

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 18.

1 Mei 1915.

12^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Bibliotheekcommissie. — F. GOUDRIAAN, scheik. ing., Absorptiespektra en chemische constitutie. — H. K. VAN VLOTEN, Laboratoriummededeeling. — Boekaankondigingen. — Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — E. C. SUTHERLAND, Octrooien. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

H. VAN NOUHUYS, voorheen scheik. adviseur van de Koloniale Bank voor hare suikerondernemingen op Java, 227 Schuytstraat, 's Gravenhage.

Candidaat-Lid:

Jhr. R. DE BRAUW, scheik. ing., Lübeckstraat 18, 's Gravenhage, voorgedragen door Prof. H. TER MEULEN en Prof. Dr. J. BÖESEKEN.

Adresveranderingen:

Dr. W. J. DE MOOLJ, assistent Rijksbureau t. onderz. v. Handelswaren, Oude Rijn 11a, Leiden.

Mej. CATH. H. PONTIER, scheik. ing., van Aerssenstraat 253, Scheveningen.

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

Bibliotheekcommissie.

Binnenkort zal in dit Weekblad een aanvullingslijst worden opgenomen van de Boekenlijst, voorkomend in Chemisch Jaarboekje 1913-14, en een aanvullingslijst van de Tijdschriftenlijst, voorkomend in Chemisch Jaarboekje 1915-16. Aanvullingen en verbeteringen worden gaarne zo spoedig mogelijk verwacht door ondergeteekende.

W. P. JORISSEN.

ABSORPTIESPEKTRA EN CHEMISCHE CONSTITUTIE ¹⁾

DOOR

F. GOUDRIAAN.

Het absorptiespektrum, en de daarmee natuurlijk in onmiddellijk verband staande kleur eener stof, behoort tot die fysische eigenschappen, welke reeds lang de aandacht der chemici hebben getrokken. Gedeeltelijk moet deze belangstelling ongetwijfeld worden toegeschreven aan de technische beteekenis, die het vraagstuk sinds de ontwikkeling der synthetische kleurstoffen, heeft; hierdoor toch ontstond de behoefte systematisch den invloed van bepaalde atoom-groepen op de kleur eener verbinding na te gaan. Een belangrijk en uitgebreid experimenteel materiaal is hierover reeds verzameld ²⁾.

Ook op het onzichtbare deel van het sprektuum zijn de onderzoekingen uitgebreid en hierbij zeer interessante conclusies verkregen. Een overzicht te geven van de op dit gebied verkregen resultaten, is de bedoeling van de volgende bladzijden. Hiertoe worden allereerst de belangrijkste eigenschappen der lichtabsorptie in herinnering gebracht:

1°. De absorptie kan zijn *kontinu* of *selektief*. In het laatste geval is de intensiteit van het doorgelaten licht voor een bepaalde goflengte minimaal (er treedt dus een absorptieband op), in het eerste geval bestaat een dergelijk minimum niet.

2°. Tusschen de intensiteit van het invallende licht I_0 en die van het doorgelaten licht I wordt verband gelegd door de Wet van BEER-LAMBERT: $I = I_0 e^{-E \cdot c \cdot d}$ waarin c voorstelt de concentratie der absorbeerende stof, d = laagdikte van de absorbeerende stof en E een konstante, die door BUNSEN en ROSCOE moleculaire extinktie-coëfficiënt genoemd is. Deze wet eischt dus, dat de absorptie niet verandert, zoolang het produkt cd konstant blijft, m. a. w. dat bij verdunning geen wezenlijke verandering in de absorptie optreedt. In zeer vele gevallen is zij streng bevestigd gevonden, zoo b.v. voor permanganaten, chromaten, chloroplatinaten, complexe metaal-ammoniakverbindingen; belangrijke afwijkingen treden evenwel op,

¹⁾ Naar een voordracht gehouden in het Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap op 16 December 1914.

²⁾ Zie H. LEY, Farbe und Konstitution bei org. Verbindungen, Leipzig, 1911.

indien er bij verdunning verandering in de ionen plaats heeft (CuCl_2 -oplossingen b.v.)¹⁾.

Organische stoffen vertoonen meestal eenige afwijking; HANTZSCH verklaart dit met de opmerking, dat alle organische verbindingen – uitgezonderd de paraffinen – eenigszins onverzadigd zijn, en zij dus niet *volkomen indifferent* tegenover het oplosmiddel kunnen zijn.

3°. De absorptie verandert weinig bij verandering van aggregaats-toestand, en is zeer weinig afhankelijk van de temperatuur.

4°. Zoutvorming, hydraulyse en alkyleering hebben eveneens slechts een uiterst geringen invloed op de absorptie.

Deze feiten leiden tot de konklusie, dat we hier te maken hebben met een eigenschap, die geheel beheerscht wordt door den inwendigen bouw van de moleculen der stof, en slechts in zeer geringe mate afhankelijk is van uitwendige omstandigheden. Heeft men dus een bepaalde verbinding, waarvan de absorptie zich sterk wijzigt bij verandering van een der bovengenoemde factoren, dan is dit een aanwijzing voor een chemische verandering in deze verbinding. In het volgende zal worden nagegaan, *hoe* gevoelig de lichtabsorptie is voor kleine structuurverschillen, en hoe zij daarom met vrucht kan worden aangewend, om helderheid te brengen in moeilijke structuurproblemen.

Betrekkingen tusschen lichtabsorptie en configuratie.

GRAEBE en LIEBERMANN²⁾ zijn de eersten geweest, die trachtten verband te leggen tusschen de kleur van organische verbindingen en hun konstitutie (1867). Daar zij opmerkten, dat talrijke gekleurde verbindingen (indigo, azobenzol, chinon, rosaniline, e. a.), gemakkelijk waterstof kunnen opnemen, en daarbij in kleurloze lichamen overgaan, kwamen ze reeds tot de konklusie, dat gekleurde stoffen, elementen in onverzadigten toestand zouden bevatten.

Ongeveer tien jaar later sprak WITT de bekende chromofoortheorie uit³⁾. Zij gaat uit van het principe, dat de kleur door bepaalde groepen (chromofore groepen of chromogenen) wordt veroorzaakt, en dat de gekleurde stof tot kleurstof wordt door de gelijktijdige aanwezigheid van „zoutvormende” (auxochrome) groepen. Sindsdien is de invloed van verschillende groepen in diverse categorieën van verbindingen uitvoerig bestudeerd, en een uitgebreide literatuur op dit gebied ont-

1) HANTZSCH, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 1216 (1908).

2) Ibid. 1, 104 (1868).

3) Journ. Chem. Soc. 35, 356 (1879); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 552 (1876).

staan ¹⁾. Het lag echter voor de hand, dat het voor een systematisch overzicht noodig was, de onderzoekingen uit te breiden tot het onzichtbare deel van het spektrum, zoodat dan ook reeds in 1879 door HARTLEY pogingen zijn aangewend om absorptie in het ultraviolet te meten ²⁾. Hij heeft hiervoor een waarnemingsmethode opgesteld, die door hem en zijn leerlingen voor een zeer groot aantal stoffen is toegepast.

Als lichtbron dient hierbij een continue lichtboog tusschen metalen spitsen; het spektrum wordt ontworpen met een kwarts-spektroskoop (STEINHEIL-apparaat) en waargenomen op broomzilver-gelatine platen. De waar te nemen vloeistof bevindt zich tusschen lichtbron en spektroskoop in een wigvormig kwartsvat, dat uitschuifbaar is, zoodat gemakkelijk lagen van verschillende dikten verkregen kunnen worden. De resultaten worden voorgesteld, door op een horizontale as de golf-

lengte λ (of ook $\frac{1}{\lambda}$) af te zetten en op een vertikale de relatieve laagdikte, b.v. berekend op $\frac{1}{1000}$ -normaal oplossing. Uit een dergelijke figuur is dan onmiddellijk het aantal en de intensiteit der absorptiebanden te overzien.

Langs dezen weg is door HARTLEY het bewijs geleverd, dat chemisch analoog samengestelde verbindingen een analoge absorptie vertoonen.

