

# 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. — J. S. Petrus Blumberger, scheik. ing., De solvatochromie der ketonen. — Dr. J. Coops Jr., Een fractioneerkolom voor vacuümdestillatie. (Laboratoriummededeeling). — Boekaankondigingen. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Vraag en aanbod.

## MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Te Bussum is overleden de Heer J. Th. Westermann, lid van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

### Aangenomen als lid:

J. W. le Nobel, scheik. ing., Amsterdam, 3e Helmersstraat 52huis, scheik. b. d. B. P. M.

### Aangenomen als buitengewoon lid:

N. P. J. Daamen, cand. scheik. ing., Delft, Binnenwatersloot 36huis.

### Adresveranderingen:

Dr. H. J. Blikslager, Oud Beijerland, Polderpad, leeraar R.H.B.S. T. W. A. Borgesius, Tilburg, Tuinstraat 79, leeraar M.O.

S. G. Cath, chem. docts., Amsterdam, Leidsche Kade 71.

G. de Clercq, scheik. ing., Amsterdam-Zuid, van Breestraat 110b.

W. G. van der Hell, Breda, Baronielaan 211.

K. N. Hengeveld, scheik. ing., Rotterdam, Randweg 65, ing. gasbedrijf.

F. E. van der Horst, scheik. ing., Ploesti (Rumenie) c/o Astra Romana.

F. F. Stutterheim, scheik. ing., Amsterdam, Ceintuurbaan 251 II, gedet. b. d. Art. inr. Hembrug.

H. J. Rijks, scheik. ing., Lage Vuursche, Ernst Sellem-hoeve, leeraar H.B.S. te Zetten.

D. van der Veen, scheik. stud., Groningen, Noorderstationstraat 15.

Dr. I. M. Kolthoff, ap., Minneapolis, Minn. U.S.A., Prof. University of Minnesota.

Dr. W. Meijer, 's-Gravenhage, Copernicusstraat 44, giro 105111, ing. b. d. Octrooiraad.

L. C. C. Willekens, Rotterdam, Merulaweg 7, telef. 53444.

\* \* \*

### Chemisch Jaarboekje.

In het volgende jaar zal waarschijnlijk slechts één deeltje van het Chemisch Jaarboekje herdrukt kunnen worden.

Gaarne zou het Algemeen Bestuur vernemen, welk deeltje volgens het oordeel der leden het eerst voor een spoedige herdruk in aanmerking komt: Deel II, bevattende diverse tabellen en recepten, of Deel III B, de Boekenlijst.

Het Algemeen Bestuur verzoekt daarom aan de leden, hun oordeel hierover kenbaar te willen maken, door op bijgaande briefkaart één titel te onderstrepen, en de kaart, gefrankeerd met 2 cent (of indien van opmerkingen voorzien, gefrankeerd met 5 cent) per omgaande op te zenden aan den Secretaris-Penningmeester.

\* \* \*

### Gevraagde en aangeboden betrekkingen.

#### Aangeboden betrekkingen:

Hun, die betrekkingen aanbieden, wordt vriendelijk verzocht, aan de Redactie kennis te geven, indien de sollicitatie is gesloten of de betrekking is vervuld.

\* \* \*

#### Gevraagde betrekkingen:

29. *Chemicus*, chem. docts., 23 jaar, zoekt betrekking.

34. *Chemicus*, chem. docts. (bijvak natuurkunde), 3 jaar werkzaam als assistent, 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 fysieke chemie, zoekt betrekking; liefst laboratoriumwerk of administratie.

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

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

52. *Chemicus*, chem. docts., 25 jaar, zoekt werkring, 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 werkring.

54. *Chemicus*, diploma scheik. ing. 1925, 1 jaar praktijk als laboratoriumchef, minerale oliën en petroleumproducten, zoekt werkring.

55. *Doctor in de scheikunde* (1926), 2 jaar assistentspraktijk, wenscht werkring; voorkeur voor wetenschappelijk-technisch onderzoek.

56. *Scheikundig ingenieur*, diploma Delft 1922, met 5-jarige laboratorium-ervaring (o.a. op het gebied van colloidchemie, klinisch onderzoek, melk- en drinkwateronderzoek) zoekt werkring.

57. *Doctor in de chemie*, 25 jaar, zoekt betrekking, ook in buitenland of Indië.

59. *Vlaamsch chemicus*, doctor in de chemie, Universiteit van Luik, met Oktober a.s. vrij, zoekt betrekking in Nederlandsche onderneming, liefst wetenschappelijk onderzoek.

Voor vacatures raadplege men ook steeds de rubriek „Personalialia, enz.” en de advertenties.

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

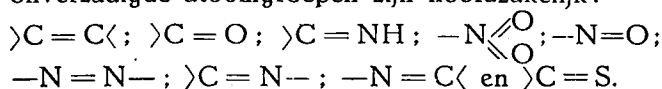
541.651 : 547.284  
DE SOLVATOCHROMIE DER KETONEN

door

J. S. PETRUS BLUMBERGER.

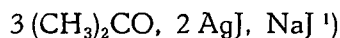
De verschijnselen, welke men traditioneel betitelt met het woord „Ketonhalochromie”, vormen slechts een betrekkelijk gering deel van hetgeen over moleculaire additieproducten over het algemeen bekend is. Een kort overzicht van dit laatste kan dus wel aan een dieper behandeling van het eerste voorafgaan. Onder (moleculaire) additieproducten worden in dit opstel slechts die verbindingen bedoeld, welke weer zeer gemakkelijk in hunne componenten uiteenvallen, zonder dat er een blijvende verandering is opgetreden, waarbij men dus den indruk verkrijgt, dat tusschen de beide componenten geen normale bindingstoestanden geheerscht hebben. Elk meervoudig gebonden atoom of elke atoomgroep heeft een zekere neiging tot additie van andere atomen of groepen en we kunnen dus gemakkelijk inzien, hoe verbazend uitgestrekt dit gebied is, dat we primair verdeelen kunnen in het anorganische, het organische en het gemengde ressort. De eerste groep heeft zich laten classificeeren in Werner's leer der complexen, wij zullen ons tot de beide laatste categorieën beperken, waarbij men eveneens tamelijk ver gevorderd is door toepassing van het begrip der „nevenvalentie” van Werner.

De „onverzadigde” atomen, welke wij hier op den voorgrond zien treden, zijn de min of meer polair gebonden H-atomen, enkele zware metalen, zooals het tin in de polyhalogeniden, misschien ook halogenen en verder vermoedelijk talrijke anderen. De onverzadigde atoomgroepen zijn hoofdzakelijk:



De verstrooide krachtlijnen, welke van de genoemde onverzadigde centra uitstralen, moeten we beschouwen als de oorzaak van het ontstaan van molecuulverbindingen.

