

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijndijk, Telefoon 1449.

Redactie-Commissie: Dr. G. L. Voerman, Dr. A. J. C. de Waal, D. van der Want, scheik. ing., Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing.

D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Gevraagde en aangeboden betrekkingen. — Sectie voor bedrijfschemie. — J. S. Petrus Blumberger, scheik. ing., Constitutie der azokleurstoffen, II. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalia, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als leden:

Dr. E. Kraus, 's-Gravenhage, ten Havestraat 2.
Paul J. J. van de Vijvere, apotheker-scheikundige, Brugge (België), Hoogstraat 39.

Aangenomen als buitengewone leden:

J. H. F. Veltman, techn. stud., 's-Gravenhage, Heemskerckstraat 40.
Mej. R. Cohen, cand. scheik. ing., 's-Gravenhage, van Limburg Stirumstraat 157.
J. van Goudoever, chem. cand., Utrecht, Maliebaan 12.

Candidaat-buitengewone leden:

J. W. Bredt, Oosterbeek, „Quatre Bras“;
voorgedragen door Drs. H. van Veldhuizen te Nieuwersluis en Drs. P. Soels te Utrecht.
G. van Nederveen, cand. scheik. ing., Delft, Oude Delft 138;
voorgedragen door Dr. Ir. W. D. Cohen te Voorburg en Ir. B. B. C. Felix te Delft.
Jhr. W. Quarles van Ufford, stud., Zürich, Oerlikon, Eschenweg 7;
voorgedragen door Drs. H. J. Blikslager te Heemstede en Drs. H. W. Nagel te Amsterdam.

Wie blijk geeft, in te gaan op een advertentie, voorkomende in Chemisch Weekblad, Recueil of Jaarboekje, behartigt de belangen van de Chemische Vereeniging.

Daarom meent het Bestuur aan alle leden te mogen vragen, bij eventuele bestellingen z.m. te vermelden, dat deze gedaan wordt door een lid van de Chemische Vereeniging.

Gevraagde en aangeboden betrekkingen.¹⁾

Gevraagde betrekkingen:

29. *Chemicus*, chem. docts., 23 jaar, zoekt betrekking.
30. *Bedrijfsingenieur of chemicus*, scheikundig ingenieur, diploma 1918, enkele jaren assistent, praktijk: 4 jaren leider bedrijfs-laboratorium in chem. grootindustrie, zoekt werkkring,

¹⁾ Men raadplege ook steeds de advertenties.

32. *Chemicus*, scheik. ing., 25-jarige praktijk anorganische en organische groot-industrie, thans chef laboratorium; commercieel gevormd, zoekt andere werkkring. Ook genegen tot financiële deelneming in handelszaak of laboratorium.

34. *Chemicus*, chem. docts. (bijvak natuurkunde), 3 jaar werkzaam als assistent, zoekt betrekking.

36. *Chemicus*, chem. docts., 25 jaar, zoekt betrekking.

38. *Chemicus*, scheik. ing., 31 jaar; praktijk: suikercampagne, gasfabrieken, eenigszins op de hoogte van bacteriologie, zoekt betrekking.

39. *Scheikundig ingenieur* Delft 1908, met praktijk als assistent-laboratoriumervaring, grondonderzoek, proefstation Indië, met fabriekspraktijk in het gasbedrijf en met ervaring van administratie, zoekt plaatsing; momenteel geen voorkeur voor bepaalde richting.

40. *Scheikundig ingenieur* Delft 1923, assistent physische chemie, zoekt betrekking; liefst laboratoriumwerk of administratie.

45. *Chemicus*, scheik. ing., Delft 1924, organicus; ass. anal. scheik., zoekt betrekking.

47. *Chemicus*, chem. docts., 27 jaar, praktijk: keuringsdienst, zoekt betrekking, ook bacteriologisch.

49. *Chemicus*, doctor in de chemie, oud 26 jaar, zoekt werkkring, ook in het buitenland.

52. *Chemicus*, chem. docts., 25 jaar, zoekt werkkring, liefst op electrochemisch-technisch gebied, niet aan Holland gebonden, gaarne bereid naar Indië te gaan.

53. *Scheikundig ingenieur*, diploma Delft 1918, 7-jarige fabriekspraktijk: kunstmeststoffen en aetherische oliën; veel laboratoriumervaring, prima referentiën, zoekt werkkring.

* * *

Het bedrag der contributie is voor 1927:

	zonder Recueil:	met Recueil:
Voor leden in Nederland	f 15.—	f 21.—
„ „ „ Ned. Indië	„ 16.—	„ 22.—
„ „ „ het buitenland	„ 18.—	„ 24.—

Dr. A. D. DONK, *secretaris-penningmeester*,
Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

Sectie voor bedrijfschemie.

2. Den leden der sectie wordt verzocht, de contributie over 1927 (f 2.—) zoo spoedig mogelijk aan ondergeteekende toe te zenden, of dit bedrag op zijn naam te storten bij de Nationale Bankvereeniging (Maastricht, postgiro No. 7967).

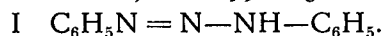
De secretaris-penningmeester,
Cl. G. DRIESSEN,
Maastricht, 24 Aylvalaan.
Tel. 1465.

Indien U nog niet bijgedragen hebt voor het Fonds 1928, wil dan overwegen dit te doen tegelijk met het zenden van Uw contributie over 1927. — Gironummer 7680.

667.212
CONSTITUTIE DER AZOKLEURSTOFFEN II

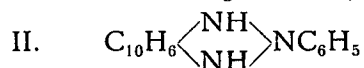
door
J. S. PETRUS BLUMBERGER.

4. *Vrije aminoazokleurstoffen.* Wij zullen op dit gebied andere argumenten vinden, dan op het terrein der oxyazokleurstoffen, hetgeen in hoofdzaak veroorzaakt wordt door de essentieele verschillen tusschen amido- en oxygroep. De eerste vermag gediazoteerd te worden en reeds met verdunde zuren zouten te vormen, van de laatste was de aciditeit de meest kenmerkende eigenschap. Verder treedt hier een bijzonderheid hinderlijk op den voorgrond, wij moeten nl. steeds rekening houden met de mogelijkheid, dat sommige amidoazoverbindingen in wezen diazoamidoverbindingen zijn, de bekende tusschenproducten bij de koppelingsreactie (I).



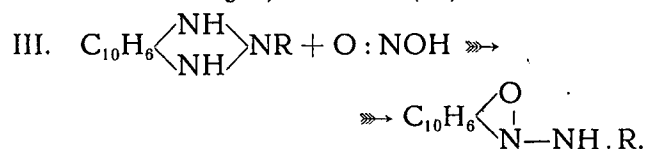
Overigens viert ook op dit terrein de oude tegenstelling: „chinoïd” of „azoïd” hoogtij.

Meldola was in 1884 de eerste, welke twijfel opperde aan de klassieke azoïde configuratie der aminoazokleurstoffen ¹⁾. Hij meende waargenomen te hebben, dat salpeterigzuur op een o.-amidoazoderivaat, het benzolazo- β -naftylamin inwerkte onder vorming van een nitrooverbinding. In overeenstemming met de juist gepubliceerde formule van Liebermann voor de o.-oxyazokleurstoffen, gaf Meldola de amidoderivaten de gedaante (II).



Het bleek later, dat Meldola's waarnemingen niet juist waren; hij herriep ze dan ook eenige jaren later, toen niet alleen Nietzki en Goll, maar ook Zincke en Lawson met afdoend materiaal M.'s meening konden weerleggen.

Nietzki en Goll ²⁾ waren in staat, een overgang van o.-amidoazokleurstoffen tot o.-oxyazoderivaten te bewerkstelligen door diazoteeren en koken. Het is niet bewezen, dat hierbij inderdaad diazo-verbindingen intermediair ontstonden, en dit was van belang, omdat ook op de basis van Meldola's formule een dergelijke reactie (III) denkbaar was:



Aan Zincke en Lawson ³⁾ is het echter gelukt, de diazooverbinding van het benzolazo- β -naftylamin en van eenige derivaten te bereiden, als goed gedefinieerde verbindingen. Zij vermochten goed gekristalliseerde zouten te geven met sterke zuren en aan de mogelijkheid, om de amidogroep der o.-amidoazokleurstoffen te diazoteeren, viel dus niet meer te twijfelen.

Inmiddels werden van andere zijde bedenkingen geopperd.

¹⁾ Meldola, J. Chem. Soc. 45, 116 (1884).

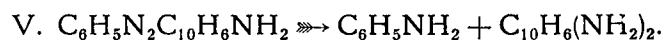
²⁾ Nietzki en Goll, Ber. 19, 1281 (1886).

³⁾ Zincke en Lawson, Ber. 20, 2896 (1887).

Lawson ⁴⁾ vermoedde, dat in tegenstelling met de p.-amidoazokleurstoffen de orthoderivaten diazoamidoverbindingen waren. Zij zijn nl. te splitsen in een phenol, een amin en stikstof, door ze met zuren al dan niet onder druk te koken (IV).



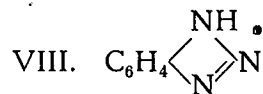
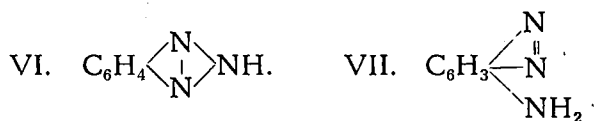
Tegenover andere reagentia gedragen zij zich als echte azoïde verbindingen. Alkalische zoowel als zure reductiemiddelen splitsen ook de o.-amidoazokleurstoffen in een amin en een diamin II.



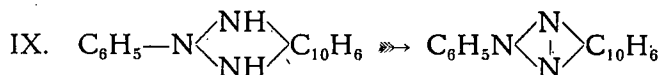
In geval Lawsons vermoeden juist was, zou vóór de splitsing een omlegging plaats gevonden moeten hebben tot de werkelijke o.-amidoazokleurstof. Een dergelijke tusschentrup is echter niet geïsoleerd kunnen worden en evenmin zijn elders aanwijzingen gevonden, dat de orthoderivaten zich tot bepaalde isomeren konden omleggen.