Talrijke onderzoekers hebben volgens dezelfde methode gewerkt (vooral BALY, DESCH en COLLIE) en belangrijke resultaten verkregen. In den laatsten tijd zijn door BIELECKI en HENRY ³⁾, HANTZSCH, e.a. *quantitatieve metingen* voor verschillende stoffen verricht; zij bepalen voor een reeks golflengten de molec. extinktiecoëfficiënt E, door vergelijking van de lichtintensiteiten vóór en na doorgang door een bepaalde laag der stof. De proeven worden dan meestal zoo uitgevoerd, dat men het zuivere oplosmiddel 5" belicht, en een bepaalde laagdikte van de oplossing na verschillende belichtingstijden (b.v. 10", 20", 30", enz.) waarneemt; na ontwikkeling der platen wordt dan voor een bepaalde golflengte nagegaan, welke belichtingstijd der oplossing (t_1) dezelfde intensiteit levert als het oplosmiddel t sec. belicht. Volgens de door SCHWARZSCHILD gegeven formule, is de verhouding der intensiteiten dan te berekenen uit $\frac{I}{I_0} = \left(\frac{t}{t_1}\right)^n$ waarin n een konstante is, die afhangt van den aard der gebruikte platen. Op deze wijze kan dan voor

1) Zie H. KAUFFMANN, Die Auxochrome, Stuttgart, 1907.

2) Phil. Trans, 1879, 257.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 2819; 46, 1304, 2596, 3627; 47, 1690 (1914).

een groot aantal golflengten E bepaald worden, en de resultaten worden voorgesteld door $E = f(\lambda)$ te teekenen. De metingen vereischen een vrij omvangrijke apparatuur en een uiterst zorgvuldige waarneming.

Overzien wij thans de resultaten dezer metingen, en beginnen hiertoe met de eenvoudigste verbindingen, die onderzocht zijn: de *verzadigde eenwaardige alkoholen* der vetreeks. Zij vertoonen alle een geringe continue absorptie in het aller uiterste ultraviolet (tusschen 2550 en 2900 Angstr. eenh.)¹⁾. Voor een bepaalde golflengte wordt E grooter, naarmate we verder in de homologe reeks stijgen; bij de normale verbindingen der vier eerste alkoholen verhouden de ext. coëff. voor bepaalde golflengte zich ongeveer als 1:2.5:7.5:50, zoodat dus de *n. butylalkohol* ± 50 maal zoo sterk absorbeert als de methylalkohol.

Vergelijken we de *vetzuren* met deze alkoholen, dan blijkt direkt dat de absorptie hier zeer veel sterker is, doch kontinu blijft. Zonderen we het mierenzuur uit, dan wordt ook hier een regelmatige stijging van E bij stijging in de reeks waargenomen. Het HCOOH wijkt zeer frappant af, daar de absorptie hierbij nog hooger dan bij het laurinezuur werd gevonden. Treedt een tweede COOH -groep in het molekuul, dan verhoogt deze de absorptie, de vermeerdering hangt zeer sterk af van den afstand der COOH -groepen, zooals uit onderstaande cijfers blijkt:

$$\lambda = 2195$$

		E
<i>n. propylalkohol</i>	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	0.08
azijnzuur	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	35
oxaalzuur	$\text{COOH} \cdot \text{COOH}$	630
malonzuur	$\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	63
barnsteenzuur	$\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	54

De oxyzuren vertoonen steeds een hoogere absorptie dan de overeenkomstige vetzuren; ook hier is de onderlinge stand van OH - en COOH -groep van overwegend belang. Beschouwen we de *onverzadigde zuren*, dan blijkt, dat de $\text{C} = \text{C}$ -binding de E zeer sterk verhoogt. Zoo is gevonden bij $\lambda = 2307$

voor barnsteenzuur	$E = 19.4$	boterzuur	19.4
maleïnezuur	$E = 2700$	α krotonzuur	700

Hoe grooter de afstand wordt tusschen $\text{C} = \text{C}$ en COOH , des te geringer is de invloed; zoo absorbeert b.v. allylazijnzuur slechts weinig

¹⁾ BIELECKI en HENRY, loc. cit.

sterker dan azijnzuur. In het algemeen is de invloed der dubbele binding 3-5 maal zoo groot in α - als in γ -stand ten opzichte van de COOH-groep.

Belangrijk is ook het feit, dat de *invloed der dubbele binding in zuren veel grooter is, dan de invloed dezer groep in alkoholen*. Uit bovenstaande cijfers blijkt, hoe belangrijk het verschil is tusschen boterzuur en krotongzuur; vergelijken we hiermede nu propylalkohol en allylalkohol, dan blijkt hier de invloed der $C = C$ -binding slechts gering te zijn. Voor $\lambda = 2307$ is n.l. bij

propylalkohol $E = 0.08$

allylalkohol $E = 0.25$

Duidelijk volgt uit al dergelijke verschijnselen, dat het niet mogelijk is, de absorptie eener verbinding *additief* af te leiden uit de haar samenstellende groepen, zooals men dit veelal met andere physische constanten pleegt te doen.

Ook cis-trans-isomeren zijn door BIELECKI en HENRY onderzocht; zij vonden zoowel bij fumaarzuur, maleïnezuur als bij citrakon- en mesakonzuur, dat de transvorm voor de meeste golflengten sterker absorbeert dan de cis, hetgeen eenigszins verwondert, daar hier juist de chromofore groepen het verst van elkaar verwijderd zijn. HARTLEY ¹⁾ onderzocht reeds de beide benzaldoximen, doch vond hier geen verschil in absorptie. Bij optische antipoden zijn tot dusver geen verschillen bespeurd, zoowel MAGINI ²⁾ als STEWART ³⁾, bevonden de absorptie van l- en d-wijnsteenzuur als ook van l- en d-asparagine, volkomen identisch.

De tot dusver genoemde groepen van verbindingen vertoonen alle slechts een continue absorptie; gaan we nu echter over tot de *alifatische aldehyden en ketonen*, dan blijkt hier een adsorptieband op te treden (uitgezonderd is alleen formaldehyd, dat slechts een zeer geringe continue absorptie schijnt te vertoonen). Deze wordt geprononceerder en verplaatst zich naar grootere golflengte, naarmate het molecuul grooter wordt. Bij aceton ligt het absorptiemaximum bij $\lambda = 2706$ A. E.

Vergelijken we de extinktiekrommen van aceton $CH_3 \cdot \overset{\overset{O}{||}}{C} \cdot CH_3$ en van azijnzuur $CH_3 \cdot \overset{\overset{O}{||}}{C} - OH$ (fig. 1), dan lijkt er oogenschijnlijk een

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 840 (1900).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 209 (1907).

²⁾ Journ. chim. phys. 1904, 403.

principeel verschil tusschen beiden te bestaan. Ongetwijfeld hangt

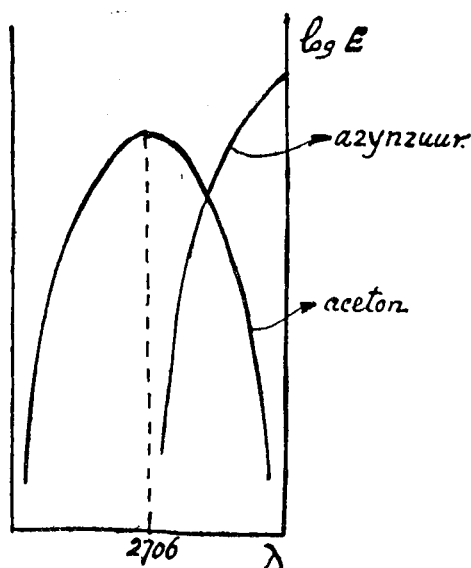


Fig. 1

Uit theoretisch-physische studiën van HELMHOLTZ en DRUDE blijkt nu, dat E op de volgende wijze als functie van λ kan worden uitgedrukt:

$$E = \frac{a\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2},$$

waarin λ_m voorstelt de golflengte, waarvoor E maximaal is, terwijl a en g konstanten zijn. Met behulp van deze formule is het dus mogelijk uit bij elkaar behorende waarnemingen van E en λ_m te berekenen. Een dergelijke berekening is voor azijnzuur door BIELECKI en HENRY uitgevoerd en voor $\lambda_m = 2000$ A. E. gevonden; bovendien hebben zij de geldigheid van bovenstaande formule bewezen, door met de berekende konstanten een reeks waarden van E te becijferen, waarbij een uitnemende overeenstemming met de experimenteel bepaalde waarden, verkregen werd. De conclusie is dus, dat bij azijnzuur het absorptiemaximum buiten het waarnemingsgebied gelegen is, en dat beide krommen volkomen analoog zijn. De vrije restvalentie verschuift het maximum dus alleen naar grotere golflengte, werkt bijgevolg sterk bathochroom.