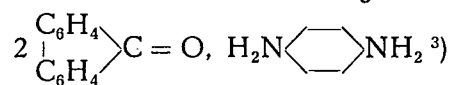
Indien we het gebied der additieproducten aldus overzien, valt het ons op, dat de chemici de vorming van (meestal diepgekleurde) molecuulverbindingen van ketonen of chinonen met zuren en metaalpolyhalogeniden met den naam van keton-halochromie (halo = zout) bestempelen. We kennen immers ook molecuulverbindingen van ketonen met neutrale zouten, als:



of met halogenen:

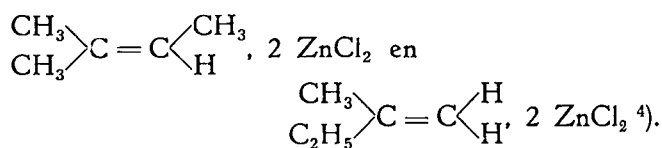


welke verbindingen men moeilijk een zoutkarakter kan toekennen. Evenmin is dit het geval met:



en analoge combinaties. Toch zijn deze verbindingen steenrood gekleurd. Anderzijds kent men verbin-

dingen van onverzadigde koolwaterstoffen met zuren en zouten. Aan de molecuulverbindingen met aluminiumchloride behoeft niet herinnerd te worden, we kennen ook:



Wanneer wij tenslotte nog herinneren aan de koper-chloruur-koolmonoxyde verbindingen, waarbij de carbonylgroep haar typisch onverzadigd karakter in versterkte mate vertoont, meenen we 't doch voldoende duidelijk gemaakt te hebben, dat er geen chemisch aannemelijke reden bestaat, voor de kleurverschijnselen van een bepaald deel dezer molecuulverbindingen de naam „halochromie” te blijven gebruiken. Het feit, dat de C=O groep zich gaarne aan zuurmoleculen door nevenvalenties bindt, behoeft geen reden te zijn, haar (zwak) basische eigenschappen toe te kennen en de ketonmolecuulverbindingen als zouten te kwalificeeren. Zelfs bij de molecuulverbindingen van ketoniminen met zuren is van halochromie nog geen sprake, omdat de optredende kleurverschijnselen met een (mogelijk) optredende zoutvorming op zich zelf geen oorzakelijk verband houden. En ook een historische rechtvaardiging is ver te zoeken. Weliswaar is dit woord in het leven geroepen door v. Baeyer voor de kleurverschijnselen van onverzadigde ketonen met sterke zuren, doch korten tijd later paste hij die naam toe op het in wezen andere verschijnsel bij de triphenylmethaanderivaten. Dit laatste is veel juister; op een enkele, zeldzame uitzondering na is de krachtige, selectieve absorptie hierbij ten nauwste verbonden met het ionoogeen karakter der carboniumvalentie.

Hantzsch' voorstel om de kleurverschijnselen der moleculaire additieproducten met het woord „solvatochromie” te betitelen is dan ook alleszins gerechtvaardigd en wordt in dit opstel nagevolgd. In tegenstelling met dezen onderzoeker wordt hier, om nader uiteen te zetten redenen ook de „halochromie” der ketonen met zuren als solvatochromie aangeduid.

Hebben we aldus een korte uiteenzetting gegeven van de plaats der solvatochrome ketonverbindingen in het gebied der moleculaire additieproducten, en aangetoond, dat deze tezamen met het geheele systeem onder één gezichtspunt zijn samen te vatten, thans zullen wij het gedrag der onverzadigde aromatische ketonen aan een diepere behandeling onderwerpen, omdat dit toch wel het meest de aandacht der chemici heeft getrokken. Niet alleen, dat de hieraan vastzittende problemen ten nauwste verband houden met de wortel der chemie: de valentie en de affiniteitstoestand der atomen, doch men vermoedde tevens, dat deze groep verschijnselen op sommige punten een overgang vertoonde naar de halochromie der triphenylmethaanderivaten en trachtte langs dezen weg het constitutieprobleem der laatsten te ontwarren.

Aan Baeyer komt de eer toe, de eerste studie<sup>5)</sup> verricht te hebben van de reactie, welke optreedt,

<sup>1)</sup> Marsh, Rhymes J. Chem. Soc. 103, 781 (1913).

<sup>2)</sup> Maasz, Mc. Intosh, J. Am. Chem. Soc. 34, 1273 (1912).

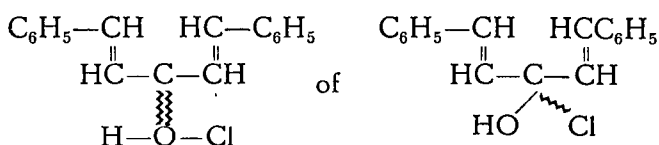
<sup>3)</sup> Schlenck, Knorr, Ann. 368, 286 (1909).

<sup>4)</sup> Kondakow, Ber. 25, R. 864 (1892); 26, R 1012 (1893).

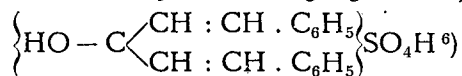
<sup>5)</sup> Baeyer, Villiger, Ber. 35, 1189 (1902).

wanneer men een onverzadigd keton in geconcentreerde zuren oplost. Dibenzalaceton, dianisalaceton en dergelijke stoffen, gebracht in zwavelzure-ijsazijnmengsels of in watervrij HCl of HI vertoonen een sterk positief kleureffect. Reeds in de eerste publicatie wees hij de latere Kehrman-Gombergsche opvatting van de hand, dat hier een chinoïde omlegging in het spel zou zijn en opperde hij de mogelijkheid van het ontstaan van oxoniumzouten, waarbij vierwaardige zuurstof de rol van de vijfwaardige stikstof in de ammoniumverbindingen speelde.

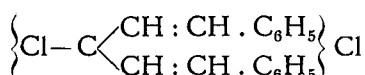
De reeds eerder gedane waarneming van de kleurreactie van triphenylmethylchloride met SnCl<sub>4</sub> bracht hij hiermede in verband en toen hij eenige jaren later het begrip „carboniumvalentie” invoerde, bracht hij deze ionogene opvatting der valentie ook in toepassing op de gekleurde additieproducten van ketonen met sterke zuren. Hij stelde deze verbindingen voor door een formuleering met zigzaglijntjes, waarmee hij een ioniseerbare valentie aanduidde:



Vanzelfsprekend is de laatste voorstelling aannemelijker dan de veronderstelling van een ionogene dubbele binding, welke bovendien het optreden van ionen HOCl inhoudt. De tweede formuleering, waarbij de analogie met de triphenylmethaan-derivaten op den voorgrond treedt (welke analogie gesteund wordt door de overeenkomst in het spectrum) veronderstelt een opheffing van de carboxyl-dubbele binding. Hantzsch verdedigde deze opvatting, doch formuleerde haar op de meer gangbare wijze:



Hiermede in overeenstemming beschouwde hij het zich analoog halochroom gedragende „ketodichloride” van dibenzalaceton als:



Straus<sup>8)</sup> had deze merkwaardige verbindingen gevonden en op hun halochrome eigenschappen gewezen. Zij ontstaan op de gewone wijze uit onverzadigde aromatische ketonen met behulp van fosforhalogeniden. Van de beide chlooratomen, welke oorspronkelijk de carbonylzuurstof vervingen, bezit er één een uitgesproken ionogene neiging. Dit atoom bevindt zich volgens een latere publicatie van Straus in het ongedissocieerde molecuul aan een ander dan het „centraal”-koolstofatoom<sup>7)</sup>. Reeds in benzalcyanide en andere zwak ioniseerende oplosmiddelen dissocieert deze verbinding in complex-ion + chloorion, welke dissociatie met een sterk bathochroom effect gepaard gaat.

Deze formuleering van Hantzsch paste geheel in het kader van zijn „onium” theorie, in dit geval

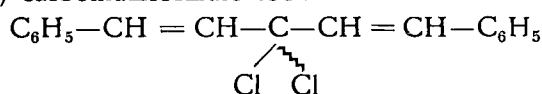
<sup>6)</sup> Hantzsch, Ber. 55, 953 (1922).

<sup>7)</sup> Straus, Ann. 393, 235 (1912).

