzuur en salpeterigzuur in het water, is niet gedacht aan de mogelijkheid van het gelijktijdig voorkomen dezer beide stoffen. Trouwens hierop wordt in nagenoeg geen enkel boek over wateronderzoek gelet. De hardheidsbepaling wordt niet behandeld, terwijl zij toch, althans bij water voor de techniek, de omslachtige bepaling van het gehalte aan calcium- en magnesiumion zeer dikwijls kan vervangen.

L. TH. R.

Lehrbuch der Leuchtgasindustrie von Dr. WILHELM BERTELSMANN, Diplomingenieur. Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart, 1911; Zwei Bände, M. 33.—.

Het eerste deel van dit werk behandelt de fabricatie van lichtgas, het tweede deel de toepassingen ervan. Beide deelen zijn flink van uitvoering, goed gedrukt en voorzien van vele goede teekeningen en uitslaande platen. Maar het werk wordt vooral aantrekkelijk gemaakt, doordat achter elk hoofdstuk een uitvoerige opgaaf van speciale literatuur volgt. In het eerste deel worden, na de grondstoffen voor de gasfabricatie — waarbij ook watergasolie genoemd wordt — een uitvoerige theorie der generatorovens en een overzicht over het proces der droge destillatie behandeld. Aan het volgende hoofdstuk, de zuivering van het ruwe gas, is veel zorg besteed; verschillende nieuwere procédés voor natte en droge zuivering worden beschreven. Bij de verschillende werktuigen der gasfabriek valt het op, dat de figuren hiervan bijna alle aan Duitsche fabrieken zijn ontleend, ofschoon de overeenkomstige Fransche werktuigen practischer zijn en vooral hier te lande ook meer worden toegepast. Over het physisch en chemisch onderzoek van het gezuiverde gas is het boek kort, en de aangegeven methoden zijn niet van de nieuwste; o.a. mis ik, evenals helaas in zooveel leerboeken, de uiterst eenvoudige zwavelbepaling volgens RUTTEN, als wijziging der methode van

DREHSCHMIDT. Ook over de analyse van het ruwe gas, in verband met bedrijfscontrôle, wordt weinig gezegd. In het hoofdstuk Gasdistributie zijn vooral de gasmeters zeer goed verzorgd, terwijl in het volgende hoofdstuk de bijproducten der gasfabrieken uitvoerig behandeld worden. Wel heeft het mijn aandacht getrokken, dat in dit werk de capaciteitsberekeningen, die vooral bij het ontwerpen en uitbreiden van gasfabrieken een voorname rol spelen, geheel achterwege gelaten zijn. Ten slotte is ook aan andere technische gassoorten als acetyleen, oliegas, aerogeengas een korte behandeling gewijd.

Het tweede deel omvat verlichting en verwarming met gas, benevens statistische cijfers over de gasindustrie in Duitschland. Het eerste hoofdstuk, de gasverlichting, neemt ongeveer  $\frac{4}{5}$  van het tweede deel in, en mag dan ook zeer fraai en volledig genoemd worden. In mindere mate geldt dit van het tweede hoofdstuk, de gasverwarming. Vooral de warmwatervoorziening is zeer beknopt, terwijl de centrale verwarming en warmwatervoorziening met gas geheel achterwege gelaten zijn.

Het was m.i. zeer juist, in dit werk niet ook de gasmotoren in 't kort te behandelen. Hoewel deze natuurlijk ook lichtgasverbruikers kunnen zijn, zijn zij dit toch geenszins uitsluitend, en is dit onderwerp te speciaal, om in dit werk behandeld te worden.

Alles tezamen genomen, mogen wij dit werk als een aanwinst voor de chemisch-technische literatuur beschouwen. C. J. S.

### Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap op een dissertatie „Bijdrage tot de kennis der katalyse (De katalytische werking van aluminiumhalogeniden)” de Heer H. J. PRINS, scheik. ing., geboren te Zaandam.