Verder verkreeg Lawson twee verschillende verbindingen als hij diazobenzol op β -naftylamin enerzijds en β -diazonaftaline op aniline anderzijds koppelde. De laatste is zonder twijfel een diazoamidoverbinding en volgens Griesz zouden beide verbindingen identiek moeten zijn, als ook de eerste koppeling tot een diazoamidoderivaat gevoerd had. Dit laatste argument, dat ontleend is aan een zeer karakteristieke eigenschap der diazoamidoverbindingen, pleit dus krachtig tegen de diazoamidoconfiguratie der orthoamidoazoderivaten.

Ofschoon de merkwaardige zuursplitsing (door Sachs ⁵⁾ bevestigd) zonder twijfel begrijpelijker is bij een diazoamidoformuleering, drukt Zincke ⁶⁾ dan ook zijn twijfel uit over deze theorie. Hij verkreeg echter een belangrijke aanwijzing in een andere richting, bij oxydatie van benzolazo- β -naftylamin, waarbij een product verkregen werd, dat groote overeenkomst in eigenschappen vertoonde met de z.g. azimidoverbindingen van Griesz. De laatste gaf deze stoffen de formuleering VI, terwijl Ladenburg form. VII en Kekulé de constitutie VIII verkoos.



Indien men nu in 't oog houdt, dat een azoverbinding van deze stoffen het uitgangspunt kan vormen, blijkt VII onwaarschijnlijk te zijn; uit een gesubstitueerde Griess'sche formuleering zou men tot Meldola's formules kunnen besluiten:

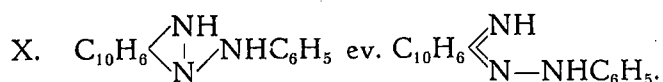


terwijl Kekulé's formule VIII teruggevoerd kan worden tot een „superoxyd”-gedaante van een hydrazon-formule:

⁴⁾ Lawson, Ber. 18, 796, 2422 (1885).

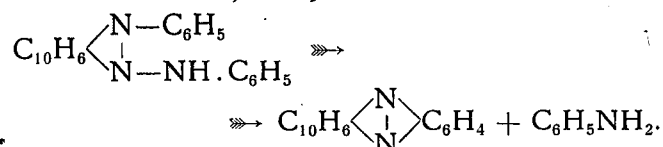
⁵⁾ Sachs, Ber. 18, 3125 (1885).

⁶⁾ Zincke en medewerkers, Ber. 18, 3132, 3142 (1885); 19, 1452, 2482 (1886); 20, 1167, 1176, 2896 (1887); 21, 2200 (1888).



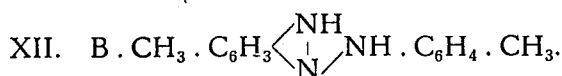
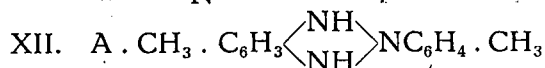
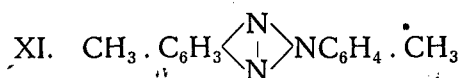
Deze laatste, de „diketo“-configuratie, is reeds eerder door Zincke voorgesteld geworden en analoog aan de chinoïde formuleering der o.-oxy-azokleurstoffen.

Het blijkt nu niet gemakkelijk te zijn, uit een der beide opvattingen IX of X een keuze te doen. Zoowel de vormingswijze uit diazoverbindingen en een amin, als de zuursplitsing kunnen op de basis van een der beide formules verklaard worden door hypothetische tusschenverbindingen, additieproducten met zuren of water. Er is echter nog een argument, dat Zincke ten gunste van zijn formule (X) kon opvatten en wel de zuursplitsing van azoderivaten van het phenyl- β -naftylamin. Hierbij vonden zij een gladde splitsing in anilin + naftophenazin, wat inderdaad kon wijzen op formule X.

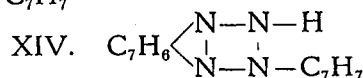
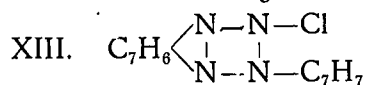


Reeds O. N. Witt vond deze zelfde reactie ⁷⁾.

Hetzelfde oxydatieproces tot azimidoverbindingen heeft Zincke ook door kunnen voeren bij de azobenzolderivaten. Zoo verkreeg hij uit o.-amidoazotoluol de verb. XI, welke voor het amidoazotoluol zelf de beide formules XII A en B mogelijk maken.

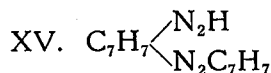


Hier doet zich echter de complicatie voor, dat volgens Witt en Nölting deze amidoazoverbinding te diazoteeren is. Zij konden dit slechts met hun formules in overeenstemming brengen, door voor deze diazoverbinding de form. XIII voor te stellen:



Zij kwamen hiertoe mede door de volgende experimenten.

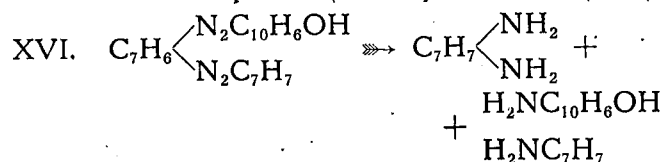
Nadat zij de bewuste diazoverbinding zelf bereid hadden, bleek het, dat dit product duidelijk van het type afweek. Reductiemiddelen voerden het over in een hydraur, hetwelk door broom glad werd teruggevoerd tot diazoperbromide; hieruit bleek, dat de reductie niet tot een diepgaande constitutiewijziging had geleid. Een hydraur met de configuratie XV



zou met het oog op de aanwezige N=N-bindingen niet zoo bestendig kunnen zijn tegenover

reductiemiddelen, zoodat Zincke formule XIV als de meest waarschijnlijke accepteert. Hieruit volgt voor de diazoverbinding zelf formule XIII, zoodat dit weer als een argument vóór Zincke's formule XII B beschikbaar wordt.

De kwestie werd echter weer minder duidelijk, toen Zincke de koppelingsproducten onderzocht, welke hij verkreeg uit gediazoteerd o.-amidoazotoluol met phenolen en kresolen. Indien de bewuste diazoverbinding inderdaad de formule XIII toekwam, moesten de hieruit bereide azoverbindingen eveneens bestendig zijn tegenover reductiemiddelen. Aan reductieve splitsing onderworpen, vielen deze verbindingen echter uiteen in o.-toluïdin, toluyleendiamin en amidophenol (of naftyleendiamin (XVI).



Bovendien bleek het koppelingsproduct van gediazoteerd paraamidoazotoluol op β -naftol zich bij reductie geheel analoog aan het ortho-isomeer te splitsen, terwijl deze diazoverbinding bij reductie zeer normaal uiteenviel en geen aanleiding gaf tot de vorming van hydruren.

Uit deze proeven is dus de conclusie te trekken, dat de orthoamidoazokleurstoffen een normale NH₂-groep bezitten, welke onder bepaalde omstandigheden te diazoteeren is, en ofschoon deze diazoverbindingen zich al evenmin geheel normaal gedragen, is 't geoorloofd, ook aan deze derivaten een normale structuur toe te kennen.

Doch Zincke trok deze gevolgtrekkingen niet, ofschoon hij er ook in slaagde, van de β -naftyl-amidoazokleurstoffen goed gedefinieerde diazoverbindingen te bereiden en gaf, in verband met zijn oxydatieproeven, de voorkeur aan de configuratie XII B.

Meldola ⁸⁾ waarschuwde tegen overschatting van dit argument van Zincke en toonde aan, dat met behulp van water vele formuleeringen (op papier) te vinden zijn, volgens welke de oxydatie van ortho-amidoazoderivaten tot azimidoverbindingen zou kunnen verloopen.

Tenslotte trachtte Goldschmidt ⁹⁾ uit de impasse te geraken door, evenals bij de oxyazokleurstoffen, de reacties met carbodiïmid en met phenylcyanaat te bestudeeren.

Ook hier waren de resultaten niet afdoende. Carbodiïmid vermocht niet met de paraamidoazoderivaten te reageeren, wat, gezien de reacties met vrije aminen, niet voor een azoïde structuur pleitte, temeer, waar dit reagens met imiden evenmin in reactie is te brengen. En toch was men het er juist over eens, dat althans de para-derivaten een vrije amidogroep bezaten.

De overeenstemming was beter bij het phenylcyanaat. Het bleek, dat het reactieproduct van een p.-amidoazokleurstof met een mol. cyanaat niet meer met een tweede mol. in reactie was te brengen. Dit wijst op een azoïde constitutie, een andere zou een dubbele condensatiegelegenheid bieden.

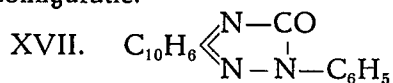
⁸⁾ Meldola en Hughes, J. Chem. Soc. 59, 372 (1891).

⁹⁾ Goldschmidt en Rosell, Ber. 23, 487 (1890).

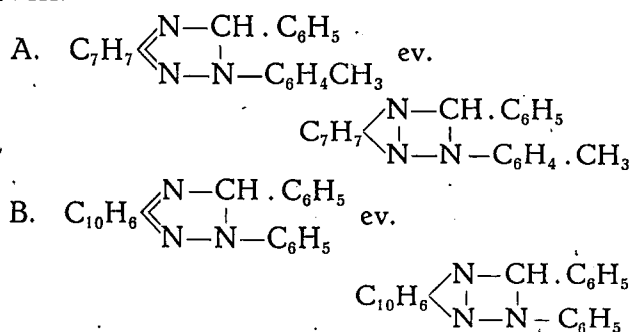
Goldschmidt en Poltzer, Ber. 24, 1000 (1891).

⁷⁾ Witt, Ber. 20, 571 (1887).

Het onderzoek werd uitgestrekt tot de meer interessante orthoderivaten, doch het bleek, dat het o.-amidoazotoluol niet in staat was te reageeren, terwijl het benzolazo- β -naftylamin slechts in staat was, met een mol. cyanaat in reactie te treden. Deze resultaten waren dus zeker niet afdoende en worden slechts zwak gesteund, doordat Goldschmidt tenslotte meende, een reactieproduct gevonden te hebben van de (vermoedelijke) samenstelling XVII, wat dan de eenige aanwijzing zou zijn voor een chinoïde configuratie.



Beter waren Goldschmidts resultaten met benzaldehyd. Inwerking hiervan op o.-amidoazokleurstoffen gaf sterk basische producten in tegenstelling met de paraderivaten, welke indifferente, door zuren makkelijk splitsbare verbindingen gaven. De eersten zijn tegenover zuren bestendig en G. gaf aan deze de configuratie der triazinen XVIII A en B.