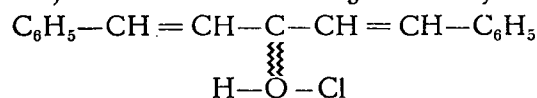
<sup>8)</sup> Straus, Ecker, Ber. 39, 2977. (1906). Zie ook de reeks publicaties van Straus en medewerkers. Ber. 37, 3277 (1904); Ber. 40, 2689 (1907); Ber. 42, 1804, 2168 (1909); Ann. 370, 315 (1909); 374, 40 (1910); 374, 121 (1910).

meer speciaal representanten van de groep der carboniumverbindingen, waarbij de vierwaardige koolstof een functie verricht, analoog aan de vijfwaardige stikstof in de ammoniumverbindingen.

Hantzsch wees zelf echter reeds op het opvallend hypsochrome effect van een zuurstofhoudend radicaal OH in vergelijking met Cl. Straus en Ecker, de ontdekkers der ketodichloride-halochromie waren dan ook een andere meening toegedaan<sup>8)</sup>. Zij kenden aan de dibenzalacetodichlorideoplossingen in min of meer dissocierende oplosmiddelen een (Baeyer-sche) carboniumformule toe:



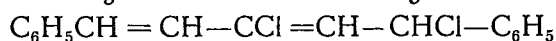
aan het hydrochloride van het dibenzalaceton zelf gaven zij de eerste formuleering van Baeyer:



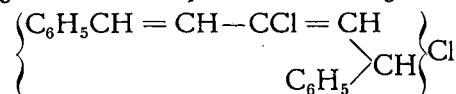
De eerste verbinding is violetrood, de tweede geel.

Bleek de eerste formule onjuist te zijn, doordat zij gebaseerd werd op een foutieve veronderstelling aangaande de plaats der beide chlooratomen, de tweede formule is zeer onwaarschijnlijk.

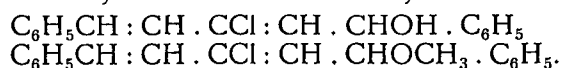
Straus kwam tenslotte tot de volgende formule voor de ongedissocieerde verbinding:



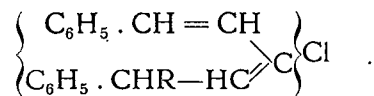
of als gekleurde, complexe verbinding:



welke van Hantzsch' formule slechts verschilt in de plaats van het centraal C-atoom en van de dubbele bindingen. Bij deze ketodichloriden sluiten zich de kleurloze hydrochloriden en methoxyderivaten aan:

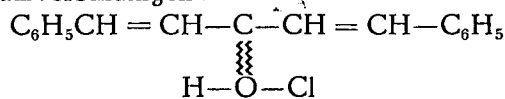


welke eveneens halochromieverschijnselen vertoonen, o.a. in sterk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> met blauwviolette kleur oplosbaar zijn. Men zou hieruit de conclusie moeten trekken, dat juist het andere chlooratoom bewegelijk is en ionogeen gebonden, immers is nooit te voren een methoxygroep van deze eigenschap gevonden. De formule zou dan moeten zijn:

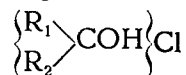


waarin R zowel OH, OCH<sub>3</sub> als Cl kan zijn. Men was echter huiverig van een dubbele binding aan een centraal koolstofatoom.

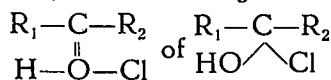
Is men het in dit geval vrijwel eens over het karakter van deze complexen, nl. dat van een carbonium-zout, een opvatting, welke zeer aannemelijk is en den naam halochromie volkomen wettigt, anders is dit betreffende de gekleurde molecuul-verbindingen van de ketonen zelf met sterke zuren waarop wij nu weder terug komen. Baeyer, later ook Straus formuleerden dezen, zooals reeds is gezegd als oxoniumverbindingen:



Hantzsch' opvatting als carboniumcomplex



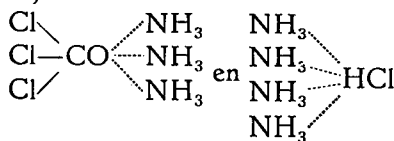
werd later (1918) door Straus gedeeld:



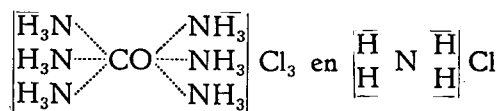
waarbij de O—Cl, resp. C—Cl-binding ionogeen gedacht is. Boven is reeds uiteengezet, dat het groote verschil in kleur tusschen sommige ketodichloriden en de hydrochloriden dezer ketonen een analoge formulering onwaarschijnlijk maakt <sup>8a)</sup>, zoodat tenslotte de oxoniumformule van Straus als speciale formule voor de hydrochloriden overblijft. Zij is echter bezwaarlijk toe te passen op de SnCl<sub>4</sub>- of SnBr<sub>4</sub>-verbindingen van deze zelfde ketonen en evenmin op de „halochromie“-verschijnselen van onverzadigde koolwaterstoffen, zoodat ook deze formule in haar starre eenzijdigheid niet bevredigt. De kloof tusschen ketodichloriden eenerzijds en hydrochloriden anderzijds is tevens de scheiding tusschen triphenylmethaanderivaten en chinhydrone, tusschen halochromie en solvatochromie. Aan de ééne zijde schijnt de selectieve absorptie te berusten op het ionogeen verbreken van een (waarschijnlijk polaire) valentie, al dan niet met behulp van uitwendige invloeden, aan de andere zijde was of de ionogene binding reeds vóór het kleurverschijnsel bij één der componenten aanwezig (hydrochloriden, etc.), of er treedt ook na de vorming van een gekleurd adduct geen dergelijke binding op (chinhydrone met koolwaterstoffen).

Een bevredigende formulering van deze laatste, zeer uitgebreide groep is afkomstig van Pfeiffer. Deze theorie omvat in haar algemeenheid niet alleen alle gekleurde molecuulverbindingen van ketonen, chinonen, nitrolichamen, koolwaterstoffen, etc., maar ook alle andere organische adducten en zelfs gelukte het hem, zijn theorie toe te passen op chemische reacties en katalysen. In een reeks publicaties <sup>9)</sup> werkte hij zijn stelsel uit, voortbouwende op Werner's leer der anorganische complexen.

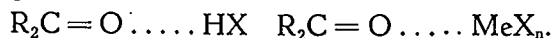
Wij roepen in de herinnering terug, dat Werner de molecuulverbindingen klassificeerde in 2 groepen. De representanten der eerste groep zijn samengesteld uit componenten, welke hun eigen karakter zoo goed als onveranderd behielden in het complex. In de verbindingen der tweede groep daarentegen hebben de componenten tengevolge van de complexvorming een min of meer ingrijpende verandering ondergaan. Tot de verbindingen der eerste groep behooren bijv.:



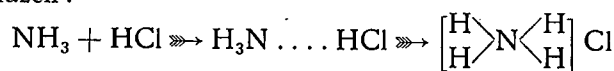
terwijl het eenvoudige ammoniumchloride en het hexammincobalttrichloride tot de tweede groep gerekend kunnen worden:



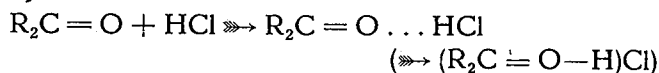
Pfeiffers opvatting der organische molecuulverbindingen is nu overeenkomstig de eerste soort, de samenstellende moleculen ondergaan individueel geen diepgaande verandering. Hij kent nu aan de additieproducten van ketonen met zuren en polyhalogeniden de formules toe:



Het H-, resp. Me-atoom is in deze verbindingen het centraal-atoom. Volgens deze zeer aannemelijke opvatting dragen deze verbindingen dus geenszins een zoutkarakter. Van een oxonium of carboniumverbinding kan dus ook niet gesproken worden. Dit hangt natuurlijk samen met de neiging van het O-atoom om een vreemde ligand tot zich te trekken. Immers, kunnen we het ammoniumcomplex beschouwen als het eindpunt van de achtereenvolgende fazen:

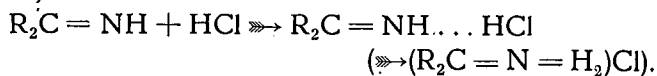


evengoed kunnen we de hydrochloriden der ketonen opvatten als het 1e stadium:



van een reactie, welke tenslotte het oxoniumzout zou leveren. Of dit ware zout in de oplossingen van ketonen in sterke zuren, etc., zij het in geringe concentratie, aanwezig gedacht moet worden, is nog onbekend. Het is echter onwaarschijnlijk, dat het kleureffect hiermede in verband zou staan, omdat dit niet beperkt is tot de adducten van zuren met ketonen, doch door hun algemeenheid de algemeener basis van het primaire stadium noodig hebben.

Een geheel analogo verschijnsel, de solvatochromie der keton- en chinon-ionen kunnen wij op dezelfde wijze beschouwen:



Ook hier is, terwille van een meeromvattende verklaring, aan te nemen, dat het eenvoudige aanleggingsproduct aan de kleurverschijnselen debet is.

Reddelien <sup>10)</sup> gaf ons een aantal voorbeelden van deze ketimin-solvatochromie.

Vanzelfsprekend kunnen wij omtrent het bovenstaande eerst definitieve theorieën opwerpen, wanneer de moderne valentieleer zich voldoende ontwikkeld en gestabiliseerd heeft. Dan zal dit gebied echter ook een vruchtbaar terrein blijken om de draagwijdte dezer theorieën te onderzoeken.

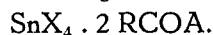
Wij keeren echter terug tot Pfeiffer's opvattingen over de constitutie der ketonsolvatochromie, waarbij de deelbaarheid der valentie in navolging van Thiele als vaststaand aangenomen werd. Een groote verdienste van Pfeiffer's werk is wel geweest het scheppen van een breede experimenteele basis waarop zich zijn theoretische beschouwingen omtrent de molecuulverbindingen konden ontwikkelen. Hij gaf ons in 1910 en 1911 een groot aantal additieproducten van SnCl<sub>4</sub> en SnBr<sub>4</sub> met aldehyden,

<sup>10)</sup> Reddelien, Ber. 47, 1355 (1914).

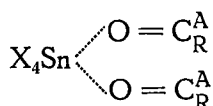
<sup>8a)</sup> Wij komen hier straks op terug.

<sup>9)</sup> Pfeiffer, Ann. 376, 285 (1910); ibid, 383, 92 (1911); ibid, 398, 137 (1913); ibid, 404, 1 (1914); ibid, 411, 72 (1915); ibid, 412, 253 (1917); ibid, 440, 241, 265 (1924); ibid, 441, 228, 265 (1925). Zie ook Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1927.

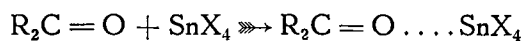
ketonen, zuren, esters en amiden van de benzoyl-, oxy- en methoxy-benzoyl-, cinnamoyl- en furoylreeks. Deze hebben allen de algemeene formule :



Uit het coördinatie-getal van tin (6) en de affiniteit van dit metaal voor zuurstof leidt hij de uitgewerkte formule af :



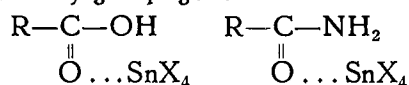
De verbindingen, welke zich van onverzadigde componenten afleiden, zijn, in tegenstelling met de overigen, over 't algemeen gekleurd. Deze onverzadigde componenten zijn o.a. benzal-acetophenon, dibenzalaceton, cinnamylideenacetophenon en dicinnamylideenaceton. De kleur van de hiervan afgeleide additieproducten varieert van geel over oranje, rood, bordeaux tot zwart. De oorzaak van de selectieve lichtabsorptie werd door Pfeiffer gezocht in een z.g. kleurcentrum, d. w. z. een zeer onverzadigd atoom, dat in de molecuulverbindingen aanwezig gedacht is. Het is misschien opvallend, dat verzadiging van vrije valentiehoeveelheden dan een bathochroom effect heeft, er treedt echter tegelijk met de affiniteitsverzadiging een affiniteitsverschuiving op, waardoor sommige atomen zeer onverzadigd kunnen worden :



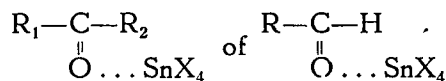
Er wordt hierbij dus nog verondersteld, dat de nevenbinding  $\text{O} \dots \text{Sn}$  méér affiniteit van het zuurstofatoom eischt, dan aanvankelijk vrij was.

Pfeiffer's theorie wordt onder meer gesteund door de volgende feiten :

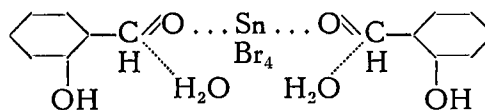
1. Wanneer aan het onverzadigde C-atoom een atoom of atoomgroep gebonden is, welke méér valentie hiervan in beslag neemt dan gemiddeld het geval is, zal de onverzadigdheid van het bewuste C-atoom minder scherp geaccentueerd zijn en de kleur verminderen. Dit is het geval bij zuren en zuuramiden, waarin een OH- resp.  $\text{NH}_2$ -groep direct aan de carbonylgroep gebonden is :



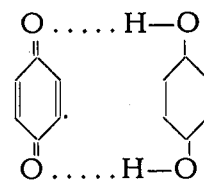
Het absorptiemaximum van deze verbindingen ligt bij veel korter golflengte dan dat van de verbindingen



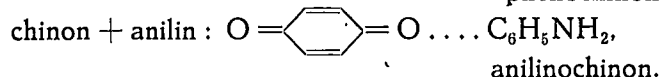
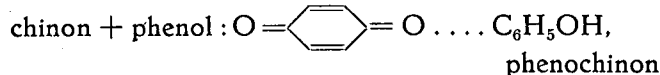
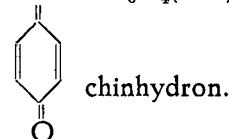
2. Indien een molecuul met vrije affiniteitsbedragen het bewuste onverzadigde C-atoom min of meer verzadigt, waardoor dus een ternaire molecuulverbinding ontstaat, dan zal de kleur eveneens verminderen en het absorptie-maximum naar het violet verschoven worden. Dergelijke ternaire verbindingen bestaan inderdaad en hierbij heeft de aanlegging van het 3e molecuul ook werkelijk een hypsochroom effect. Bijv. zijn verbindingen van dit type gevonden in de zwakgekleurde hydraten van het di-o. oxy-benzaldehyd-tintetrabromid, waaraan Pfeiffer de formule geeft :



en in analoge benzoladditieproducten. Ook op ander gebied, nl. op dat der chemische reacties, bleek de bruikbaarheid van Pfeiffer's idee, doch wij zullen hier niet op ingaan. Nauw grenzende aan de keton-zuur-additieproducten kennen wij de groep der chinhydronen. Pfeiffer's bekende beschouwingen omtrent de organische molecuulverbindingen van chinonen eenerzijds met koolwaterstoffen, phenolen en aminen anderzijds hebben zich in den loop der jaren gewijzigd, toen een fijnere differentieering der chinhydronen noodzakelijk bleek. Het additievermogen der  $\text{C} = \text{O}$  groepen in de chinonen was door Willstätter en Piccard reeds in 1908 gebruikt als basis voor hun formule, waarin aan de phenolwaterstof een gewichtige rol toegekend was. Dit was in overeenstemming met de resultaten van het onderzoek, dat Meyer instelde naar de additieproducten van chinonen met sterke zuren<sup>11)</sup>. Het bleek Pfeiffer echter, dat deze formule niet algemeen kon gelden, immers verkreeg hij eveneens chinhydronen met als benzoïde component de hydrochinondimethylaether en zelfs met durol, het tetramethylbenzol, waarin dus zelfs geen oxy-groep aanwezig was. Dit laatste gelukte echter eerst met sterk halogeen gesubstitueerde chinonen als chloranil of bromanil ( $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$  en  $\text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_2$ ).