Bevat een verbinding meerdere groepen welke een absorptieband kunnen veroorzaken, dan kan de werking dezer chromoforen van verschillenden aard zijn. In de eerste plaats is het mogelijk, dat de tweede chromofoor de *ligging* van den absorptieband verandert; in

dit verschil samen met het verschil in verzadigheid: acetone is een zeer onverzadigd lichaam. Men heeft dit gesymboliseerd, door bij acetone de restvalentie der carbonylzuurstof vrij te denken; bij azijnzuur zou deze dan gebonden zijn aan de OH-groep.

Sommige onderzoekers zijn dan van meening, dat slechts verbindingen met een vrije restvalentie een absorptieband zouden vertoonen.

BIELECKI en HENRY hebben uit hun waarnemingen afgeleid, dat beide krommen nagenoeg evenwijdig loopen.

dit geval spreekt men van hypsochrome of bathochrome werking al naar gelang de band naar kleinere of grotere golflengte wordt verplaatst.

Ten tweede kan de *intensiteit* gewijzigd worden, de werking van den tweeden chromofoor heet dan hyperchrom of hypochrom, naarmate zij sterker of zwakker wordt. Natuurlijk kan ook door eenzelfde groep ligging en intensiteit veranderen. Systematische onderzoekingen omtrent deze kwestie zijn nog zeer weinig verricht; uiteraard moet men zich hierbij, althans voorloopig, beperken tot verbindingen met open keten, aangezien bij aromatische verbindingen direct de zéér gecompliceerde absorptie van de benzolkern in het spel komt.

Alleen omtrent enkele polyketonen zijn betrouwbare getallen bekend ¹⁾:

		λ_m	E_m
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	aceton	2706	15.8
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	diacetyl	2862	28
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	acetonylaceton	2708	124

We zien dus, dat de tweede CO-groep, geplaatst onmiddellijk naast de eerste, zoowel ligging als intensiteit van den absorptieband beïnvloedt; zijn beide chromoforen verder van elkaar verwijderd, dan treedt nagenoeg uitsluitend de hyperchrome werking op. Dit verschijnsel is ook in enkele andere reeksen waargenomen.

In 't algemeen kan gezegd worden, dat de absorptieband geprononceerder wordt en zich naar grotere golflengte verplaatst, naarmate het molecuul *onverzadigder* wordt.

Uit dezen regel kunnen we afleiden hetgeen er gebeuren zal, indien we in een bepaalde verbinding substituenten invoeren, en nagaan in hoeverre de experimenteele gegevens hiermede in overeenstemming zijn. Kiezen we als uitgangspunt het *benzol*. Deze verbinding bezit zeven smalle, doch duidelijk te onderscheiden absorptiebanden tusschen de golflengten van 2330 en 2710 A. E. ²⁾. Bij toluol zijn zij iets naar grotere golflengte verschoven en bovendien in elkaar gevloeid; het is ook bekend, dat toluol beslist onverzadigder is dan benzol. Voeren we een groep in met belangrijke restaffiniteit, b.v. de NH_2 -groep, dan nemen we direct een aanzienlijke bathochrome werking waar: aniline

¹⁾ BIELECKI en HENRY, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 1690 (1914).

²⁾ HARTLEY, Phil. Trans. 1879, 257; Proc. Roy. Soc. **80**, 162; BALY en COLLIE, Journ. Chem. Soc. **87**, 1332 (1905).

bezit een breeden absorptieband onmiddellijk grenzend aan het zichtbare deel van het spektrum ¹⁾. Verzadigen we het aniline, b.v. door het in het zoutzure zout over te voeren, dan treden de benzolbanden weer duidelijk te voorschijn. Zoutvorming werkt hier dus sterk hypsochroom, omdat zij een verzadigenden invloed heeft.

Chloor- en broombenzol vertoonen de absorptiebanden op ongeveer dezelfde plaats als benzol zelf ²⁾, bij het joodbenzol daarentegen treedt een frappante afwijking op; hier zijn de benzolbanden verdwenen en treedt in het ultra-violet slechts een continue absorptie op ³⁾. Dit feit treft ons te meer, daar het joodbenzol sterk onverzadigd is ten opzichte van de overige halogeënbenzolen. PURVIS heeft getracht het verschijnsel te verklaren, door aan te nemen, dat het zware jodium-atoom het molecuul zoodanig beheerscht, dat de regelmatige trilling, die de absorptie veroorzaakt, gedempt wordt. Daar hij echter de natuur van die „regelmatige trillingen” niet nader definieert, komen we m. i. niet veel verder met deze verklaring; indien daarenboven de verklaring gezocht moest worden in de massa van den substituent, zou het waarschijnlijk zijn, dat er een geleidelijke verandering in de absorptie bij de halogeënbenzolen werd waargenomen. Voorloopig moet men dit verschijnsel dus nog als onopgehelderd beschouwen.

Interessant is ook de vergelijking tusschen ortho-, meta- en para-substitutieprodukten. BALLY heeft reeds waargenomen, dat van de drie xylolen, de paraverbinding veel geprononceerder de absorptiebanden vertoont dan de beide andere. Hetzelfde is door MAGINI ⁴⁾ ook voor de dioxybenzolen geconstateerd; bij hydrochinon is de band niet alleen intensiever maar ook naar grootere golflengte verschoven. Zoo vond hij voor *o*- en *m*-dioxybenzol $\lambda_m = 2790$, voor *p*-dioxybenzol $\lambda_m = 2870$ A. E.

Ook de amido- en oxybenzoëzuren vertoonen een dergelijke afwijking bij de paraverbindingen.

Enkele toepassingen van de waarneming der absorptie-spektra op structuurkwesties.

Reeds zeer lang heeft men de kennis der abs. spektra pogen aan te wenden om *tautomerie-verschijnselen* op te helderen.

Het klassieke tautomeriegeval van de acetylazijnester is reeds door

1) BALLY en COLLIE, Journ. Chem. Soc. **87**, 1336.

2) BALLY en COLLIE, loc. cit.

3) PAUER, Wied. Ann. **61**, 363; PURVIS, Journ. Chem. Soc. **95**, 294 (1909).

4) MAGINI, loc. cit.

BALY en DESCH ¹⁾ langs optischen weg onderzocht. Zij werden tot dit onderzoek geleid door de waarneming, dat van de metaalderivaten dezer verbindingen sommigen zeer stabiel zijn en wel die met zwak elektropositieve metalen, terwijl de Na- en K-derivaten weinig bestendig zijn. Daar het nu bekend is, dat de absorptie bij vervanging van een H-atom door een alkyl-groep niet belangrijk gewijzigd wordt, zal het absorptiespektrum van den ketovorm van de acetylazijnester moeten overeenkomen met dat van de verbinding $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{COOC}_2\text{H}_5$,

terwijl dat van den enolvorm analoog moet zijn aan dat van de aethoxykrotonzure aethylester. Het bleek nu, dat de aethyl-acetylazijnester slechts een zeer zwakke continue absorptie vertoont, welke in alle indifferente media even sterk is, terwijl de aethoxykrotonzure ester zeer veel sterker doch ook continu absorbeert. Zooals te verwachten was, is bij de acetylazijnester zelf de absorptie afhankelijk van het medium; zij wordt sterker, naarmate de dielektrische konstante van het oplosmiddel kleiner is, m. a. w. naarmate het keto $\rightleftharpoons$ enol-evenwicht verder aan de enol-kant ligt. De zouten vertoonen alle een absorptieband.

BALY en DESCH hebben nu de stelling uitgesproken, dat het optreden van den absorptieband veroorzaakt zal worden door den voortdurenden overgang van den keto $\rightleftharpoons$ enol-vorm (verschijnsel van de isorropesis), en trachtten deze te bewijzen door aan te toonen, dat de band sterker wordt, bij toevoeging van een stof, die de omzettingssnelheid verhoogt. Zij kozen hiervoor NaOH en namen inderdaad waar, dat de intensiteit van de absorptie toeneemt, naarmate meer NaOH werd toegevoegd.