Het is nu inderdaad beter, aan te nemen, dat een analoge constitutie reeds in de o.-amidoazokleurstoffen aanwezig was, dan ringsluiting te moeten veronderstellen. De mogelijkheid van dit laatste is echter niet te verwerpen.

Men ziet, dat de configuratie der amidoazokleurstoffen den onderzoekers veel moeilijkheden in den weg legde en men is geneigd, om met Jacobson alle abnormaliteiten van deze klasse terug te voeren op typische verschijnselen bij orthostandige groepen.

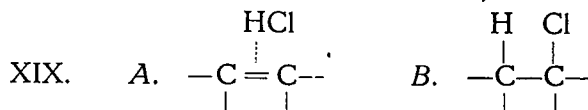
In deze onzekerheid werden de moeilijkheden nog vermeerderd, toen men in de reeksen van zouten dezer aminoazoverbindingen met zuren het bestaan van isomeren leerde kennen.

Het waren Vorländer en medewerkers¹⁰⁾, welke in 1903 mededeeling deden van een verricht onderzoek naar de gekleurde en ongekleurde additieproducten van sterke zuren aan onverzadigde ketonen. Zij kwamen tot de volgende conclusies:

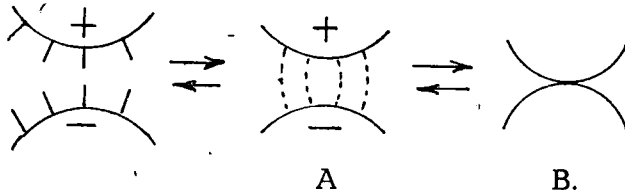
1. De additie grijpt plaats aan de dubbele binding $\text{C}=\text{C}$. Het zou ons te ver voeren, hierop nader in te gaan, er zij slechts gewezen op de tegenovergestelde meening, dat de carbonylzuurstof de plaats van aanhechting is.

2. Er bestaan twee isomere reeksen van additieproducten. De gekleurde, makkelijk dissocieerbare verbindingen (A), welke labiel zijn, en waarbij de beide componenten nog geen volwaardige binding hebben aangegaan, stelt hij tegenover de ongekleurde, stabiele, niet dissocierende additieproducten

(B), waarbij de componenten door gewone chemische bindingen aan elkander verbonden zijn.



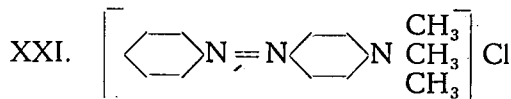
XX.



Hij stelt deze beide typen voor, zooals op bijgaande schets XX aangegeven is, en waaruit valt op te maken, dat elke verbinding B de fase A doorlopen moet hebben. Het hangt echter volgens Vorländer af van de massa van het zuurmolecuul, naast andere factoren, of het additieproces bij A blijft stilstaan of niet. Wij zullen ook hier niet verder op deze theorie ingaan, voor zoover zij de halochromieverschijnselen der ketonen tracht te verklaren. Slechts zij vermeld, dat ook hier andere onderzoekers (Kehrmann, Baeyer, Thiele e. a.) op verschillende andere manieren deze isomerie trachtten te verklaren.

Vorländer past zijn vrij aannemelijke theorie ook toe op de isomerieverschijnselen bij de halogeenvanwaterstofzuren zouten der gesubstitueerde azobenzolen. Ook hier kan de additie der zuurmoleculen op twee manieren plaats grijpen analoog aan het bovenvermelde. Zoo beschouwt Vorländer de zouten van het amino-, methylamino- en dimethylaminoazobenzol als verbindingen van het type A. Zij zijn violeetrood, waaruit blijkt, dat bij de vorming kleursomslag is opgetreden en zij dissocieeren weer gemakkelijk in de beide componenten. Daarentegen is het trimethylammoniumazobenzolchloride oranje-rood, juist als het azobenzol. Het additieproduct (van CH_3Cl aan de vrije base) is bestendig t. o. v. water. Vanzelfsprekend treedt dissociatie op in ionen, maar van dissociatie der beide componenten is geen sprake. Ook waarschuwt Vorländer tegen verwarring met hydrolyse. De addendendissociatie is o. m. afhankelijk van druk en temperatuur en kan ook bij afwezigheid van water optreden.

Het was Thiele, welke er in 1903¹¹⁾ de aandacht op vestigde, dat bij de vorming van het hydrochloride van het aminoazobenzol een lichtrood, labiel isomeer verkregen kon worden, hetwelk door verschillende oorzaken spontaan in de violette, bestendige vorm over kon gaan (verhitting en druk, wrijving). In 1908 bevestigden Hantzsch en Hilscher¹²⁾ deze vondst en breidden het aantal kleurstoffen, waarvan een dergelijke lichtgekleurde vorm bestaanbaar bleek, uit. Van sommige zouten, als het trimethylammoniumazobenzol (XXI), bleek



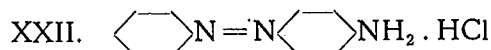
alleen de vleeschkleurige vorm bestendig en toen de onderzoekers vonden, dat het azobenzol zelf

¹⁰⁾ Vorländer en Mumme, Ber. 36, 1470 (1903); Vorländer en Haijakawa, Ber. 36, 3528 (1903); Vorländer en Tubandt, Ber. 37, 1644 (1904).

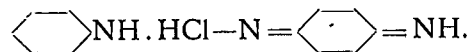
¹¹⁾ Thiele, Ber. 36, 3965 (1903).

¹²⁾ Hantzsch en Hilscher, Ber. 41, 1171 (1908).

een analoog spectrum vertoonde als de lichtgekleurde isomeren, bouwden zij hierop hun theorie, die veronderstelt, dat deze chromo-isomerie veroorzaakt wordt door een diepgaand verschil in constitutie. Zij denken zich de lichtgekleurde groep als azoïde, de violette groep als chinoïde zouten. Toevoeging van alkali doet steeds momentaan het vrije aminoazobenzol neerslaan, terwijl geconc. H_2SO_4 alle aminoazobenzolen met een gele kleur (azoid) oplost.



gele, labiele modificatie.



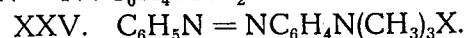
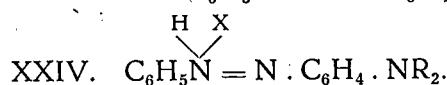
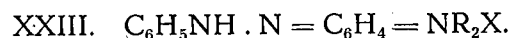
violette, stabiele vorm.

Het bestaan van deze verschillend gekleurde isomeren van eenzelfde zout doet ons denken aan de verschillende vormen, waarin het zilverbout van het p.-oxyazobenzol bekend is. Het feit echter, dat bij de aminoazoderivaten de overgang van den labielen in den stabielen vorm veel minder gemakkelijk geschiedt dan bij de oxyazokleurstoffen, waar men, met uitzondering van het zilverbout, slechts zouten kent van hetzij den eene, hetzij den anderen vorm, doet ons echter tusschen beide verschijnselen een principieel verschil gevoelen. Hantzsch is hiertoe langs anderen weg eveneens gekomen.

Vorländer's theorie werd door dit eerste werk van Hantzsch dus oogenschijnlijk weerlegd. Vorländer beschouwde immers het trimethylammoniumazobenzolchloride als een verbinding van het type B, van een bestendig karakter, terwijl Hantzsch het wegens de overeenkomst in de absorptiespectra op één lijn stelde met de labiele isomeren der overige zouten van aminoazobenzolderivaten. Evenmin kon met behulp van Vorländer's theorie het bestaan dezer isomeren verklaard worden. Later is 't Hantzsch echter gebleken, dat zijn eerste opvatting onjuist was. In 1913¹³⁾ heeft hij na nauwkeuriger spectrografische onderzoeken vastgesteld, dat er een principieel onderscheid bestond tusschen het spectrum van azobenzol en trimethylammoniumazobenzolchloride enerzijds en van de labiele vleeschkleurige modificaties der overige derivaten anderzijds. De laatsten vertoonen een scherpe en persistente absorptieband, welke weliswaar op een andere plaats ligt dan de overeenkomstige band der violette, stabiele modificaties, doch volgens Hantzsch een stellige aanwijzing is, dat in beide groepen een chinoïde kern aanwezig moet zijn. Deze band is niet aanwezig bij de eerstgenoemde twee verbindingen, welke ook moeilijk een chinoïde configuratie kunnen bezitten. We kunnen dus drie groepen onderscheiden:

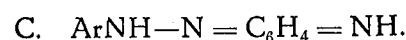
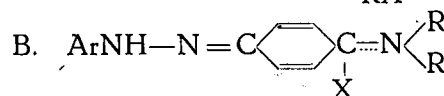
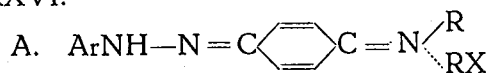
- A. Azoid en oranjegeel (azobenzol).
 - B. Chinoïd en oranje, of
 - C. Chinoïd en violetrood.
- } Isomerie der amino-
vleeschkleurig
azobenzolzouten.

Voor groep B nam Hantzsch eerst de gewone chinoïde configuratie (XXIII) aan, in analogie met het fuchsin. Voor groep C blijft dan form. (XXIV), welke in wezen nog verschillend is van het trimethylammoniumderivaat (XXV).



De onwaarschijnlijkheid der vrije aminogroep in (zwak)zuur milieu van XXIV deed Hantzsch overgaan tot een geheel andere theorie, welke min of meer georiënteerd is naar Werners opvattingen. Beide isomeren zouden chinoïd kunnen zijn (in overeenstemming met de gelijkenis der beide spectra), indien deze isomerie berustte op bindingswijziging der amidogroep, zooals deze in XXVI A en B uitgedrukt is. A is de gele, labiele, B de roodviolet, stabiele vorm.

XXVI.

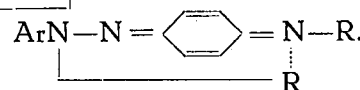
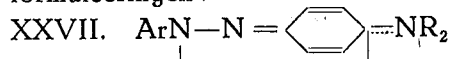


HX

Erg waarschijnlijk lijken mij deze formules niet en de kwestie wordt nog onduidelijker, wanneer we in aanmerking nemen, dat in sommige gevallen nog een derde isomeer gevonden is, hetwelk een grafietachtig uiterlijk bezit en slechts dan ontstaan kan, als aan de amido-N nog minstens één H-atoom gebonden is. Hantzsch gaf deze zouten de gedaante XXVI C, welke, in overeenstemming met de diepe kleur, eveneens chinoïd is.