Met andere, onverzadigde koolwaterstoffen als stilbeen, fluoreen, naftaline, anthraceen en phenanthreen konden slechts min of meer duidelijke aanwijzingen verkregen worden, dat onder bepaalde omstandigheden gekleurde moleculaire additieproducten van hoogst labiel karakter ontstonden. Zelfs met alifatische onverzadigde verbindingen scheen het ontstaan van chinhydronen mogelijk, bijv. lost chloranil met oranje kleur op in 2.3. dimethylbutadieën Haakh<sup>12)</sup> had deze mogelijkheid trouwens reeds voorzien; hem gelukte het vooral met acenaphteen, duidelijke aanwijzingen voor chinhydronvorming met chloranil en zelfs met  $\alpha$ -naftochinon te vinden. Pfeiffer trok toen de min of meer gewaagde conclusie, dat al deze verbindingen (met naftolen en aminen inclus) berustten op een restvalentieverzadiging tusschen chinonzuurstof en onverzadigde kernkoolstofatomen der benzoïde component. Hij formuleerde de chinhydronen aldus :  
chinon + hydrochinon :  $\text{O} \dots \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$



<sup>11)</sup> Meyer, Ber. 41, 2568 (1908).

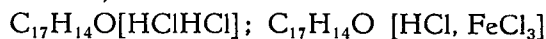
<sup>12)</sup> Haakh, Ber. 42, 4594 (1909).

Dat deze conclusie overijld was, valt reeds te besluiten uit de groote verschillen in bestendigheid bij de chinhydronen.

In 1918 uitte Pfeiffer echter zijn vermoeden, dat er wel degelijk een onderscheid scheen te bestaan tusschen de carbonylgroep der chinonen, welke neiging hadden met zuren en polyhalogeniden „halochromie“-verschijnselen te vertoonen eenerzijds en de chinonen welke een uitgesproken neiging vertoonden om chinhydronen te vormen anderzijds. Tot de eerste groep behooren de methylgesubstitueerde chinonen welke bezwaarlijk chinhydronen vormen, tot de tweede groep rekende Pfeiffer de halogeengesubstitueerde chinonen welke daarentegen geen duidelijke solvatochromieverschijnselen vermogen te geven. Ook andere onderzoekers bevestigden het bestaan van constitutieverschillen in de molecuulverbindingen. Skraup en Freundlich<sup>13)</sup> kwamen op grond van hun proeven tot het resultaat, dat de chinhydronen hun bestaan dankten aan de vrije affiniteit van de carbonylzuurstof, terwijl de overige moleculaire additieproducten (sterke zuren en metaalhalogeniden met onverzadigde koolwaterstoffen, ketonen, nitroderivaten, zuuranhydriden en sterk auxochroomgesubstitueerde aromatische koolwaterstoffen) de eigenlijke solvatochromie dus, tot stand kwamen door middel van de vrije affiniteit van de aethyleenbinding. Zij kwamen hiertoe door een studie van de invloed van verschillende substituenten op de frequentie van het geabsorbeerde licht, d. w. z. op de kleur<sup>14)</sup>. Pfeiffer gaf voor zijn molecuulverbindingen de volgende substitutieregels: Voor de chinhydronen geldt, dat auxochromen (NH<sub>2</sub>, OH, etc.) in de benzoïde component een bathochroom effect hebben (verschuiven het maximum naar de langere golven). Ook CH<sub>3</sub> behoort hiertoe. Halogenen daarentegen hebben in de benzoïde component een hypsochrome werking, in de chinoïde kern gesubstitueerd werken ze bathochroom. Bij de niet-chinhydronen (de zoogenaamde halochromen dus) zijn deze substitutieregels juist omgekeerd. Het waren deze empirische regels welke Skraup en Freundlich toetsten aan hun halochrome oplossingen (onverzadigde koolwaterstoffen + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ijsazijnmengsels) en zij konden op grond hiervan hun mengsels indeelen bij de niet-chinhydronen, waardoor ze op een lijn kwamen met bijv. de ketonzuur additieproducten.

Dit was volstrekt niet vreemd, doch Skraup trok hieruit de verstrekkende conclusie, dat die verbindingen welke men samen kon vatten onder de benaming „niet-chinhydronen“, hun bestaan te danken hadden aan hun aethyleenbinding(en). Dit vermoeden was niet nieuw. Vorländer en Mumme<sup>15)</sup> vestigden in 1903 reeds de aandacht op deze mogelijkheid bij de studie der solvatochromieverschijnselen van  $\alpha$ - $\beta$ -onverzadigde ketonen en steunende op het uitgebreide materiaal, dat door Claisen<sup>16)</sup> en Anschütz<sup>17)</sup> verzameld werd. Vorländer beriep zich op het ver-

schijnsel, dat additieproductie van zuren aan verzadigde ketonen nooit gevonden zijn. Dit argument heeft echter geen betekenis meer, het gewone aceton geeft met HCl reeds een moleculair additieproduct<sup>18)</sup>. Bovendien schijnt de verhouding der beide componenten onafhankelijk te zijn van het aantal dubbele bindingen tusschen koolstofatomen in het onverzadigde keton, zooals Vorländer aanvankelijk vond. De laatste vond bijv., dat dibenzal-aceton maximaal 2 mol HCl addeerde en dat dit het geval was met een reeks van andere ketonen met twee aethyleenbindingen. Vorländers vermoeden zou veel aan waarschijnlijkheid gewonnen hebben, indien hij door spectrografische onderzoeken aan kon toonen, dat de molecuulverbindingen met 2 mol HCl een absorptie vertoonden, die overeen kwam met de dubbele concentratie der aequimoleculaire verbinding. Thans is echter Pfeiffer's verklaring dezer dubbelzurige adducten aannemelijker, nl. dat het 2<sup>e</sup> mol HCl aan het eerste gebonden is, een opvatting welke gesteund wordt door het werk van Scholl en Escales<sup>19)</sup>, Korczynski<sup>20)</sup>, Archibald en McIntosh<sup>21)</sup> en last not least door Straus<sup>22)</sup>. De beide eerste publicaties bevatten o.a. de waarneming dat organische basen als anilin en p. toluïdin bij lage temperatuur in staat zijn méér dan 1 mol HCl, zelfs tot 3 mol op te nemen, hetgeen moeilijk anders verklaard kan worden dan door ketenvorming der HCl-moleculen. Archibald en McIntosh vonden ditzelfde verschijnsel zelfs bij het aceton, terwijl Straus kon aantonen, dat één der beide HCl-moleculen van het bishydrochlorid van een onverzadigd keton vervangbaar was door metaal halogeniden, waardoor zijn formules:



waarschijnlijk worden. Met deze vervanging ging geen kleurverandering gepaard.