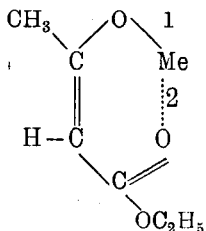
HANTZSCH ²⁾ heeft er echter direkt den aandacht op gevestigd, dat dit verschijnsel niet kan worden aangevoerd ten bewijze van bovengenoemde stelling, daar de vergrooting der absorptie hier veroorzaakt zal worden, door de min of meer volledige overvoering van de acetylazijnester in het veel sterker absorbeerende Na-derivaat.

De opvatting van BALY en DESCH komt hierop neer, dat zij zich den absorptieband veroorzaakt denken door den overgang van de groep $-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{O}$ in $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{C} \leq \text{OH}$; hierbij zal één der H-atomen beurtelings aan C of aan O gebonden zijn; het „oscilleert” tusschen deze beide atomen, hetgeen elektronentrillingen doet ontstaan.

1) Journ. Chem. Soc. **85**, 1029; **87**, 766; Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 485 (1906).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 3050 (1910).

Een andere opvatting is door HANTZSCH uitgesproken; hij neemt aan, dat de zouten van de acetylazijnester, welke optisch geheel van den enolvorm verschillen, ook chemisch van dezen vorm afwijken, en wel door een nevenvalentie-binding tusschen het metaalatoom en de carbonylzuurstof van de COOC_2H_5 -groep. Zodoende komt hij voor de metaalderivaten tot onderstaande „zesring”, waaraan hij een zeer



groote stabiliteit toeschrijft. De absorptieband zal nu ontstaan, doordat beurtelings de bindingen 1 en 2 sterker of zwakker worden. Het metaalatoom „oscilleert” dus nu tusschen twee zuurstofatomen; is het sterk elektropositief, dan zal het groote neiging vertoonen om als ion afgesplitst te worden; de zesring wordt dan verbroken, de verbinding is dus weinig bestendig. Naarmate het Me-atoom zwakker elektropositief is, zal de zesring beter intact blijven, het molecuul dus stabiel zijn.

De *nitro- en isonitro-verbindingen* zijn door HANTZSCH eveneens langs optischen weg onderzocht ¹⁾, waarbij bleek, dat lichamen met een gewone NO_2 -groep slechts een geringe continue absorptie vertoonen.

Sommige verbindingen, waarin men de isonitro-groep aanneemt, b.v. de metaalderivaten der nitro-paraffinen bleken eveneens slechts een zeer zwakke continue absorptie te bezitten. Andere daarentegen kenmerken zich door een zeer geprononceerden absorptieband, dit zijn speciaal *die isonitro-verbindingen*, die naast de NO_2 -groep nog een onverzadigd kompleks bezitten (b.v. een tweede NO_2 -groep, NOH , CO , COOH , CONH_2 , CN , C_6H_5 enz.). Men moet dus aannemen, dat deze onverzadigde radikalen de isonitro-groep chemisch beïnvloeden; HANTZSCH denkt zich nu het reeds aan de zuurstof der isonitro-groep gebonden radikaal door nevenvalentie gebonden aan het onverzadigde complex.

De aldus gewijzigde isonitrogroep heeft hij *gekonjugeerde isonitro-groep* genoemd.

Kiezen we als voorbeeld het uitvoerig onderzochte phenylnitro-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 85 (1912).

methaan en zouten. Het vrije $C_6H_5CH_2NO_2$ vertoont slechts een geringe continue absorptie, het Na-zout bezit een sterken absorptieband, en bezit dus volgens HANTZSCH de geconjugeerde isonitro-groep.

In nevenstaande figuur stelt lijn 2 de extinktiekromme voor phenyl-nitromethaan-natrium voor. Wordt aan dit zout een aequivalente hoeveelheid zoutzuur toegevoegd, en dus het — zeer moeilijk te isoleren — isonitrolichaam in vrijheid gesteld, dan blijkt dit aanvankelijk den absorptieband te vertoonen, even geprononceerd als de Na-verbinding (lijn 3). Langzamerhand verdwijnt deze echter (lijn 4) en ten slotte nadert de ext.kromme steeds meer tot die van het gewone $C_6H_5CH_2NO_2$ (lijn 1). De isomerisatie van het zeer onbestendige vrije isonitrolichaam tot de gewone nitro-verbinding is aldus optisch te vervolgen.

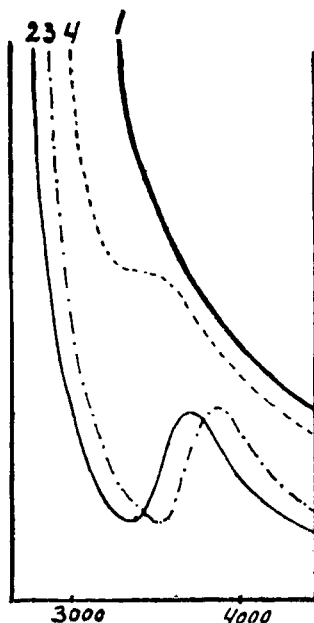


Fig. 2.

Interessant zijn ten slotte vooral ook de onderzoekingen van HANTZSCH en zijn leerlingen omtrent de zouten van het violuurzuur en eenige zijner derivaten ¹⁾. Hierbij doet zich het verschijnsel voor, dat het zuur met verschillende metalen zouten van verschillende kleuren vormt; bovendien kunnen met één bepaald metaal verschillend gekleurde zouten ontstaan, waaronder dan één zeer veel stabiel is dan de overige (chromotropie).

Het bleek nu, dat het zuivere violuurzuur

$$\begin{array}{c}
 \text{NH}-\text{CO} \\
 | \quad | \\
 \text{CO} \quad \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\
 | \quad | \\
 \text{NH}-\text{CO}
 \end{array}$$

nage-

noeg ongekleurd is, en dat de kleur van de stabiele zouten des te donkerder is, naarmate het kation sterker positief is. Zoo hebben b.v. de zouten van het diphenylvioluurzuur respectievelijk de volgende kleuren:

Zn-zout $\gg$ lichtgeel

Mg-zout $\gg$ citroengeel

Li-zout $\gg$ donkergeel

Na-zout $\gg$ rood

K-Rb-Cs-zout $\gg$ blauw

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1073, 1084, 3074; **40**, 338, 1533, 4875, 4832; **42**, 967; **43**, 45, 82; **44**, 1783, 1803, 3290 (1911).

Bij optisch onderzoek is nu gevonden, dat de zeer licht gekleurde zoutoplossingen ongeveer dezelfde absorptie vertoonen als de vrije oximinoketonen, en dat de blauwe oplossingen zeer overeenkomen met nitrosolichamen. Op grond hiervan is HANTZSCH tot de konklusie gekomen, dat waarschijnlijk de volkomen kleurlooze zouten (die alleen in vasten toestand bekend zijn) de zuivere oximino-ketonstructuur bezitten. Bij de lichtgekleurde zal het metaalatom door nevenvalentie aan de karbonylzuurstof gebonden zijn, terwijl aan de blauwe verbindingen de nitrosostructuur wordt toegekend. Het blijft nu natuurlijk nog zeer lastig, het optreden van oranje, roode en violette zouten te verklaren. HANTZSCH neemt aan, dat deze mengsels zijn van de oximino- en de nitrosoverbinding, hetgeen voor de meeste kleuren wel een zeer gewaagde veronderstelling is. Het is misschien waarschijnlijker, dat er tusschen de nitroso- en de oximinoketonlichamen nog bepaalde verbindingen mogelijk zijn; zeker is een nader onderzoek in deze richting nog zeer gewenscht.

Delft, Jan. 1915.

LABORATORIUMMEDEDEELING.

Viscosimeter voor smeervetten. Aan twee haken *H* wordt een houten langwerpig-vierkant raam *V* opgehangen. In de 4 hoeken van dit laatste zijn aan de onderzijde 4 oogen geplaatst, waarin 4 haken grijpen (dus beweeglijk), die door middel van stangen de assen van 2 gelijke wrijvingscilinders of trommels *C* dragen.

Door de 2 moeren *T* worden deze assen der cilinders *C* zuiver horizontaal gesteld.