De isomerie der zouten van gealkyleerde aminoazobenzolen zet zich voort bij de gesulfoneerde alkylaminoazokleurstoffen, de z.g. helianthinen, waarvan de indicator methylooranje een representant is. Hier doen zich de complicaties voor, dat de stabiliteit der beide isomeren sterk verandert met de H-ionenconcentratie en beïnvloed wordt door andere factoren als substituenten, oplosmiddel etc. Wij zullen dit onderwerp, evenals Hantzsch' ideeën over het congorood, echter voorloopig laten rusten.

Wat de vrije aminoazobenzolen betreft, ook hier komt Hantzsch na een vergelijkende spectrumstudie tot het resultaat, dat de configuratie chinoïd moet zijn en geeft voor deze vrije kleurstofbasen de formuleeringen:



Een krachtig argument tegen de chinoïde opvattingen in 't algemeen is door Koenigs¹⁴⁾ gevonden. Het blijkt, dat ook benzolazo-4-pyridin en derivaten met sterk HCl violette zouten kunnen geven. Voor deze verbindingen is een chinoïde structuur moeilijk denkbaar en dus acht Koenigs ook voor de zouten der aminoazobenzolen een chinoïde formulering overbodig en onwaarschijnlijk.

Een overzichtelijke en heldere behandeling der zoutzure zouten van de azobenzolen aan de hand

¹³⁾ A. Hantzsch, Ber. 46, 1537 (1913).

¹⁴⁾ Koenigs en medewerkers, Ber. 59, 321 (1926).

van hun absorptiespectrum geeft Kehrmann in een aantal publicaties¹⁵⁾. Hij volgt hierin het principe, dat zoutvorming aan de azogroep eerder plaats vindt dan aan de NH_2 -groep. In hoeverre deze veronderstelling waarschijnlijk is, is aan de hand van het beschikbare materiaal niet goed te zeggen. Vele onderzoekers meenen, dat bij chemische inwerking van HCl op gesubstitueerde azobenzolen vooraf een additie plaats vindt van het molecuul HCl aan de azogroep $\text{N}=\text{N}$. Zoo bleek het Jacobson¹⁶⁾, dat bij het chloreeren van azolichamen door HCl in alcoholische oplossing een dergelijke aanlegging aan de $\text{N}=\text{N}$ groep in eerste instantie zeer waarschijnlijk was. Ook Marckwald en medewerkers¹⁷⁾, Busch en Brandt¹⁸⁾, Bamberger¹⁹⁾, Hantzsch en Singer²⁰⁾ en ten slotte Koenigs (loc. cit.) kwamen tot dit resultaat. Het is dan ook niet vreemd, dat azobenzol zelf in staat is, 2 mol. HCl op te nemen, zij 't onder totale afwezigheid van water, en evenzoo 2 mol HBr (Werigo²¹⁾).

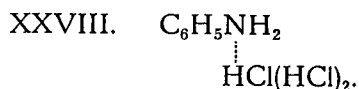
Het is dan ook niet duidelijk, dat Vorländer²²⁾ van meening is, dat noch de azogroep, noch de amidogroep in de amidoazoderivaten de plaatsen zijn, waar in zoutvorm een molecuul zuur vastgehouden wordt. Wel is ongetwijfeld waar, dat het aantal moleculen zuur, dat maximaal geaddeerd kan worden, oogenschijnlijk in geenerlei verband staat met de constitutie van de base. Een korte samenvatting van het betreffende materiaal, ontleend aan Korczynski²³⁾ en Scholl en Escales²⁴⁾, volgt hieronder:

1. Aniline, p. toluïdine, o. en m. nitraniline kunnen bij zeer lage temp. 3 mol. HCl addeeren.

2. Dimethylaniline, dibroom-p. toluïdine en p. nitraniline daarentegen slechts 2 mol.

3. Azobenzol, p. oxy-, p. methoxy- en p. aminoazobenzol eveneens 2 mol., terwijl het p. dimethylaminoazobenzol weer 3 mol. kan binden.

In hoeverre waarde aan deze cijfers te hechten is, is natuurlijk problematiek. Korczynski oppert bijv. de mogelijkheid:



Doch we zullen thans tot Kehrmanns werk terugkeeren. K. en Hempel (loc. cit.) bestudeerden de absorptiespectra der één-, twee-, drie- en vierzorige zouten van azobenzol, mono- en diaminoazobenzol en hun resp. alkylderivaten.

1. *Azobenzol*. Neemt men aan, dat additie van een zuurmolecuul aan een der N -atomen plaats grijpt, dan is te voorzien, dat behalve het éénzorige, (XXIX A) ook het tweezurige zout bestaanbaar is (B).

¹⁵⁾ Kehrmann, Ber. 48, 1933 (1915) en Hempel, Ber. 50, 856 (1917).

¹⁶⁾ Jacobson, Ann. 367, 304 (1909).

¹⁷⁾ Marckwald en Rudzik, Ber. 36, 1111 (1903) en Wolff, ibid. 25, 3118 (1892).

¹⁸⁾ Busch en Brandt, ibid. 39, 1395 (1906).

¹⁹⁾ Bamberger, ibid. 35, 54 (1902).

²⁰⁾ Hantzsch en Singer, ibid. 30, 319 (1897).

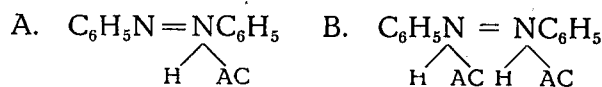
²¹⁾ Werigo, Ann. 165, 207 (1873).

²²⁾ Vorländer en Wolferts, Ber. 56, 1229 (1923).

²³⁾ Korczynski, ibid. 41, 4380 (1908).

²⁴⁾ Scholl en Escales, ibid. 30, 3134 (1897).

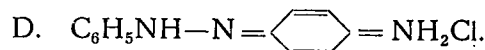
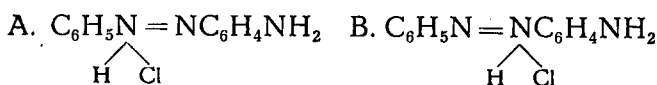
XXIX.



Het eerste is in 98% H_2SO_4 aanwezig, het tweede, te herkennen aan het spectrum, in 15% oleum.

2. *Aminoazobenzol*. Hier voorziet de theorie voor de éénzorige zouten drie azoïde en één chinoïde mogelijkheid (XXX A tot D)

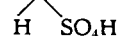
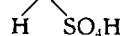
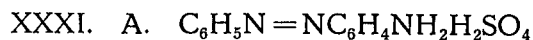
XXX.



De chinoïde formuleering verwerpt K. echter, omdat door vergelijking met het spectrum van XXIX A een bijzondere configuratie onnoodig blijkt. Toch zijn in de spectra, welke in deze publicatie opgenomen zijn, duidelijke verschillen waarneembaar. Over 't algemeen lijkt mij dan ook de eenvoud van Kehrmanns beschouwingen slechts ten koste van de nauwkeurigheid verkregen te zijn. De keus blijft tusschen drie azoïde formules, waarvan XXX C vervalt, omdat een dergelijke verbinding, waarin de NH_2 auxochroom door zoutvorming optisch werkeloos gemaakt is, een gele kleur zou moeten vertoonen. (Zie Kehrmanns beschouwingen hieromtrent Helv. Chim. Acta 5, 158 (1922)).

De mogelijkheden A en B reesteeren dus en inderdaad wijst het vlakke maximum in het spectrum van het éénzorige aminoazobenzol op de aanwezigheid van twee isomeren. Nog duidelijker treedt dit op bij het dimethylaminoazobenzol, waarbij het maximum twee toppen vertoont. De consequentie van Kehrmanns opvatting is dus, dat de basiciteit der azogroep door de p-standige NH_2 zoodanig versterkt wordt, dat reeds in 3% HCl een éénzorig zout ontstaat en zelfs blijkt deze basiciteit gestegen te zijn tot een hooger niveau dan die der amidogroep. A priori is dit niet onmogelijk, men denke aan de potentie-wet van Bayer, welke een uitdrukking is van een dergelijke invloed van p-standige auxochromen op de basiciteit der triphenylmethylcarbinoelen, en aan de klaarblijkelijke verzwakking der basiciteit van de beide vrije NH_2 -groepen in het fuchsin ten bate van de sterk basisch geworden iminogroep²⁵⁾. Toch lijkt Hantzsch' opvatting van dit éénzorig zout van het aminoazobenzol aannemelijker (zie boven).

In een oplossing van het tweezurige zout van een aminoazobenzol is volgens Kehrmann weer een evenwicht aanwezig tusschen de beide vormen XXXI A en B.

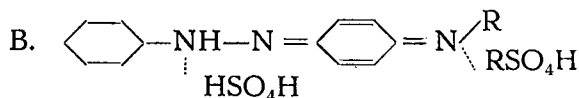
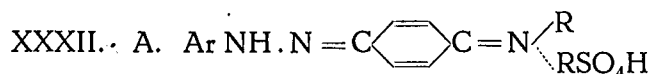


De absorptie van een dergelijk tweezurig zout (in

²⁵⁾ Baeyer en Villiger, Ber. 35, 3013 (1902).
Hantzsch, Ber. 33, 752 (1900)

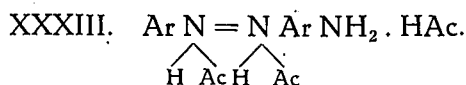
98 % H_2SO_4) is identiek met een zelfde oplossing van azobenzol (hier een éénzurig zout). Dit is te verklaren, doordat de auxochrome werking der NH_2 -groep weer opgeheven is.

Hantzsch was daarentegen van meening, dat ook in dit tweezurige zout de chinoïde configuratie bewaard is gebleven:



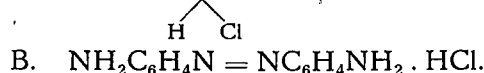
doch dan is de overeenkomst van het spectrum van XXXII B met dat van éénzurig azobenzol minder duidelijk.