Wij kunnen dus concludeeren, dat de meening van Vorländer en Mumme en later die van Skraup en Freundlich moeilijk aanvaardbaar is. Ongetwijfeld speelt de dubbele en driedubbele binding in de solvatochromie der koolwaterstoffen een belangrijke, zoo niet de hoofdrol; het is echter gewaagd alle solvatochromieverschijnselen over een kam te scheeren. Dat echter de „halochromie“ van onverzadigde ketonen, koolwaterstoffen, nitroverbindingen, etc. met zuren en polyhalogeniden een groep verschijnselen is, welke in principe verschilt van de chinhydronvorming tusschen chinonen (ketonen) en phenolen of aminen, werd van verschillende zijden bevestigd. Pfeiffer's regel dat halogeen, meervoudig gesubstitueerd in een chinon, een bathochroom effect heeft en de bestendigheid van chinhydronen met koolwaterstoffen doet toenemen, verklaarde Lifschitz<sup>23)</sup> door de hypothese, dat de koolwaterstof zich met

<sup>13)</sup> Skraup en Freundlich, Ann. 431, 243 (1923).

<sup>14)</sup> Het valt ook hier weer te betreuren, dat deze onderzoeken gebaseerd zijn op subjectieve waarnemingen inplaats van op spectrografische gegevens. De laatsten zijn weliswaar veel bezwaarlijker te verkrijgen, hebben echter op de subjectieve waarneming der kleuren de veel grooter betrouwbaarheid voor.

<sup>15)</sup> Vorländer en Mumme, Ber. 36, 1470 (1903).

<sup>16)</sup> Claisen, Ber. 14, 2464 (1881).

<sup>17)</sup> Anschütz, Ann. 284, 2 (1895).

<sup>18)</sup> Hoogst merkwaardig is echter, dat deze additie met een negatief kleureffect gepaard gaat, de absorptieband van het aceton in het ultraviolet is dan nog verder naar korter golven teruggeschoven. (Scheibe, May, Fischer, Ber. 57, 1330 (1924)). Ook Claisen en Claparède vonden ongekleurde HCl-additieproducten aan onverzadigde ketonen (Ber. 14, 2464 (1881)), doch deze vinden, evenals die van Vorländer zelf, hun oorzaak in de dubbele binding, welke dan waarschijnlijk opgeheven wordt.

<sup>19)</sup> Scholl en Escales, Ber. 30, 3134 (1897).

<sup>20)</sup> Korczynski, Ber. 41, 4380 (1908).

<sup>21)</sup> Archibald en Mac Intosh, J. Chem. Soc. 85, 919 (1904).

<sup>22)</sup> Straus, Ber. 37, 3277 (1904); 40, 2696 (1907).

<sup>23)</sup> Lifschitz, Rec. 43, 654 (1924).



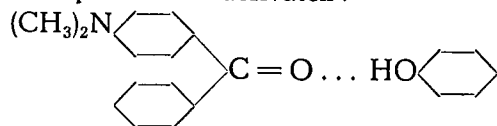
haar restaffiniteit ook bindt aan de chlooratomen van het gesubstitueerde chinon.

Weizenberger en medewerkers<sup>24)</sup> bemerkten een dergelijke selectiviteit in de vorming der molecuulverbindingen. Ofschoon deze onderzoeken niet geheel betrekking hebben op het onderhavige geval, is het toch wel hier van belang, dat volgens deze onderzoekers bijv. anilin aequimoleculaire additieproducten geeft met methylalcohol, aceton en methylacetaat, daarentegen niet met  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Het dimethylanilin gedraagt zich nu juist omgekeerd. Het schijnt alsof de  $\text{C}=\text{O}$  groep zich uitsluitend aan de amidowaterstofatomen tracht te binden, terwijl de  $\text{CCl}_3$  groep meer neiging vertoont tot het stikstofatoom of de benzolkern (hetzij C of H). Evenzoo doet alkyleering der OH groep de neiging tot vorming van molecuulverbindingen met ketonen verdwijnen.

Wij kunnen dus hieruit de conclusie trekken, dat de  $\text{C}=\text{O}$  groep in de (eenvoudige) chinhydronen in betrekking staat met het oxywaterstofatoom. Eenzelfde conclusie geldt ten aanzien van de amido-groep in de anilinochinonen. Een jaar tevoren was door Pfeiffer een bericht in de *Annalen* gepubliceerd van gedeeltelijk tegengestelde strekking<sup>25)</sup>. Wanneer bepaalde chinonen opgelost worden in benzol, anisol, phenol, anilin en dimethylanilin, treden kleursverschijnselen op, welke in dezelfde volgorde dieper worden. Hiernaar te oordeelen zou dus alkyleering der amidoauxochroom gunstig werken voor anilinochinonvorming. Bovendien laten deze resultaten zich voortreffelijk vereenigen met de opvatting dat niet de auxochroom zelf met het chinon verbonden zou zijn, doch iets dat deze benzoïde componenten gemeen hebben, nl. de onverzadigde kernkoolstofatomen.

De boven aangegeven volgorde is ook juist degene, waarin de „sterkte” der auxochromen zich tot elkander verhouden, nl.  $\text{OCH}_3 < \text{OH} < \text{NH}_2 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$ <sup>26)</sup>. Dit geldt nu echter slechts voor bepaalde chinonen, met name voor de halogeengesubstitueerde chinonen als chlooranil of broomanil. Anderzijds kennen we een groep van chinonen, welke zeer weinig neiging vertoont tot aminen of phenolen, doch daarentegen veel duidelijker moleculaire additieproducten vormt met sterke zuren. Hierbij zijn de H-atomen van het zuur in het spel en tevens een ander genre chinonen, waaruit duidelijk blijkt, dat een gewijzigde carboxyl-groep de oorzaak is van dit afwijkend gedrag. Het zijn speciaal de methylgesubstitueerde chinonen, welke hier op den voorgrond treden.

Ten slotte vond Pfeiffer nog een merkwaardig verschijnsel, welke zijn theorie steunde. Bij een onderzoek naar de chinhydronreacties van eenige aminogesubstitueerde ketonen, zooals het p.dimethylaminobenzophenon en derivaten:



<sup>24)</sup> Weizenberger en medewerkers, *Monatsh.* 46, 281–307, 471 (1925).

<sup>25)</sup> Pfeiffer, loc. cit.

<sup>26)</sup> Volgens Kaufmann's uitvoerige studies is deze volgorde niet geheel juist voor zoover het betreft de invloed der auxochromen op den physischen toestand der kern. Volgens hem is dan  $\text{OCH}_3$  iets sterker als OH. (*Die Auxochrome*, Stuttgart 1908). Deze opvatting wordt door Martinet gesteund (*Couleur et const. chimique*, Paris 1924).

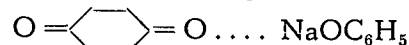
bleek het hem, dat deze ketonen, hoewel zij toch kleurreacties gaven met aminen en phenolen, dit deden volgens geheel andere regels dan boven is aangegeven. Immers bleek hier te gelden:

benzol = dimethylaniline < anilin < phenol.