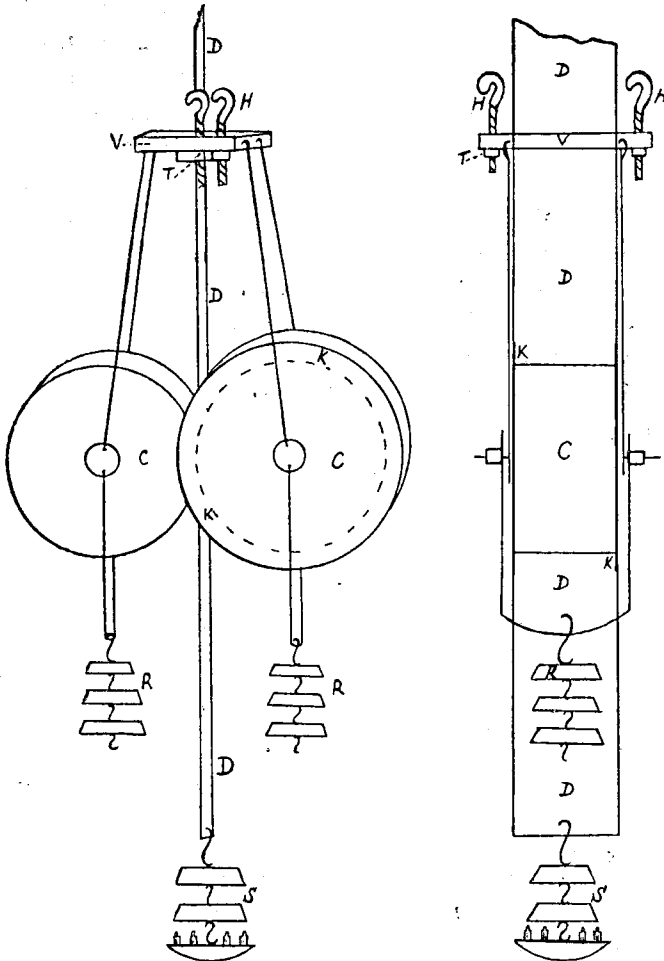
Een der cilinders draagt een flens *K* aan elke zijde, om den later te noemen band *D* zuiver vertikaal te houden.

De wrijvingscilinders *C* worden tegen elkaar gedrukt, behalve door hun eigen gewicht ook door vermeerder- of verminderbare belastingen *R*, opgehangen aan hun asuiteinden.

Tusschen de cilinders *C*, waar die elkaar raken, wordt een met het te onderzoeken vet besmeerde metaalband of reep gestoken van dezelfde breedte als de cylinderas en rechtstandig gehouden tusschen de flenzen *K*.

Deze metaalband *D* draagt aan het ondereinde, ingehaakt in een doorboring, een veranderlijke belasting *S* met aan het einde een schaalte voor kleine gewichten.

Deze belasting S moet de wrijving langs de cylindervlakken, vermeerderd door de veranderlijke belasting R , overwinnen om den band D omlaag te trekken, en bepaalt daarmede de relatieve smeerkraft van een vet.



Wanneer het doorgestoken einde van den band D besmeerd is, kan verder het vet langs de bovenzijde-raaklijn der trommels gelegd worden, zoodat de band het meevoert.

De cylinders C worden niet massief gemaakt, om met een geringer drukgewicht te kunnen beginnen.

H. K. VAN VLOTEN.

Amsterdam, April 1915.

Boekaankondigingen.

Farben und Farbstoffe, ihre Erzeugung und 'Verwendung, von Dr. ARTHUR ZART. Mit 31 Abb. im Text. Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt" N^o. 483. Druck und Verlag von B. G. TEUBNER in Leipzig und Berlin, 1915, 100 pp., 1.25 Mark.

Bovenstaand werkje geeft een beknopt overzicht over de bereiding en de toepassingen der voornaamste anorganische en organische kleurstoffen. Het is juist beknopt genoeg voor den leek, die zich eenigermate op de hoogte wil stellen van dezen tak van nijverheid, waarover, zooals de schrijver terecht in het voorwoord opmerkt, ondanks het uitgebreide toepassingsgebied der kleurstoffen, zulk eene hooge mate van onkunde heerscht. Het boekje bevat de volgende hoofdstukken: I Licht und Farbe; II Geschichtliches; III Anorganische Farben; IV Natürliche organische Farbstoffe; V Die künstlichen organischen Farbstoffe; VI Die industrielle Darstellung der Teerfarbstoffe; VII Die Verwendung der Teerfarbstoffe; VIII Die Natur des Färbvorganges; IX Untersuchung der Farbstoffe; X Die Echtheitsprüfung von Färbungen; XI Die wirtschaftliche Bedeutung der Farbstoffindustrie.

De behandeling der verftheorieën is wel wat heel mager en het chemische gedeelte beslaat ook niet meer dan een 10-tal pagina's. Het zwaartepunt ligt echter in hoofdstuk VII, waaruit blijkt, dat de schrijver een man van de praktijk is en waarin een aantal goede verfvoorschriften voor vezelstoffen en andere toepassingen van kleurstoffen, zooals de kleurendruk, voorkomen.

Op een lijst van titels van uitgebreidere werken volgt aan het slot een register der onderwerpen, dat echter tamelijk onvolledig is. A. S. R.

Staats- und sozialwissenschaftliche Forschungen, herausgegeben von GUSTAV SCHMOLLER und MAX SERING. Heft 180: Die volkswirtschaftliche Bedeutung der deutschen Teerfarbenindustrie von Dr. FRITZ REDLICH. Verlag von DUNCKER und HUMBLOT, München und Leipzig, 1914, 101 pp., M. 3.—.

Op dit werk is de schrijver gepromoveerd aan de universiteit te Berlijn. Eerst wordt er in beschreven, hoe omstreeks 1850 de teerkleurstoffenindustrie zich ontwikkelde in Engeland en Frankrijk en men zich eindelijk ook, na 1860, in Duitschland meer en meer met deze industrie ging bezighouden. Dankbaar wordt hier A. W. HOFMANN herdacht en hoe onder diens leiding de industrie met rassche schreden vooruitging. Spoedig is dan de hegemonie van Duitschland verzekerd. Aangetoond wordt, dat de steun van goede kooplieden voor eene industrie onontbeerlijk is en van hoeveel belang 't geweest is, dat de Duitsche patentwetgeving wel 't proces, maar niet de stof beschermt.

Gewezen wordt op 't groote aantal patenten genomen door deze industrie, hooger dan door eenig andere —; doch wat nog meer zegt: de teerkleurstoffenindustrie kan wijzen op 't hoogste percentage van blijvende patenten.

Nagegaan wordt verder hoeveel fabrieken zich bezighouden met de vervaardiging van teerkleurstoffen; vermeldt wordt dat langzamerhand vijf

groote ondernemingen de leiding namen, die zich dan tot twee vennootschappen vereenigden.

Duidelijk wordt hoe moeilijk 't is om met dergelijke ondernemingen in 't strijdperk te treden; zoo had de B. A. S. F. tot 1900 reeds 18 millioen mark in haar indigofabriek gestoken.

In 't speciale deel wordt nagegaan de ligging der fabrieken, de financieele ontwikkeling en rentabiliteit en de moed, waarmee de fabricatie van allerlei stoffen wordt ondernomen. Besproken wordt verder 't arbeidersvraagstuk.

Ten slotte wordt de verhouding der Duitsche industrie t. o. v. het buitenland behandeld en aangetoond, dat verschillende Staten als 't ware dwingend optreden tot vestiging van filialen.

In een aanhangsel worden in- en uitvoercijfers van verschillende producten gegeven.

Zeker zullen velen met belangstelling dit boekje lezen.

H. C.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan Prof. KAMERLINGH ONNES is door het Franklin Institute te Philadelphia de Franklin-medalje verleend.

..

Mejuffrouw M. J. LAMBOOY heeft eervol ontslag aangevraagd als adjunct-assistente van den hoogleeraar Dr. A. SMITS aan het anorganisch-chemisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

Dr. W. J. DE MOOIJ heeft ontslag gevraagd als assistent van den hoogleeraar Dr. A. F. HOLLEMAN aan de organisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

Op 29 April heeft Dr. C. A. CROMMELIN in het Natuurkundig Gezelschap te Leiden een voordracht met lichtbeelden en demonstratie gehouden over proeven, die het bewijs van het bestaan der moleculen hebben geleverd. Over deze voordracht zal een opstel in dit Weekblad worden opgenomen.

Leidsche Chemische Kring. Van de mededeeling van Dr. P. A. DRIESSEN, over het gebruik van hydrosulfiet, hydrosulfiet-formaldehyd en leukotroop in de katoendrukkerij, volgt hier een kort overzicht.