De Minister van Binnenlandsche Zaken heeft Dr. F. H. VAN DER LAAN, directeur-scheikundige van den gemeentelijken keuringsdienst van eet- en drinkwaren te Groningen, tot wederopzegging toegelaten als privatdocent in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Groningen, om onderwijs te geven in de scheikunde der voedingsmiddelen.

Tot 1<sup>o</sup> assistent voor de chemische physiologie bij het onderwijs van den hoogleeraar Dr. G. VAN RIJNBEEK in het physiologisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam is voor het loopende studiejaar benoemd de Heer B. C. P. JANSEN, chem. docts., aldaar.

Voor het studiejaar 1912/13 is benoemd tot assistent van den hoogleeraar Dr. A. F. HOLLEMAN, bij diens onderwijs aan de organisch-chemische afdeling van het Scheikundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam, de Heer J. VERMEULEN, chem. docts., aldaar.

Voor de benoeming van tijdelijk leerares in de natuur- en wiskunde aan de H. B. S. met 5-j. c. voor meisjes te Utrecht, bevelen B. en W. aan: Mej. J. PH. VAN REES, scheik. ing., te Hoogezand en Mej. M. E. BES, scheik. ing., te Delft.

De Heer P. KOENEN is benoemd tot leeraar in de scheikunde aan de Roomsch-Katholieke H. B. S. met 5-j. c. te Amsterdam.

De Heer W. GROOTERS, T., te Winterswijk, is met ingang van 1 October j.l. benoemd tot leeraar aan de R. H. B. S. te Winterswijk.

Naar ons wordt medegedeeld, luidt de voordracht voor de benoeming tot tijdelijk leeraar in de scheikunde en de natuurlijke historie aan de H. B. S. met 5-j. c. te Zaltbommel als volgt: No. 1. Dr. H. J. PRINS, scheik. ing., te Delft; No. 2. J. G. ROEST CROLIUS, scheik. ing., te Leeuwarden; No. 3. P. HASSELBACH, scheik. ing., te Delft.

Het aantal der donateurs van de Maatschappij van Nijverheid bedraagt thans 99, het aantal der leden 3139.

Verschenen is de vierde editie van „Landolt-Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen”, met ondersteuning van de Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch., uitgegeven door Prof. Dr. R. BÖRNSTEIN en Prof. Dr. W. A. ROSE. Onder de 50 medewerkers bevinden zich ook 2 Nederlanders (Dr. J. D. VAN DER PLAATS en Dr. W. P. JORISSEN).

Het aantal der bladzijden is thans gestegen tot meer dan 1300.

In de October-aflevering van het Tijdschrift der Maatschappij van Nijverheid treft men een artikel aan over „Verontreiniging van de atmosfeer door rookgassen”, geschreven door den Heer J. D. RUYSS, cand. scheik. ing.

Op de Staatsbegroting 1913 komt een post van f 3000.— voor als subsidie voor de „Vereeniging ter bevordering van rookvrij stoken”, te Amsterdam.

#### Ingekomen verhandelingen.

J. D. RUYSS, Over de titrimetrische zwavelbepaling.  
F. A. STENSMA, Laboratoriummededeelingen.

#### Correspondentie.

De Redacteur acht zich niet verantwoordelijk voor het niet vermelden van benoemingen in de rubriek „Personalia”, indien deze hem niet zijn medegedeeld. Wel tracht hij zooveel mogelijk ze aan eenige periodieken te ontleenen.

T. te D. Het aantal lessen in de chemie aan het Kon. Instituut voor de Marine te Helder is het volgende:

Voor adelborsten (jongelui met eindexamen H. B. S. 5-j. c.) 3 en 5 uren (afwisselend) per week voor het Kerstverlof, 6 en 8 uren (afwisselend) per week na het Kerstverlof: toegepaste chemie (zie: Leerboek van eenige toepassingen der chemie door Dr. W. P. JORISSEN).

Voor aspirant-administrateurs 2 uren per week (extra-toelage f 300.—). Bovendien in de maanden Nov., Dec., Jan. en Febr. 2½ uur per week (Donderdagavonds 1 uur, Vrijdagavonds 1½ uur) Machinisten-cursus (extra-toelage f 120.—).