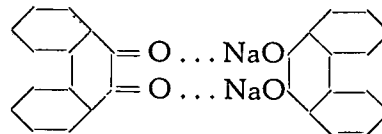
Met koolwaterstoffen, phenolaethers en dialkylanilinen zijn de kleurreacties zeer zwak, zoodat Pfeiffer geloofte hier wel degelijk te doen te hebben met ketonen, welke ook in chinhydronen met een (oxy- of amido-) waterstofatoom verbonden zijn. Deze chinonen sluiten zich dus aan bij de gemethyleerde chinonen en Pfeiffer betitelde deze groep met de naam van „hydrophyle” chinonen, in tegenstelling met de andere soort, de „carbophyle” chinonen.

In verband hiermede kan er nog op gewezen worden, dat ook met phenolaten duidelijke halochromieverschijnselen met chinonen mogelijk zijn.

Jacobson en Oenslager<sup>27)</sup> vonden in 1896 reeds de blauwe additieverbinding



Evenzoo bereidden Goldschmidt en Christmann<sup>28)</sup> in 1924 de volgende verbinding.



Dikwijls blijkt het phenolaat een chinhydron te kunnen vormen, waartoe het phenol zelf niet in staat is. Goldschmidt en Christmann vatten deze resultaten op als een argument voor de opvatting van Willstätter en Piccard (zie boven). Waar ook Pfeiffer het bestaan van chinhydronen met een Willstätter—Piccard'sche constitutie aanneemt, is bovenstaande formulering niet onwaarschijnlijk. Toch mag er hier wel op gewezen worden dat, waar de OMe groep een veel sterker auxochroom is dan de OH, het eveneens zeer goed in het kader der carbophyle chinonen zou passen.

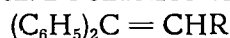
Bovenstaande opvattingen, dat het carboxylzuurwaterstofatoom of het imidstikstofatoom door zijn vrije affiniteitsresten (meer modern uitgedrukt: door electrostatische of electromagnetische momenten of „losgebonden” valentie-electronen) in staat is zich min of meer krachtig te binden aan electropositieve elementen of verstrooide krachtvelden, zooals deze bij dubbele bindingen optreden, hebben zich veel aanhangers verworven. Ofschoon het ontstaan van molecuulverbindingen natuurlijk niet beperkt is tot bovengenoemde gevallen, hetgeen bij de inleiding reeds vermeld is, is het toch wel opvallend, dat juist de dubbel gebonden O en N atomen zoo bij uitstek geschikt schijnen om door deze nevenvalentieverzadiging sterk selectieve absorptieverschijnselen in het zichtbare deel van het spectrum op te roepen. Eenerzijds is door hun onverzadigd karakter het verstrooide krachtveld tamelijk sterk, anderzijds zijn de groepen  $\text{C}=\text{O}$  en  $\text{C}=\text{NH}$  sterk polair en het zal geen toeval zijn, dat juist de electropositieve atomen en positieve ionen de uitverkorenen zijn. Des te merkwaardiger plaats neemt daarom de eenvoudige dubbele en driedubbele binding in. De

<sup>27)</sup> Jacobson, Oenslager, *J. Am. Chem. Soc.* 18, 14 (1896).

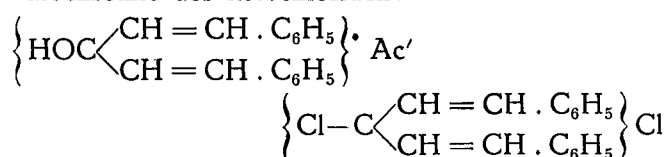
<sup>28)</sup> Goldschmidt, Christmann, *Ber.* 57, 711 (1924).

solvatochromie der dubbele binding is bestudeerd door Skraup en Freundlich<sup>29)</sup> en door Hess, Michiel en Weltzien<sup>30)</sup>.

De beide eerste onderzoekers merkten op dat sommige aethyleenkoolwaterstoffen in zwavelzuur-ijks zijn mengsels oplossen onder kleurverschijnselen. Dit kon natuurlijk teruggevoerd worden op daarbij optredende carbinolvorming. Bij nader onderzoek bleek het hun echter dat deze mogelijkheid uitgeschakeld kon worden en dat inderdaad deze koolwaterstoffen in staat waren met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekleurde adducten te vormen. De onderzochte stoffen waren o.a.



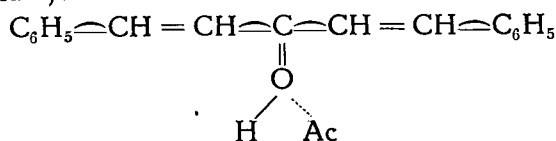
waarin R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ofschoon het hun niet gelukte deze complexen te isoleren, slaagden zij er toch in de empirische samenstelling vast te stellen. Zij bestudeerden de verandering der kleurintensiteit bij wijziging der concentratie en maten de afwijkingen van de wet van Beer. Deze afwijkingen, welke een maat zijn voor de dissociatie, gaven hun, in verband met de wet der massawerking de dissociatieconstante. Deze laatste moest voor verschillende concentratieverhoudingen gelijk zijn waaruit de samenstelling der adducten af te leiden was. Deze verhouding bleek in de meeste gevallen 1:1 te zijn. De dissociatieconstante verschafte hun tevens het middel om de mate van onverzadigdheid der dubbele binding te beoordeelen. Ofschoon de hiermee verkregen resultaten zeer interessant zijn zullen wij ze hier voorbijgaan. Slechts zij gememoreerd dat een samenhang tusschen kleurdiepte en dissociatieconstante niet waargenomen kon worden. Daar ook Hess en medewerkers tot een zelfde resultaat zijn gekomen, zou men geneigd zijn dit te beschouwen als zijnde in strijd met Pfeiffer's theorie. Bij nadere beschouwing blijkt dit echter volstrekt niet het geval te zijn. Indien een bepaalde aethyleenbinding C<sup>1</sup>=C<sup>2</sup> in staat is een sterk zuur of polyhalogenide te addeeren, zal deze additie aan het meest onverzadigde C-atoom plaatsvinden. Volgens Pfeiffer ontstaat dan de kleur doordat het andere C-atoom dan meer onverzadigd wordt. De absolute verzadigdheid van dit C-atoom hangt echter bovendien af van de andere groepen welke hieraan verbonden zijn en deze invloed vertroebelt het effect der nevenbinding. Echter is deze koolwaterstofsolvatochromie van belang voor een juiste beoordeeling van den aard der overige groepen molecuulverbindingen, welke gepaard gaan met een bathochroom effect. In overeenstemming met het halochromieverschijnsel der triphenylmethaan-derivaten waarbij de absorptie waarschijnlijk geweten zal moeten worden aan het optreden van een ionogene binding, is het ook mogelijk een dergelijke opvatting te huldigen ten aanzien van de keton- en ketoniminesolvatochromie. Zoals wij reeds vermeldden was Hantzsch vooral een voorstander van een dergelijke carboniumopvatting, in analogie met de halochromie der ketochloriden:



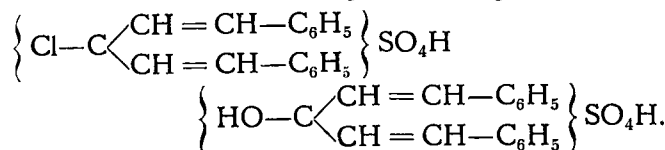
<sup>29)</sup> Skraup en Freundlich, Ann. 431, 243 (1923).

<sup>30)</sup> Hess, Michiel, Weltzien, Ann. 433, 247 (1923).