Na er op gewezen te hebben, dat het gebruikelijkste etsprocédé van indigo tot ongeveer 1909 op een oxydatieproces berustte, waarbij de vezel min of meer aangetast wordt, behandelde spreker het hydrosulfiet, door SCHÜTZENBERGER omstreeks 1870 in de praktijk ingevoerd.

Door de ontdekking van het uitzouten van het watervrije zout uit zijne oplossing, was de Badische Anilin- & Sodafabrik in staat een bestendig poedervormig product $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in den handel te brengen, wat sedert ongeveer 1900 geschiedt.

In 1903 bestudeerden de chemici BAUMANN, SÜNDER en THESMAR van de Moskausche Katoendrukkerij Zündel het hydrosulfiet-formaldehyd $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dat zij wisten te splitsen in natriumbisulfiet-formaldehyd $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en formaldehyd-sulfoxylaet $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welk laatste product door de B. A. S. F. onder den naam Rongalit ter markt gebracht wordt, terwijl ook andere chemische fabrieken het bereidingsrecht verkregen en er de namen hydrosulfiet NF en hyraldit aan gaven.

De katalytische invloed van anthracinon en verschillende ammonium-basen op het reductieproces werd behandeld (Indulinscharlach en vele andere kleurstoffen bleken deze eigenschap te bezitten) en ten slotte werden de leukotropen, door Dr. REINKING van de B. A. S. F. ontdekt, besproken. Dit zijn alkarylverbindingen, waaraan het benzylchloride ten grondslag ligt (het leukotroop O is hoofdzakelijk dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchloride),

die in staat zijn de loutro-indigo in een aan de lucht bestendige kleurstof om te zetten, welke zich gemakkelijk van de vezel laat verwijderen, daarbij een schitterend wit achterlatend, waarmede het probleem, een de cellulose niet aantastend etsmiddel, ten laatste opgelost is.

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 10 Mei des avonds te 8¼ uur in het gebouw der H. B. S. aan den 's Graven-dijkwal. Spreker: Dr. W. van RIJN, over: Dierlijke giftstoffen.

Bij LEOPOLD VOSS te Leipzig en Hamburg is verschenen Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse; wij komen op dit werk eerstdaags terug.

In het Pharm. Weekbl. van 24 April vervolgt Prof. SCHOORL zijn commentaar op den Codex alimentarius No. 2: Spijsvetten en kaas.

Prof. VAN DER WIELEN wijst in het Pharm. Weekbl. op het belang van het kennismaken van de uitvoerverboden der verschillende landen. Men kan dan onderzoeken, of de niet meer ingevoerde grondstoffen wellicht hier te lande of in Nederlandsch-Indië gevonden worden en de niet meer ingevoerde producten wellicht hier te lande of in Nederlandsch-Indië met voordeel gemaakt kunnen worden.

Gambir als looimateriaal. De chef van het Handelslaboratorium van het Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel te Buitenzorg schrijft in „Korte Berichten voor Landbouw, Nijverheid en Handel” daarover het volgende 1):

De gambir is afkomstig van een geslacht van planten, dat afwisselend met de namen *Nauclea*, *Uncaria* of *Ouroparia* wordt betiteld. De bekendste en zeker de belangrijkste soort is de *Uncaria Gambir*. Ook andere soorten, zooals de *Uncaria acida*, zijn niet van eenig belang ontbloot en genieten op de plaatsen, waar zij veel voorkomen, eenige reputatie.

Hare handelswaarde dankt de *Uncaria Gambir* aan het hooge looistofgehalte der bladen, welke haar vanzelf eene plaats aanwijst in het leerlooiers-bedrijf. De bladen zelve kan men als looimateriaal moeilijk gebruiken, omdat het looistofgehalte bij het verwelken zeer sterk terugloopt. Men bereidt er daarom altijd een extract uit, dat minder aan bederfonderhevig is en tevens veel meer looistoffen bevat, een niet te onderschatten voordeel dus.

De bereiding geschiedt dikwijls zeer primitief. Van het blad wordt met kokend water in eene gietijzeren pan op een open vuur een aftreksel bereid, waarbij men meestal een even groot gewicht aan blad als aan water gebruikt. Het aftreksel wordt op het open vuur tot de vereischte dikte verdampt en het overblijvende ondergaat dan nog eenige nevenbewerking vóór het als gambir in den handel wordt gebracht.

De Chineesche koker gaat nog zoover, dat hij het reeds eenmaal uitgeloopte blad nogmaals met eene nieuwe portie water gaat uitloopen en het water dan voor eene volgende extractie van nieuw blad gebruikt.

De fabrieken, die van meer moderne hulpmiddelen zijn voorzien, gaan economischer te werk. Zij benutten veel meer de brandstof en weten door het toepassen van eene luchtverdunning bij het verdampen van het overtollige water een snellere en betere bereiding van het eindproduct te verkrijgen. Zij werken dus aanzienlijk goedkooper. Omdat het eindproduct bij het verdampen niet aan hooge temperatuur is blootgesteld, is het looistof rijker en beter dan het op eenvoudiger wijze bereide materiaal.

Wanneer het aloude bedrijf eens op groote schaal door eene moderne Europeesche bereidingswijze werd vervangen, zou de prijs der gambir vrij aanzienlijk kunnen worden verlaagd, hetgeen aan hare toepassing als looimateriaal of als verfstof zeker ten goede zou komen.

Somtijds wordt het drooggedampte product direct in vormen gegoten en, na nog eenigen tijd in de zon gedroogd te zijn, verhandeld. De gambir is dan nog wat kleverig, maar bevat alle looistof (blok-gambir). Somtijds ook laat

1) Overgenomen uit „Handelsberichten” No. 423, blz. 89.

men de verdampte vloeistof, als zij eene vrij groote consistentie heeft, door een zeer grof weefsel uitdruipen. Het verkregen product (alles wat op het weefsel achter blijft) bevat natuurlijk minder looistof, omdat in het aflopend vocht altijd wat looistof is opgelost (Cuben-gambir). Deze gambir wordt altijd met dedek vermengd, waardoor zij iets sneller droogt.

Een oogenblik moet nog worden stilgestaan bij de inlandsche gambir, d. w. z. de gambir, zooals die door inlanders wordt gemaakt. De bladeren der gambir-plant worden met heeten waterdamp gedood en dan eenvoudig uitgeperst. Het sap wordt bij afkoeling brijachtig; men filtreert het weer door grof weefsel. Met de aflopende vloeistof wordt alle looistof verwijderd. De inlander heeft toch aan de looistof zelve niets, het is hem feitelijk om de bijproducten te doen. Intusschen zou dit aflopende sap een zeer goed materiaal voor de leerlooierij kunnen opleveren.

De prijs der in Nederlandsch-Indië bereide gambir is vrij hoog; dit staat aan haar ruim gebruik in den weg. Het is evenwel zeer goed mogelijk, door eene betere extractie en een economischer bedrijf, b.v. in den geest van onze Europeesche suikerfabrieken, een materiaal te bereiden, dat niet alleen de concurrentie met andere looistoffen volhoudt, maar daaraan ook het hoofd biedt.

Aangaande de bestanddeelen der gambir zij het volgende medegedeeld.

De gambir bevat eene looistof en *catechine*, welke in chemisch opzicht zeer nauwe verwantschap vertoonen. Waarschijnlijk is de *catechine* de stof, waaruit het looizuur wordt gevormd. Bij ingrijpende chemische omzetting verkrijgt men uit beide twee bekende stoffen, de *pyrocatechine* en de *phloroglucine*, reden waarom men de gambirlooistof tot de *pyrocatechine*-looistof rekent. Er is nog eene andere groep van looistoffen, n.l. die, welke eene zoogenaamde *pyrogallol*-kern bezitten.

Het onderscheid tusschen beide groepen is, afgezien van dit diepere chemische verschil, zeer duidelijk. Met ijzerzouten geven de eerste eene groen-zwarte verbinding, de laatste eene blauwzwarte, enz.

De eigenlijke samenstelling der looistoffen was tot dusver onbekend. Toch is er in het afgelopen jaar uitzicht gekomen, dat de sluier, die de samenstelling bedekt, zal worden opgeheven. Het is n.l. gelukt eene looistof langs synthetischen weg te bereiden.