Wat het driezurige zout betreft, hiervan is slechts in aansluiting met het voorgaande, één formule mogelijk (XXXIII).

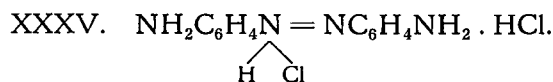


De kleur van deze verbinding moet weer overeenstemmen met die van het tweezurig azobenzol.

3. *p.p.*-Diaminoazobenzol. Slechts 2 formules komen voor het eenzurige zout in aanmerking:



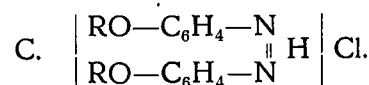
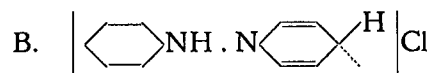
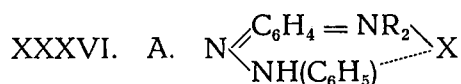
waarvan A om dezelfde redenen als bij het aminoazobenzol de meest waarschijnlijke is. De kleur is violet, in tegenstelling met het tweezurige zout, dat rood van kleur is en waaraan Kehrman de formule toekent:



De kleursomslag violet $\rightarrow$ rood wordt weer veroorzaakt door het uitgeschakeld zijn van een der amidogroepen.

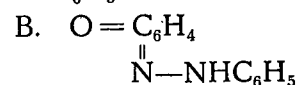
Bij het driezurige zout is ook de tweede auxochrome uitgeschakeld, waardoor de kleur teruggaat naar geel, en dit zout gelijkt in zijn absorptiespectrum weer volkomen op het tweezurige aminoazobenzol en het eenzurige azobenzol. Kehrman concludeert dus, dat bij de zoutvorming der azokleurstoffen met zuren allereerst de azogroep geneutraliseerd wordt en dan achtereenvolgens de overige basische groepen. Hoe de toestand worden zal bij de polyazokleurstoffen is een groot gebied, dat nog geheel braak ligt. Mochten Kehrman's beschouwingen de juiste zijn, wat in groote trekken misschien wel het geval is, dan zijn zij als richtsnoer zeer goed te gebruiken.

Enige andere auteurs, welke over de constitutie der zouten van azokleurstoffen met sterke zuren schreven, zijn Hantzsch in 1919²⁶⁾, Pummerer en medewerkers in 1922²⁷⁾, en Brand in 1925²⁸⁾. De eerste gaf, in analogie met het fuchsin, het eenzurige zout van aminoazobenzol een „geconjugeerde” gedaante (A):



Pummerer gaf het een complexe gedaante B, waarin een driewaardig koolstofatoom de rol van vijfwaardige stikstof speelt, terwijl Brand een complexe gedaante C aanneemt, waarin de chromofoor het basische centrum is. Overzien we het geheele gebied der azokleurstoffen nog eens in vogelvlucht, dan kunnen we hieruit het volgende aanstippen.

1. *Vrije oxyazokleurstoffen.* De para-derivaten beschouwt men bijna algemeen azoïd, de ortho-derivaten chinoïd.



2. *Zouten der oxyazokleurst.* met metalen werden als oxyzouten opgevat. De Hewitt'sche theorie der nitroazooxyzouten en die van Hantzsch over de chromoïsomerie van de oxyazozouten maken hierop een uitzondering.

3. *Zouten* dezer azokleurstoffen met sterke zuren moeten volgens Hewitt opgevat worden als zouten van chinonhydrazonen, volgens anderen als zoutvormingen met de chromofore groep als basis.

4. *Vrije aminoazokleurstoffen* kan men over 't algemeen als azoïd opvatten.

5. *Zouten* der aminoazoderivaten met sterke zuren worden door sommigen chinoïd, door anderen azoïd opgevat. In het eerste geval waarschijnlijk zoutvorming aan de imino, in het tweede geval aan de azo- of aan de amidogroep.

Evenals bij de oxyazokleurstoffen is ook bij de amidoderivaten veel materiaal, dat niet gemakkelijk met elkander in overeenstemming is te brengen. Speciaal weer bij de vrije orthoderivaten zijn deze abnormale gedragingen zeer frequent, doch geen van allen is afdoende als argument tegen de azoïde formuleering. Jacobson typeert ze karakteristiek als normale afwijkingen bij orthoderivaten. Bij de orthoxygroep konden wij deze afwijkingen verklaren door toepassing van elektronenformules en wij zouden datzelfde hier ook kunnen beproeven.

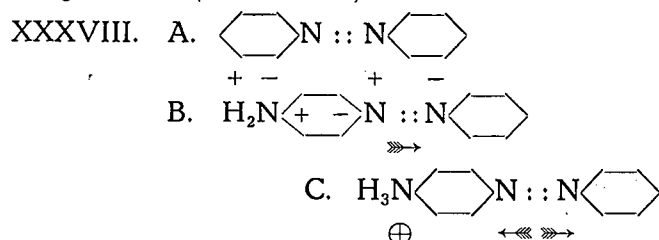
Hetgeen ons bij de orthoaminoazokleurstoffen het meest opvalt, is de betrekkelijke inactiviteit van de NH_2 -groep en de neiging tot ringsluiting. Een min of meer nauwe betrekking tusschen auxochrome en chromofoor is dan ook zeer waarschijnlijk en wij kunnen de mogelijkheid hiertoe het best onderzoeken op de basis van de electronentheorie der affiniteit. Evenals bij de oxyazoderivaten, zal in de azochromofoor de symmetrie in de stand der valentie-electronen (resp. zwaartepunten hunner banen) verloren zijn gegaan door (éénzijdige) aanwezigheid van een NH_2 -auxochrome. De verschuiving dezer electronen of van hun banen zal dezelfde richting hebben als bij de oxyazoderivaten, d.w.z. van de auxochrome af. Dit is in overeenstemming met de

²⁶⁾ Hantzsch, Ber. 52, 509 (1919).

²⁷⁾ Pummerer, Binapfl en Bittner, Ber. 55, 3095 (1922).

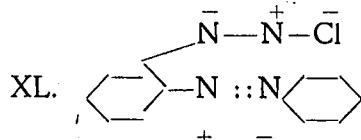
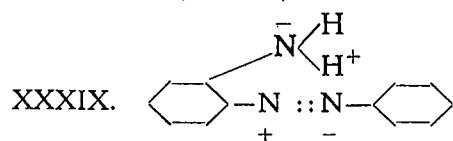
²⁸⁾ Brand, J. pract. Chem. 109, 1 (1925).

induceerende werking der NH_2 -groep, en met het verschijnsel, dat zoutvorming (en ionisatie) aan de amidogroep diens auxochrome werking geheel opheft. Een pos. lading zal de electronen naar de auxochroom terug trekken (XXXVIII C).



Wij veronderstellen hierbij duidelijkheidshalve, dat de azogroep niet aan de zoutvorming deelneemt.

Evenals bij de orthooxyazokleurstoffen is ook hier de mogelijkheid niet uitgesloten, dat een der H-atomen van de o.standige auxochroom electrostatisch gebonden wordt aan het negatieve veld om N_{II} (rechter N-atoom der azogroep), waardoor een semi-chinoïde toestand min of meer gefixeerd is geworden (XXXIX). Deze toestand verklaart de



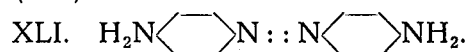
inactiviteit der amidogroep t.o.v. salpeterigzuur en phenylcyanaat. Ringsluiting zal gemakkelijk op kunnen treden (vorming van triazinen met benzaldehyd). Indien diazoteering doorgevoerd is geworden, zal de diazogroep de rol der amidogroep overnemen en een electrostatisch min of meer verzadigde toestand zal optreden, waardoor ringvorming uiteraard weer, zeer in de hand gewerkt wordt. (XL). Het is zelfs niet onwaarschijnlijk, dat een constitutie, zooals Zincke voorstelt (XIII), benaderd wordt, waardoor inderdaad een afwijkend gedrag tegenover reductiemiddelen verklaard kan worden. Ongetwijfeld zal vervanging van het Cl-atoom door een phenol- of naftolkern alleen reeds door sterische invloeden minder gunstig werken voor een dergelijke parallele rangschikking der beide chromoforen. Het feit, dat deze disazokleurstoffen zich normaal gedragen bij reductie behoeft dus niet tegen bovenstaande te pleiten.

Wanneer we afstappen van de chemische consequenties der electronenformules en overgaan tot het optische gebied, dient begonnen te worden met eenig materiaal van Kehrmann²⁹⁾ over de vrije aminoazokleurstoffen. Deze onderzoeker gaf in zijn publicatie de absorptiespectra der vijf vrije basen: azobenzol, aminoazo- en diaminoazobenzol, en dimethyl- en tetramethyldiaminoazobenzol. Uit de 5 gereproduceerde absorptiespectra ontleenen we de grenzen der 5 banden aan de zijde van het rood, welke een beeld kunnen geven van den invloed der auxochromen op de frequentie van het door de chromofoor geabsorbeerde licht.

²⁹⁾ Kehrmann, Ber. 48, 1933 (1915); 50, 856 (1917).

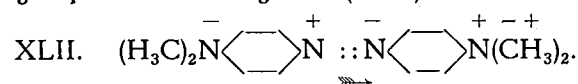
azobenzol	$\lambda_{\text{grens}} = 487 \mu\mu$
aminoazobenzol	" 494 "
diaminoazobenzol	" 489 "
dimethylaminoazobenzol	" 499 "
tetramethyldiaminoazobenzol	" 517 "

We merken op, dat een verschuiving der electronen naar een asymmetrischen stand gepaard gaat met een toename van de golflengte van het geabsorbeerde licht. Dit is zeer plausibel, deformatie der electronenschalen heeft een bathochroom effect (Fajans³⁰⁾). Dadelijk valt hieruit af te leiden, dat invoering van een tweede auxochroom op de para-plaats in de phenylkern een tegengesteld effect moet hebben (XLI).



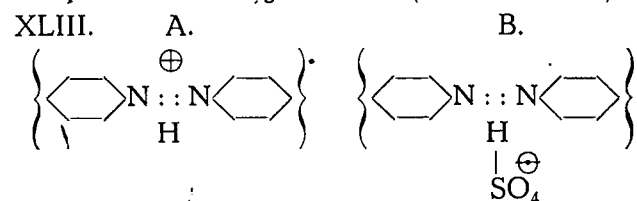
De stand der chromofoorelectronen is hierin weer symmetrisch. Vanzelfsprekend is de toestand der chromofoor niet identiek met die van het azobenzol; aan de meerdere of mindere spanning, welke aanwezig is tengevolge van de twee tegengesteld induceerende groepen, moet het gering verschil met het azobenzolspectrum geweten worden.

Deze redeneering schijnt niet op te gaan voor het dimethylaminoauxochroom. Invoering van een tweede dergelijke groep heeft een nog sterker bathochroom effect dan de eerste groep. Om dit te verklaren, moeten we er ons rekenschap van geven, dat de CH_3 -groep in tegenstelling met het H-atoom een electrophiel karakter heeft. Ofschoon de dimethylamidogroep een krachtiger auxochroom is dan de amidogroep zelf, kan zij in een geval als dit onder den druk der omstandigheden „van teeken omslaan” en de spanning, welke in het chromofoorcentrum van een symmetrisch molecuul zou heerschen, vindt een uitweg in een der auxochromen, waardoor een krachtiger asymmetrie optreedt, dan indien deze groep niet aanwezig was (XLII).



We kunnen ons indenken, dat behalve de basische auxochromen ook het negatieve veld van de chromofoorelectronen een plaats van attractie zal zijn voor pos. H-ionen.

Het éénzurig zout van azobenzol in 98% H_2SO_4 kan zeer goed de volgende configuratie bezitten, waarbij we of een positief of een negatief geladen complex ion verkrijgen zullen (XLIII A en B)

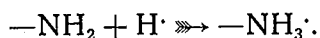


Door de wederzijdsche invloed zullen de banen dezer valentieelectronen gedeformeerd worden, waarmee een bathochroom effect gepaard kan gaan (Kehrmann loc. cit.), doch een symmetrischer stand zal waarschijnlijk bestendig blijven.

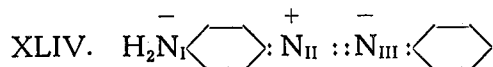
De vorming van een éénzurig zout van aminoazobenzol kunnen we ons verschillend denken, af-

³⁰⁾ Fajans, Naturwissenschaften 11, 165 (1923).

hankelijk van de zoutvormende groep. Het is zeer waarschijnlijk, dat de basiciteit der drie aanwezige N-atomen bepaald wordt door hun neiging om een H-ion vast te houden:



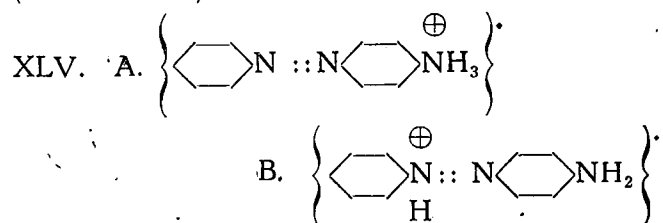
In het aminoazobenzol zijn twee der drie N-atomen het sterkst negatief en tusschen die beiden is de keuze te doen (XLIV N_I en N_{III}). Onder overigens gelijke omstandigheden is de kans, om



het H-ion of een andere kern weer te verliezen (hydrolyse), het grootst bij de groep $-\text{NH}_3^+$, omdat hier drie kansen zijn. Het is dus zeker niet onwaarschijnlijk, dat in verdunde zuren de positieve H-kern aan de chromofoor verbonden is.

Wij zullen deze basis aannemen om de configuratie der verschillende aminoazozouten op te bouwen.

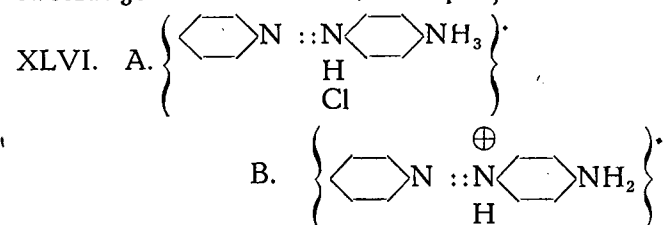
Het aminoazobenzol, in 3% HCl gebracht, kan in eerste instantie twee éénzorige zouten vormen (XLV A en B).



Het complexe ion B is stabiel. De deformatie der chromofoor-electronenbanen wordt door aanlegging van het H-ion geaccentueerd (bathochroom effect); of hier sprake is van een „gemengde dubbele binding” in optima forma (Lowry), worde buiten beschouwing gelaten.

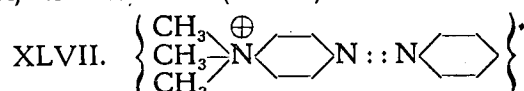
In het complexe ion A is de chromofoor in een symmetrischen toestand teruggebracht door den invloed der pos. lading; dit ion is echter veel minder bestendig dan B op bovenstaande overwegingen, zoodat de concentratie hiervan zeer gering zal zijn. In bijzondere oplosmiddelen kan echter de toestand der chromofoor in dien zin gewijzigd worden, dat de invloed der pos. lading overweegt en de asymmetrie, thans in omgekeerden zin, weer optreedt.

Oplosmiddelen zijn nl. in staat, het karakter der absorptie te wijzigen en het polaire karakter hiervan schijnt dan de eenige factor te zijn, wier invloed merkbaar is ³¹⁾. Het zou niet te verwonderen zijn, als het complexe ion XLV A onder invloed van een molecuul van het oplosmiddel overging tot het tweezurige zout XLVI A, dat op zijn beurt door



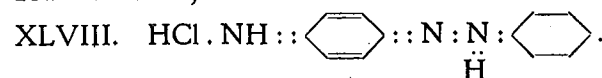
hydrolyse aan de amidogroep het complexe ion XLVI B opleverde. Een verbinding van deze laatste gedaante zal zeer labiel zijn en neiging hebben, om in XLV B over te gaan. De deformatie zal niet

zoo geaccentueerd zijn als in het stabiele isomeer, m.a.w. de kleur zal minder diep zijn. Deze twee eigenschappen stemmen overeen met de labiele, vleeschkleurige isomeren der aminoazobenzolzouten, wier bestaan op deze wijze begrijpelijk is gemaakt. Dat het chloride van het trimethylammoniumazobenzol een afwijkend, azobenzolachtig spectrum vertoont, vindt een gelukkige verklaring. Het positieve ion kan slechts één configuratie hebben en hiervan is de chromofoorconstitutie min of meer symmetrisch, als bij het azobenzol (XLVII):



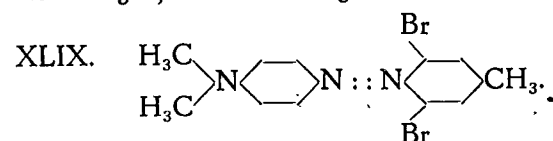
Onnoodig te verklaren, waarom het dimethylaminoazobenzol zelf een selectieve absorptie bezit, welke Hantzsch aanleiding gaf, hiervoor reeds een chinoïde configuratie aan te nemen; de hypsochrome werking door zoutvorming in dit geval is op deze wijze duidelijk in te zien.

Hantzsch (loc. cit.) vond in bepaalde gevallen nog een derde isomeer van het aminoazobenzolhydrochloride (zie boven), welke isomeer slechts te krijgen is, als aan de amidogroep nog een H-atoom aanwezig is. Het is zeer goed mogelijk, dat dit isomeer inderdaad chinoïd is, zoodat de electronenformule als volgt zou kunnen zijn:

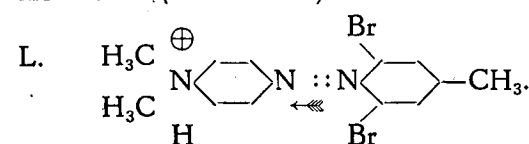


In waterige oplossing zal vanzelfsprekend, na afdissocieeren van het chloorion, een electronenverschuiving de positieve lading naar de azogroep doen verhuizen, waardoor het stabiele, roode ion ontstaat. Omgekeerd kan dit violetzwarte isomeer slechts ontstaan, als aan de amidogroep nog een H-atoom aanwezig is welke, door als ion in oplossing te gaan, een electronenverschuiving tot de chinoïde configuratie doet optreden.

Verder vond Hantzsch, dat uit het dibroomtoluolazo- en het tribroombenzolazodimethylaniline uitsluitend de gele hydrochloriden ontstaan, welke niet in de roodvioletten isomeren over zijn te voeren. Een dergelijke overvloedige substitutie van electro-



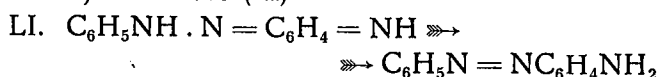
phiele atomen op o. of p. plaats heft de polaire inductie der dimethylamidogroep op; het is mogelijk, dat zij de polariteit der azogroep zelfs omkeert, waardoor resp. een symmetrische, azobenzolachtige chromofoor en een analoge, oranjegele kleur, of bij zoutvorming een asymmetrische chromofoorconfiguratie verkregen wordt in den zin der gele labiele modificatie (XLIX en L)



Dezelfde auteur trachtte vergeefs uit het door hem chinoïd voorgestelde, violetroode zoutzure zout van aminoazobenzol en derivaten door alkaliën

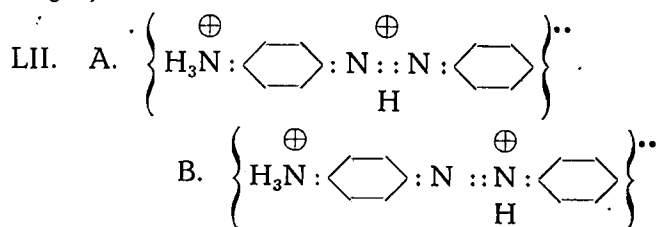
³¹⁾ Brode, J. Phys. Chem. 30, 56 (1926).
Scheibe en medew., Ber. 58, 586 (1925).

het vrije phenylhydrazinochinonimid of de overeenkomstige imonium-base te verkrijgen. Hij verklaart dit door een veronderstelde spontane omlegging tot de vrije aminbase (LI)



en tracht deze hypothese te steunen door een condensatiereactie van methylphenylhydrazin + chinonimid, waarbij een voorbijgaande violette kleur zou duiden op het ontstaan van een dergelijk imid. Zonder twijfel is deze violette kleur daarvoor een aanwijzing, doch een dergelijke, in elk geval bestaansbare verbinding zou zich ook moeten verraden bij het vrijkomen van het chinoïde zout, door het nablijven der violette kleur, juist zooals het door Hantzsch zelf gevonden is bij een triphenylmethaan-derivaat. Dat dit volkomen onvindbaar blijven der imidbase zeer goed in overeenstemming is te brengen met een azoïde formuleering als boven, behoeft geen betoog.