De samenstelling der looistof heeft evenwel op de waarde als looimateriaal zeer weinig invloed.

Gambir wordt gebruikt: 1o. als verfstof en 2o. als looimateriaal.

Met zekere beits-middelen, als chroombeits, aluin en pinkzout (tinbeits) verleent de gambir aan zijde en katoen zeer mooie en duurzame kleuren. De anilinekleurstofindustrie is tot heden niet bij machte geweest de gambir te verdringen, evenmin als zij dit met de indigo heeft kunnen doen. De kleuren schijnen rijker en warmer van toon en iets meer gezocht te zijn dan de overeenkomstige aniline-kleuren.

Eene rationeele bereiding van de gambir zou hier nog wonderen kunnen doen. Wordt de gambir daardoor lager in prijs, dan stijgt hare waarde als kleurstof.

Als looimateriaal is de gambir zeer gezocht.

Zij dankt dit in de eerste plaats aan het vrij hooge gehalte aan looistof, dat vaak tot circa 45 pCt. stijgt en gemiddeld 30 à 35 pCt. bedraagt. Er zijn wel soorten, die veel minder looistof bevatten, maar met de goed bereide uit den Indischen archipel is dit zeker niet het geval. De gambir, die door uitpersen der bladeren en door filtreren van het sap wordt verkregen, bevat zeker veel minder looistof, omdat met het aflopend vocht een groot deel der looistof wordt verwijderd; deze gambir heeft voor ons intusschen weinig waarde. Van veel meer belang zijn de blokken gambir en gambir in cuben, welke de groote massa der looistoffen bevatten. De eerste is niets dan het ingedikte en vast geworden extract, de tweede heeft door uitlekken over weefsel eenige looistof verloren, maar omdat zij veelal droger is dan de eerste soort, zal het gehalte wel niet veel uiteenloopen¹⁾.

¹⁾ Deze opgave wijkt eenigszins af van die in „Handelsberichten” No. 403, blz. 647. Het daar ter plaatse opgegeven looistofgehalte van blok- en cube-gambir is ontleend aan monsters, onderzocht door het Rijksproefstation

De gambir wordt als looistof allerwege gunstig beoordeeld.

Wordt eene te sterke oplossing van gambir als looimateriaal gebruikt, dan werkt zij te heftig. Het is dus altijd zaak de oplossing niet al te concentreerd te maken, ten einde de looistof gelegenheid te geven diep in het huidweefsel door te dringen en ook binnen in te looien.

Gambir maakt het leer soepel en week, het is dus bij uitstek geschikt voor zachte leersoorten, b.v. alle bovenleer. De kleur, die het leer daarbij krijgt, is licht en zeer gelijkmatig. Zij komt zóó langzaam op, dat men de nuanceering geheel in de hand heeft. Voor goede leersoorten is het een der beste looimaterialen.

Ook voor het inleiden van een looiproces, dat feitelijk met ander looimateriaal zal worden voortgezet, heeft men met succes de gambir toegepast. Men doet dit alleen, wanneer het eigenlijke looimateriaal wat langzaam looit en dus bederf te vreezen is. Is eenmaal het looiproces ingeleid, dan kan men verder gaan, zooals men wil. Meestal kiest men eene verhouding van 1 deel gambir op 4 deelen looimateriaal. Voor tamelijk harde leersoorten wordt de gambir nu en dan gebruikt; in Europa wordt wel uit buffelhuid zookeer met gambir bereid ¹⁾. Het verkregen leer is wat zacht, maar schijnt overigens nog al te voldoen. Voor goedkoope leersoorten schijnt het dus niet te duur te zijn.

Een veelvuldig gebruik wordt in Europa van de gambir gemaakt, door daarmede looimengsels te bereiden. Men voegt dan in zekere verhoudingen de looimaterialen bijeen en vereenigt op die wijze de goede eigenschappen, of men weet eene slechte eigenschap op die manier te compenseren. In het algemeen doet de gambir in die gevallen dienst om het leer eenige soepelheid te verleenen en vult dus de eigenschap van looimaterialen, die het leer te hard maken, aan. In Europa zijn verscheidene van deze mengsels bekend, b.v. met eikenbast, e. d.

In Nederlandsch-Indië zal men andere mengsels kunnen kiezen en men is dan niet beperkt in de keuze. In vereeniging met bijv. mangrove-extracten, myrobaleun, enz., zou men zeer bruikbare mengsels kunnen samenstellen.

Gambir heeft boven andere looimaterialen van Indischen oorsprong van gelijke werking dit voor, dat zij steeds in voldoende hoeveelheid en geregeld het geheele jaar door betrokken kan worden. Met sommige gezochte looimaterialen, als b.v. pinangbast, is dit zeker niet het geval.

Het wantrouwen, dat men somtijds in gambir heeft, omdat het zooveel aan vervalsching bloot staat, is niet geheel gerechtvaardigd. Weliswaar wordt er vervalsching gepleegd, maar deze is niet zoo geraffineerd, dat men zich niet binnen eenige minuten een oordeel over de mate van bijmenging kan verschaffen. Lost men een weinig gambir in eenig lauwwarm water op, dan kan men uit de hoeveelheid slib spoedig afleiden, of vervalsching heeft plaats gehad of niet.

ten bate der lederindustrie te Waalwijk. De monsters cube-gambir varieerden tusschen 55 pCt. en 63 pCt. looistof, terwijl de blok-gambir, daar onderzocht, niet hooger dan 40 pCt. gaf. Monsters van fabriekmatig bereide blok-gambir werden aan het Rijksproefstation niet aangeboden; deze zijn volgens opgaven in „Der Gerber” van Januari 1914 veel zuiverder en bevatten 50.8 pCt. looistof („Gutachten” van de „Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie” te Freiberg over de blok-gambir der „Goenoeng Malajoe Plantage Gesellschaft” te Zürich, die eene fabriek heeft te Asahan, Sumatra). Voor zoover den Directeur van het Rijksproefstation bekend is, is dit de eenige fabriek, die volgens moderne wijze gambir maakt. (Red. Handelsber.).

¹⁾ In Nederland wordt, voor zoover den Directeur van het Rijksproefstation te Waalwijk bekend is, gambir niet toegepast bij de bereiding van zookeer uit buffelhuiden. Juist door de eigenschap van gambir om eene zachte looijing te geven, loopt men volgens genoemden Directeur minder gevaar met het gebruik van gambir in de beginstadiën der looijing, eene heftige werking” te krijgen. Voor zachte ledersoorten wordt het volgens hem wel gebruikt, doch het gebruik van gambir voor die ledersoorten, welke getouwd worden, d. i. met vet worden nabehandeld, wordt in bovenstaand artikel juist niet genoemd. (Red. Handelsber.).

Octroolen. ¹⁾

Openbaarmakingen van 15 April 1915²⁾.

Klasse 4g, no. 4386 Ned., ingediend 24 Maart 1914. Verbetering aan de op de ringvormige pit rustende zeef bij gloeilampen voor vloeibare brandstof. FR. A. BAYNES te Gloucester, Staat New-Yersey (Ver. St. v. A.).

Klasse 19c, no. 3512 Ned., ingediend 21 Oct. 1913. Werkwijze tot het teeren van koude bestratingmaterialen, zooals steenen. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. te Duisburg-Meiderich.

Klasse 23b, no. 4319 Ned., ingediend 16 Maart 1914. Werkwijze voor het omzetten van petroleum-residus. Standard Oil Company (of Indiana), te Whiting (Indiana) en te Chicago (Ver. St. v. A.).

De werkwijze voor het omzetten van de vloeibare fracties van de koolwaterstoffen van de paraffinereeks, bij de petroleumdestillatie verkregen, die een kookpunt hebben boven 260° C., teneinde daaruit te verkrijgen laagkokende producten van dezelfde reeks, door destillatie bij een temperatuur van ongeveer 340° - 450° C. der vluchtige bestanddeelen van genoemde vloeistof onder een druk van 4 tot 5 atmosferen, bestaat daarin, dat de destillatie onder druk wordt afgebroken, wanneer er 60 tot hoogstens 70% van den ketelinhoud overgegaan is, waarna het residu onderworpen wordt aan een destillatie bij een druk van ongeveer 1 atmosfeer en het op deze wijze verkregen destillaat, al of niet gemengd met onbehandelde vloeibare fracties als bovengenoemd, opnieuw onderworpen wordt aan de destillatie onder druk.

Klasse 24f, no. 4231 Ned., ingediend 10 Maart 1914. Verbetering aan schudroosters. G. A. W. REVERMANN te Utrecht.

Klasse 31c, no. 3695 Ned., ingediend 26 November 1913. Verbetering aan een toestel voor het bewerken van oppervlakken van gietstukken, platen, klinknagelkoppen en derg. TH. STIEGELMEYER te Hannover-Wülfel.

Klasse 40a, no. 4314 Ned., ingediend 14 Maart 1914. Werkwijze tot het verwijderen van het ijzer uit oxydehoudende of gerooste sulfidehoudende tinertsen door behandeling met zuur. M. CHIAPPONI te Parijs, Dr. R. HESSE en Dr. GÜNZEL von RAUSCHENPLAT, beiden te Antwerpen.

De werkwijze tot het verwijderen van het ijzer uit oxydehoudende of gerooste sulfidehoudende tinertsen door behandeling met zuur bestaat daarin, dat de hoogere oxyden van het ijzer door reductie bij temperaturen, welke zoodanig bepaald zijn, dat het tindioxyde niet of slechts onvolkomen gereduceerd wordt, — zoodat er nog steeds eene in zuur onoplosbare tinverbinding aanwezig is —, omgezet worden in stoffen, welke in het bijzonder geschikt zijn om door uitloogen of destilleeren met zuren verwijderd te worden.

Klasse 45a, no. 4144 Ned., ingediend 13 Febr. 1914. Greppelgraafmachine. W. K. van GENNEP te Magelang (Java).

Klasse 45g, no. 3921 Ned., ingediend 3 Jan. 1914. Wrongelbewerkingsmachine en kaasstofraam. RINZE van DER GOOT te Sloten (Friesland).

Klasse 80b, no. 3975 Ned., ingediend 15 Jan. 1914. Werkwijze voor het vervaardigen van kunststeen en derg. uit turfmoelm. W. WEILER te München.

Verleende octrooien:

Klasse 12o, no. 617, 28/3 '15. Werkwijze ter bereiding van bismethylamino-tetraminoarsenobenzol. C. F. BOEHRINGER en Zonen te Mannheim-Waldhof.

Klasse 13d, no. 612, 26/3 '15. Oververhitter voor vlampijpketels. SCHMIDT'sche Heissdampf G. m. b. H. te Cassel-Wilhelmshöhe.

Klasse 45g, no. 607, 20/3 '15. Toestel tot het afkoelen of verwarmen van

¹⁾ Bewerkt door E. C. SUTHERLAND.

²⁾ Zie voor de vorige openbaarmakingen Chem. Weekbl. 1912, 1913, 1914 en 1915, blz. 56, 81, 123, 171, 235, 276, 331 en 411.

vloeistoffen. PAASCH & LARSEN PETERSEN Aktieselskabet te Horsens (Dene-marken).

Klasse 80b, no. 1/4 '15. Werkwijze voor het bereiden van hydraulisch cement. C. L. CARLSON te Stockholm (Zweden).

Vraag en aanbod (Gratis).

Te koop gevraagd:

aluin (gemalen) †
aluminium †
aluminiumsulfaat (dubbel gezui-
verd, ijzervrij) †
ammoniak (vloeib., watervrij) †
ammoniumphosfaat †
aniline †
antimoon †
antipyrine †
azijnzuur (80%)
azijnzuuranhydride †
bariumchloride †
bariumnitraat †
blanc fixe †
broomwaterstofzuur (verdund) †
bruinsteen (poeder) †
cade-olie †
campêchehout †
caseïne †
ceresine †
citroenzuur †
Congo-olie †
consistentvet †
dimethylaniline †
erythrosine †
formaline †
galnoten †
galnotenextract †
geelhout (guercitronbast) †
gluten †
hars †
houtolie (Chineesche) †
kaliumaluin (meelkrist.) †
kaliumbichromaat †
kaliumbisulfiet †
kastanje-extract †
kiezelaarde †
kopersulfaat (98—99%, gegranul.,
Ned. fabr.)

kwikcyanide
lavendelolie †
loodglans †
machine-olie †
magnesiumchloride (pur.)
maltose (mout-extract) †
mangaanchloride †
mastic gom †
minerale olie (ongezuiverde,
vaselinehoudende) †
mout voor brouwerijen †
natriumbisulfiet †
natriumhydroxyde †
natriumsulfiet †
nikkel †
paraffine †
phenacetine †
phosphor (amorphe) †
phosphorzuur †
platina-afval †
ricinusolie †
salpeterzuur †
sesamolie †
suikerrietmelasse †
tinoxide †
trichlooraethyleen †
vaniline †
vaseline-olie †
waterstofperoxyde †
wolframerts †
wijnsteen †
ylang-ylang-olie †
zoutzuur (chem. zuiver)
zwaarspaat †
zwavelantimoon (poeder) †
zwaveligzuur †
zwaveligzuuranhydride (vloeib.) †
zwavelzuur †
zwavelzwart †

Te koop aangeboden:

aceton †
alcohol (zie adv.)
aluminiumblik (zie adv.)
aluminiumpoeder †
antimonium crudum en regulus †
barnsteenzuur (zie adv.)
bemestingszouten (zie adv.)
benzoëzuur †
bestrijdingsmiddelen van planten-
ziekten en veeziekten (zie adv.)

bladkoper (zie adv.)
brandspiritus (zie adv.)
broomzouten (zie adv.)
bruinsteen †
bijtende alkaliën (zie adv.)
chemikaliën en grondstoffen voor
de chemische industrie (zie adv.)
chemikaliën voor analytische, medi-
sche en techn. doeleinden (zie adv.)
chloorcalcium †

chloorkalk †
 chloorzinkloog (zie adv.)
 creoline †
 galenische praep. (zie adv.)
 gedestilleerd water (zie adv.)
 glauberzout †
 indikatoren (zie adv.)
 jodium (ruw, 96–97%) †
 kaliumbromide †
 kaliumjodide †
 kaliumsalpeter †
 kinine †
 kleurstoffen (zie adv.)
 kopervitriool †
 loodglit †
 looistof, extr. quebracho (zie adv.)
 magnesiumcarbonaat †
 mangaanoxydhydraat (zie adv.)
 marmerkalkverhardingspoeder (zie adv.)
 melkzuur †
 natriumjodide †
 nikkelammoniumsulfaat (zie adv.)
 nikkel-sulfaat (zie adv.)
 normaalvloeistoffen (zie adv.)
 ontkleuringskool †
 oplossingen voor bacteriol. onderz (zie adv.)

phenolphthaleïne (zie adv.)
 platina (zie adv.)
 platinachloride (zie adv.)
 potasch †
 preparaten voor de lakfabricatie (zie adv.)
 quassia-zeep (zie adv.)
 reagentia (zie adv.)
 retortengrafiët (zeer fijn gemalen)
 salicylzuur †
 salpeterzuur (zie adv.)
 schelpkalk (zie adv.)
 smeerolie (dunne) †
 spiritus (zie adv.)
 stearinezuur †
 stijfsel (oplosb.) †
 tannine †
 teer †
 tin †
 voedingsbodems (zie adv.)
 ijzerchloride †
 ijzeroxydhydraat (zie adv.)
 ijzerplaat (zie adv.)
 zink
 zinkstof †
 zout †
 zoutzuur (zie adv.)
 zwavelzuur (zie adv.)

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

NS Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915–16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

Brieven (met ingesloten porto) aan den Redacteur te zenden.

Ingekomen verhandeling.

I. M. KOLTHOFF, Over phosphorzuur als één- en tweebasisch zuur.

Correspondentie.

Ter bespreking zijn ontvangen:

W. MASSOT, Die chemische Untersuchung der Textilmaterialien und färbereitechnischen Hilfsprodukte, Berlin, 1915, 139 pp.

C. KRUG, Lötrohrprobierkunde, Berlin, 1914, 80 pp.

Leden der Nederl. Chem. Ver., die deze boeken eers tdaags wenschen te bespreken, gelieven zich te wenden tot den Redacteur. De boeken worden het eigendom van de besprekers.

De aandacht van de lezers, die onderwijs geven of onderwijsbevoegdheid bezitten, wordt hierbij gevestigd op de advertentie van de Levensverzekering-maatschappij opgericht door het Nederl. Onderwijzersgenootschap.