In sterk H_2SO_4 opgelost, komt het spectrum van het aminoazobenzol overeen met dat van azobenzol. De configuratie van het tweezurige zout zal degene zijn, welke het meest bestendig is van de twee mogelijkheden LII A en B.

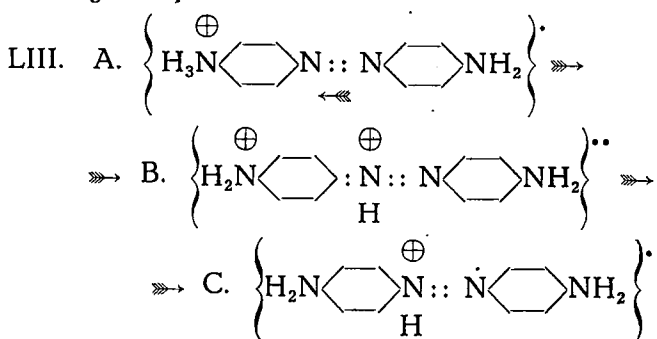


Het is gemakkelijk in te zien, dat bij hydrolyse van één der H-atomen van A de toestand verder stationnair blijft, terwijl bij B de chromofoorconstellatie weer symmetrisch wordt, indien het H-atoom aan de azogroep afdissociëert. A zal dus in de oplossing de grootste concentratie hebben, waardoor de overeenkomst met de azobenzoloplossing verklaard is.

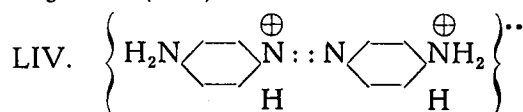
Wat het p.p.-diaminoazobenzol betreft, hier kan een éénzurig zout aan de chromofoor slechts ontstaan, als de symmetrische stand der electronen in de azogroep door zoutvorming aan een amidogroep verbroken is.

De basiciteit der symmetrische azogroep is slechts gering, zooals we bij het azobenzol op kunnen merken.

In zwak zure oplossing zal dus eerst een der amidogroepen een H-ion moeten opnemen, voordat dit aan de chromofoor kan plaats hebben. Het verloop der zoutvorming is dus voor te stellen door de volgende fasen:



Indien zich nu een tweede H-ion aan dit complex addeert, zal daarvoor het meest electrophiele stikstof-atoom gekozen worden, zoodat het tweezurige zout de configuratie (LIV) zal bezitten.



Door de aanwezigheid der laatste pos. lading zal de asymmetrie der chromofoor weer verminderd worden, waardoor het hypsochrome effect violet $\rightarrow$ rood veroorzaakt wordt.

Op deze wijze voortgaande, kunnen we zonder moeite aan de hand van modernere opvattingen dieper indringen in het mysterieuze verband tusschen constitutie en kleur.

Speciaal de gedragingen der azokleurstoffen tegenover sterke en minder sterke zuren en alkaliën bieden ons een vruchtbaar materiaal (azoindicatoren, benzidine- en andere polyazokleurstoffen).

Zusammenfassung.

Es wird eine Uebersicht der älteren und neueren Ansichten über den Bau der Aminoazofarbstoffe gegeben. Ebenso wie bei den Oxyazofarbstoffen kann die heutige Auffassung der Valenz Schwierigkeiten beseitigen und die nähere Beziehung zwischen Konstitution und Farbe, d.h. den Einfluss der Auxochromen auf den Bau der chromophoren Gruppe beleuchten.

Delft, Oct. 1926, Lab. Ned. Verf- en Chem. Fabr.

BOEKAANKONDIGINGEN.

669.14(021)

J. H. G. Monypenny, F. Inst.P., Stainless Iron and Steel, London, Chapman and Hall, Ltd., 1926, 304 pag., 21 sh.

Het eerste boek, dat geheel gewijd is aan roestvrij ijzer en staal. Het theoretische gedeelte brengt weinig nieuws; slechts eenige nieuwe onderzoekingen komen hier beter in hun verband uit. Dat dit gedeelte van het boek onvolledig is, is te wijten aan den tegenwoordigen stand van onze kennis der speciale stalen.

Het practische gedeelte bevat zeer vele gegevens over de physische en mechanische eigenschappen en de bereidings- en behandelingsmethoden der hooggelegeerde ternaire en quarternaire chroomstalen. Aan het slot een hoofdstuk over de toepassingen van deze staalsoorten.

Het boek is helder en overzichtelijk geschreven. Vele duidelijke figuren en uitstekende microfotografieën verhoogen de waarde zeer.

P. Schoenmaker.

* * *

66:62(021)

Chemical Engineering and Chemical Catalogue, 2nd ed., Edited by Newett; London, Leonard Hill, 40, 360 pg.

Al is dit boek heel wat minder uitvoerig dan de bekende Amerikaansche Catalogue, en al wordt over de artikelen vrijwel niets meegedeeld, waardoor een geheel ander karakter is verkregen dan b.v. Blücher heeft, toch is het goed bruikbaar voor iemand, die Engelsche relaties heeft of zoekt.

Opgenomen is een alfabetische lijst van chemikaliën en hulpmiddelen voor de industrie, met verwijzing naar de volgende afdelingen, waarin uitvoerige geïllustreerde mededeelingen der betreffende fabrieken opgenomen

zijn. De laatste afdeeling bevat allerlei tabellen en gegevens omtrent sterkte van materialen, soortelijke gewichten, etc. etc., benevens een index voor de toepassingen der diverse groepen, met verwijzing naar de andere afdeeling.

Het is zonder twijfel een bruikbaar boek, waarvan de raadpleging wenschelijk is, om niet te eenzijdig georiënteerd te worden naar den Duitschen kant, iets, wat hier te lande nog veelvuldig het geval is.

J. F. van Oss.

* *

6201—224 : 669

The Corrosion of Metals by Ulick R. Evans, M. A., King's College, Cambridge, Second Edition. London, Edward Arnold & Co., 1926, 259 pp., 15 shillings.

Evans' publicaties over elektrische stroomen, ontstaan door „differential aeration” van metalen, zijn welbekend; ook door talrijke andere onderzoeken op het gebied der corrosie heeft hij in de laatste jaren de aandacht op zich gevestigd. De juist verschenen nieuwe druk van zijn werk, waarvan de eerste druk onlangs in dit weekblad is aangekondigd, legt getuigenis af van de groote belangstelling, die terecht allerwege voor dit onderwerp bestaat.

Hun, die zich op dit belangrijke gebied willen oriënteren, kan dit werk ten eerste worden aanbevolen.

W. P. Jorissen.

* *

658(021)

Henry Ford (in samenwerking met Samuel Crowther), Productie en welvaart (My Life and Work), vertaald door Theo Holdert, 2e druk, 6e en 8e duizendtal; Maatsch. v. goede en goedk. lectuur, Amsterdam—Sloterdijk, 365 blz.

Niet chemisch, maar toch belangrijk voor den chemicus, daar het lezen er van ongemeen, verfrisschend werkt. Het prikkelt ook tot kritiek, wat eveneens nuttig is. Ik wensch het vele lezers toe.

W. P. Jorissen.

* *

677.052(022)

P. Burkard, Traité des métiers à filer, renvideurs, en particulier des renvideurs pour laines pagnées, 2e druk, Paris, L'Edition textile, 1923, 262 blz.,

Deze tweede druk wordt gemotiveerd door de groote navraag voor dit werkje door de textielscholen. Inderdaad is de behandeling van het onderwerp zeer duidelijk en helder. Behalve de uitvoerige beschrijving der selfactors vindt men tevens alle vaktermen vermeld, die voor een buitenlander dikwijls zoo weinig toegankelijk zijn. Ook uit dien hoofde is het boekje wel aanbevelenswaardig.

L. A. v. Bergen.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemsche Chemische Kring. Op de bijeenkomst van 5 Januari sprak Drs. W. Burgers uit Londen over „De bouw der kristallen en het onderzoek er van met Röntgen-stralen. Spreker gaf op zeer bevattelijke wijze een overzicht van de onderzoekingsmethoden, speciaal van de techniek er van en van de interpretaties van de Röntgen-photo's. De voordracht werd verduidelijkt door uitstekende modellen en projecties.

De eerstvolgende bijeenkomst heeft plaats op 11 Februari. Spreker: Prof. ir. B. van der Burg (Wageningen). Onderwerp: De fysische toestand, waarin het vet in de melk voorkomt.

PERSONALIA, ENZ.¹⁾

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd: voor het kandidaats-examen voor scheikundig ingenieur Mej. C. S. van Gemerden, Mej. K. P. van der Vliet en de Heeren G. Elsen, T. IJ. Kingma Boltjes, O. Meijer, H. W. Nicolai, W. M. M. Pilaar, J. Smittenberg en D. Thöenes en voor het ingenieurs-examen voor scheikundig ingenieur de Heeren O. van Blommestein, J. van Houweninge, A. A. M. Luijmes, J. W. le Nobel (met lof), C. N. J. de Nooijer, J. A. Nijholt en A. van Rossen.

* *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot apotheker de dames M. J. van Cittert en A. G. Krijger en de Heer J. F. G. Reith.

* *

Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie. De Wetenschappelijke Commissie der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie verzoekt studenten aan de Nederlandsche Universiteiten en Hoogescholen (met inbegrip van pas afgestudeerden), die in 1927 gedurende eenige maanden hunne studie zouden wenschen voort te zetten in de Vereenigde Staten, zich, met opgave van hun tot dusver afgelegde studiën en met eenige omschrijving van hun studieplan in Amerika, onder overlegging van aanbevelingen, voor 1 Maart 1927 schriftelijk aan te melden bij den Secretaris der Commissie Prof. Dr. H. A. Brouwer te Delft.

Aan een beperkt aantal studenten wordt door de Fundatie steun verleend, welke in hoofdzaak uit vergoeding der reiskosten zal bestaan. Ook voor studenten, die geen subsidie begeeren, bestaat gelegenheid om van de aanbevelingen der Ned. Amerikaansche Fundatie gebruik te maken.

In verband hiermede wordt verzocht, om tevens op te geven, of een uitzending al dan niet van het verleen een subsidie afhankelijk wordt gesteld.

* *

Association of Special Libraries and Information Bureaux (A.S.L.I.B.). In het afgelopen jaar is bovengenoemde vereeniging in Londen tot stand gekomen, welke zich ten doel stelt: to examine, foster and co-ordinate the activities of special libraries, information bureaux, and similar services, to act as a clearing house for these services; to develop the usefulness and efficiency of special libraries and information bureaux under whatever titles they may function; and generally to promote, whether by conferences, meetings or other means, the wider dissemination and the systematic use of published information.

De vereeniging is gegroeid uit eenige conferenties op het gebied der documentatie, welke in Balliol College te Oxford werden gehouden in 1924, 1925 en 1926. Van de in 1925 gehouden conferentie is een uitvoerig verslag verschenen, waarin verschillende verhandelingen zijn afgedrukt. Op internationaal gebied vindt men daarin o.a. een rapport van den Heer Paul Otlet, omtrent het werk van het Institut International de Bibliographie. Van Nederlandsche zijde zijn opgenomen: „Some Notes on the Library Service of a Large Industrial Concern”, contributed by Dr. N. A. Halbertsma en „The Dutch Patent Office”, contributed by F. Donker Duyvis.

Van de jongste conferentie (September 1926) is dit jaar een „Report of Proceedings” te wachten, waarin o.a. een rapport van Dr. de Vos van Steenwijk over „The League of Nations and the Work of the International Institute of Intellectual Co-operation” zal verschijnen.

Door de A.S.L.I.B. wordt overwogen een bibliographischen inlichtingsdienst voor Groot-Britannië in het leven te roepen.

Daar het doel van de A.S.L.I.B. voor een gedeelte parallel loopt met dat van het Ned. Inst. voor Documentatie en Registratuur hier te lande, is door de beide vereenigingen besloten elkaar wederzijds als lid te beschouwen en informaties uit te wisselen.

* *

Wij vestigen de aandacht onzer lezers op het nieuwe maandblad „De Gieterij” („De Hofstad”), 80—84a, Achterom, Den Haag. Verantwoordelijk redacteur is Prof. Ir. D. Dresden.

¹⁾ Het is in het belang van vele leden, indien vacatures zoo spoedig mogelijk ter kennis van den hoofdredacteur worden gebracht, opdat zij *bijtijds* in deze rubriek kunnen worden opgenomen.

INGEKOMEN VERHANDELINGEN.

Voor het Chem. Weekblad:

H. I. Waterman, De sapzuivering in de rietsuikerindustrie.

Voor het Rec. trav. chim.:

- A. Vürtheim, The estimation of perchlorate in Chili saltpetre with nitron.
 I. M. Kolthoff and F. Tekelenburg, The change of pH in buffer mixtures at varying temperatures.
 A. F. A. Reynhart, Sur l'action du peroxyde de dibenzoyl sur le benzène à basse température et en présence des chlorures d'aluminium et de fer.
 A. F. A. Reynhart, Sur l'action du peroxyde de dibenzoyl sur quelques chlorures (et oxychlorures) de phosphore et d'antimoine.
 A. F. A. Reynhart, La décomposition du peroxyde de dibenzoyl et de succinyle à haute température et sans dissolvants.
 A. F. A. Reynhart, L'action de quelques chlorures de carbone sur le peroxyde de dibenzoyl en présence ou non de chlorure d'aluminium.
 H. G. K. Westenbrink, Sur les cristaux mixtes et les combinaisons des heptahydrates rhombiques et monocliniques des sulfates de magnésium, zinc, fer, nickel et manganèse.
 L. Seekles, The action of methylglyoxal on urea.
 A. W. van der Haar, Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper, XVII: Ueber das Gypsophila-Saponin und seine Hydrolyse-Spaltlinge: Gypsogenin (1) und Saccharide.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- A. Gautschi, Die Aluminiumindustrie; Zürich, Girsberger, 1925, X + 120 blz.
 E. Abderhalden, Synthese der Zellbausteine in Pflanze und Tier; Berlin, Springer, 2de druk, 1924, 61 blz.
 H. Friedenthal, Die Mineralgerbung; Berlin, Krayn, 1925, 128 blz.
 A. J. L. Juten, Leerboek der scheikunde: I Anorganische stoffen; Bergen-op-Zoom, Juten, 1925, 96 blz.
 Ch. Engelhard, The Platinum-Palladium controversy, in its relation to jewelry industry; Volume I; Newark, N. J., Baker, 186 blz.
 R. Lorenz, Theorie und Praxis der Harzleimung; Biberach-Riss, Gütter-Staib, 1925, 42 blz.
 Données numériques d'électricité, magnétisme et électrochimie (Tabellen); Paris, Gauthier-Villars, 1926, 1270 blz.
 Art de l'ingénieur et métallurgie (Tabellen); Paris, Gauthier-Villars, 1926, 1909 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

C. te M. en anderen. Het lidmaatschap der Ned. Chem. Ver. kost voor gewone en buitengewone leden f 15.— per jaar. Op het Recueil kunnen leden zich abonneren voor f 6.— per jaargang. Men wende zich tot Dr. A. D. Donk, Haarlem, 100 Verspronckweg.

H. te R. Recensie-exemplaren worden het eigendom van den bespreker. Terugzending van het porto in postzegels is gewenscht.

V. te U. Uw mededeeling, in zake het niet ontvangen van twee afleveringen van het Chem. Weekblad, is doorgezonden aan D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, 115 O.Z. Voorburgwal, tot wie dergelijke mededeelingen behooren gericht te worden.

T. te L. Van 15 Juli tot 11 Aug. vindt te Londen een vacatiecursus voor buitenlanders plaats. Nadere inlichtingen worden verstrekt, indien men schrijft aan het adres: Holiday Course, The University Extension Registrar, University of London, London S.W. 7. Er worden lezingen gehouden over onderwerpen uit de literatuur, historie, architectuur, economie. conversatiecursussen en excursies worden georganiseerd.

Nederl.-Amerik. Fundatie. De aandacht van studenten en pas afgestudeerden zij gevestigd op hetgeen onder dit hoofd in de rubriek „Personalia, enz.” is medegedeeld.

Dr. Ch. Marie zendt ons de volgende mededeeling:

Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie. Volume V (deuxième partie): 1917 à 1922. Un Volume en quarto carré de LII pages

de Généralités et 1126 pages de tableaux. Gauthier-Villars et Co., Editeurs, 55 quai des Grands Augustins, Paris, VIème. Prix, du volume: Relié: 560 frs. Broché: 490 frs. Envoi de specimens gratuits des publications du Comité sur demande adressée au Secrétaire Général M. Ch. Marie, 9 rue de Bagneux, Paris, VIème. Zie de bespreking door Dr. J. J. van Laar in Chem. Weekblad 23, 553 (1926).

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. De Januari-aflevering bevat de volgende verhandelingen:

- G. Meyer et F. E. C. Scheffer, Sur un carbure de nickel.
 J. A. M. van Liempt, Die Farbe von Kupfer-Nickellegierungen.
 J. A. M. van Liempt, Zur Kenntnis der Resistenzgrenzen von Wolfram-Molybdän-Mischkristallen. II.
 I. M. Kolthoff and F. Tekelenburg, The potentiometric determination of hydrogen ion concentrations at higher temperatures.
 A. W. van der Haar, Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper, XVI: Ueber das Hederagenin.

Men wordt verzocht van de ontvangen twee exemplaren eener drukproef slechts één terug te zenden. De andere beware men met het oog op het mogelijk verloren gaan der eerste.

Men bespaart de Redactie moeite, wanneer men op alle handschriften (ook van vragen, boekbesprekingen, enz.) den naam en het volledig adres van den afzender plaatst (niet alleen op de enveloppe of den vergezellenden brief).

Handschriften voor het Recueil en het Chem. Weekblad. Men wordt verzocht, met het oog op de zetkosten, zoo weinig mogelijk uitgewerkte structuurformules met benzolzeshoeken enz. en dus zooveel mogelijk zoogenaamde „horizontale” structuurformules te gebruiken. Verder beperke men het aantal tabellen.

VRAAG EN AANBOD.¹⁾

De opneming in deze rubriek geschiedt gratis.

Bij elk antwoord dient echter porto voor doorzending aan aanbieder of aanvrager te worden ingesloten. Correspondentie over elk tijdschrift, boek, enz. op een afzonderlijk stukje papier te plaatsen en te richten tot den hoofdredacteur.

Ter overneming aangeboden:

- J. H. Jeans, The dynamical theory of gases, 3rd ed., 1921.
 C. Runge und H. König, Numerisches Rechnen, 1924.
 G. Tammann, Lehrb. der heterogenen Gleichgewichte, 1924.
 Rec. trav. chim. 1920—1925, geb.
 A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, 1908.
 R. Pummerer, Organische Chemie, 1921.
 F. P. Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie I (1914), II (1917).
 Beckurts, Massanalyse 1913.
 J. Böeseken, Koolzuur- en cyaanderivaten, 1913.
 Duncan, Moderne wetenschap, 1914.
 P. van der Wielen, Natuurkunde, 2 dln., 1914.
 Biltz, Uebungsbeispiele a. d. unorgan. Experimentalchemie, 1913.
 Smiles-Herzog, Chem. Konst. u. physik. Eigenschaften, 1914.
 Becker, Die Röntgenstr. als Hilfsmittel f. d. chem. Forschung, 1924.
 F. M. Jaeger, Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chem. Messungen bei höheren Temperaturen, 1913.
 Planck, Thermodynamik, 1922.

Ter overneming gevraagd:

- Rec. trav. chim., compleet of in gedeelten; ook deel 39 (1919), No. 9.
 Holleman, Direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern.
 Polytechn. Weekblad-1926, No. 11.

Men wordt dringend verzocht bericht te zenden, zodra de plaatsing in deze rubriek door een ontvangen aanbieding niet meer noodig is.

¹⁾ Men gelieve bij het beantwoorden van aanvragen of aanbiedingen tevens de prijzen te noemen. Dit voorkomt onnodige correspondentie. De Redactie zendt, bijzondere gevallen uit gesloten, de ingekomen brieven slechts door.