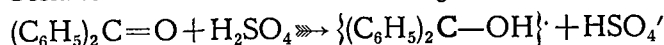
terwijl bijv. Kaufmann een oxoniumopvatting voorstond<sup>31)</sup>:



waarbij de zuurstof een ioniseerbare valentie verkreeg. Van deze theoriën is die van Hantzsch wel het beste door bewijsmateriaal gestaafd, maar omdat zoowel de „carbonium” als de „oxonium”-opvatting een homogene verklaring van alle optredende kleurverschijnselen bij moleculaire additieproducten onmogelijk maakt, zullen wij Hantzsch' bewijzen hier aan een critiek onderwerpen. Het betreft hier de publicatie van 1922, waarin hij in hoofdzaak 3 bewijzen aanvoert. Zijn eerste argument is de groote analogie in de spectra van het triphenylmethylcarbinol en dibenzalketochloride, beide in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eenerzijds en van verschillende onverzadigde ketonen in sterk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anderzijds. Deze analogie is echter niet bijzonder opvallend en niet grooter dan tusschen verscheidene gekleurde organische stoffen, waartusschen niet de minste constitutieve overeenkomst bestaat. Slechts in één geval is er een frappante overeenstemming, en wel merken we die op bij vergelijking van de curven van dibenzalaceton en dibenzalketochloride, beide in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Volgens Hantzsch zou dit duiden op een analoge constitutie:



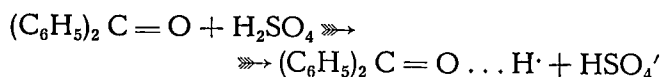
Maar juist hier is een zóo groote overeenstemming tusschen de beide curven niet mogelijk, omdat juist de vervanging van het Cl atoom door een zuurstofhoudende rest als OH of SO<sub>4</sub>H zoowel bij de anorganische complexen als bij voorbeelden in dezelfde groepen volgens Hantzsch een sterk negatief kleureffect moest veroorzaken. Het bewijs is dus voor de theorie zelf levensgevaarlijk geworden. Het verschil in relatieve kleurdiepte met het diphenylketon zal zeer waarschijnlijk gezocht moeten worden in de aethyleenbindingen, waarvan Skraup en Freundlich immers „halochrome” eigenschappen hadden aangetoond. Maar wanneer het dus waarschijnlijk is, dat deze aethyleenbindingen hun medewerking in het H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verleen, is tevens de oplossing gevonden van de afwijking in de vriespuntsdepressie in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, waaruit Hantzsch zijn tweede argument putte. Hij vond nl., dat geheel geioniseerde stoffen als NaHSO<sub>4</sub>, etc., en ook dimethylpyrron en diaethylaether in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> een vriespuntsdaling veroorzaakten, waaruit een mol. gewicht van ± 60% van het theoretische getal te berekenen was. Bij het benzophenon vond hij 54½%, een getal dat met het bovenstaande vrij goed overeenkomt en dat Hantzsch besluiten deed tot de formuleering:



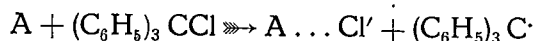
hetgeen in overeenstemming was met zijn carboniumtheorie. Wij kunnen deze depressie echter evengoed in analogie van Pfeiffer's formules aldus interpreteren:

<sup>31)</sup> Kaufmann, Die Valenzlehre, 1911, 472.

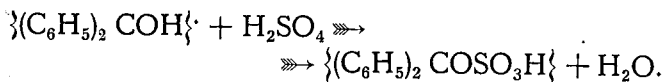




waarbij wij aannemen, dat onder invloed der nevenbinding het H atoom afdissocieert juist zooals dat bij de triphenylmethaanhalogeniden en ketodichloriden gebeurt onder invloed van ioniseerende oplosmiddelen:



Nu vond Hantzsch echter bij het dibenzalaceton uit de depressie slechts  $\pm 34\%$  der theoretische waarde van het mol. gewicht. Hij verklaart dit door de veronderstelling, dat de OH groep in het complex veresterd wordt door een 2<sup>e</sup> mol. zwavelzuur



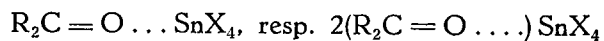
Het vrijgekomen H<sub>2</sub>O molecuul verlaagt het vriespunt opnieuw met 50% der aanvankelijke depressie (waarschijnlijk door de vorming van z.g. hydroniumsulfaat). Deze verklaring wordt nu geheel overbodig, wanneer we de medewerking der aethyleenbindingen als waarschijnlijk veronderstellen. Vanzelfsprekend is dan ook van die zijde ionisatie van zwavelzuurmoleculen te verwachten, waardoor de abnormale vriespuntsdepressie verklaard kan worden.

Het derde argument van Hantzsch, een „chemisch” bewijs, baseert hij op de opmerkelijke inactiviteit der kernen, zoowel als van de aethyleenbindingen in de halochrome oplossingen van het dibenzalaceton. Ditzelfde is ook waar te nemen in de gekleurde oplossingen van triphenylmethaan-derivaten. Deze inactiviteit wordt volgens Hantzsch veroorzaakt door de beschuttende werking van de complexvorming en wellicht van het kation. Wij zouden deze inertie op kunnen vatten als zijnde veroorzaakt door een algeheele verschuiving der elektrische lading door het anion heen ten gevolge van de zoutvorming bij de echte halochrome verbindingen in den zin van Madelung<sup>32)</sup>, doch een dergelijke verschuiving zou evengoed veroorzaakt kunnen worden door een eenvoudige dichte nadering van een H ion, zooals boven beschreven is, en wordt door de veronderstelling van een carboniumion niet begrijpelijker.

Ten slotte nog één opmerking over deze publicatie. Hantzsch wijst op het groote spectrografische verschil in het proces van de adductvorming van bijv. dibenzalaceton met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eenerzijds en met SnCl<sub>4</sub> anderzijds. Hij nam waar, dat door een matig sterk zuur reeds een specifieke absorptieband ontstaat, welke niet van plaats verandert, wanneer we een sterker of minder sterk zuur nemen. Slechts de persistentie van deze band varieert dan. Met een sterker zuur treedt een krachtiger band op en omgekeerd; dit is fraai te zien, wanneer we bijv. de gechlorideerde azijnzuren onderling en met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vergelijken.

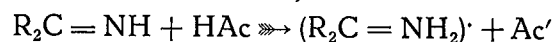
Volgens Hantzsch heeft nu een geheel ander verschijnsel plaats bij de mengsels van ketonen met SnCl<sub>4</sub>; hierbij verschuift de oorspronkelijke ketonband slechts naar het zichtbare deel van het spectrum en deze verschuiving heeft haar maximum eerst bereikt bij een aanzienlijke overmaat van het tinzout. Hantzsch vat dit verschillend gedrag weer op als

een argument voor zijn theorie. Met zuren heeft er in het molecuul van het keton een omlegging plaats en een geheel nieuwe absorptieband legt hiervan getuigenis af. Met metaalpolyhalogeniden heeft slechts een moleculaire additie plaats zonder ingrijpende veranderingen. Deze argumentatie is evenmin onaanvechtbaar. Immers, indien wij veronderstellen, dat de „halochrome” oplossingen der ketonen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ontstaan door aanlegging van een H-atoom of -ion, dan zal dit over het algemeen een veel aanzienlijker effect hebben op de C=O chromofoor en diens functie, dan wanneer een Sn-atoom dit doet, welks capaciteit enorm veel grooter is. Dat de maximale absorptiewijziging der ketonen eerst geschiedt bij een zeer groote overmaat (850 mol) van het tinzout, is zeer goed te verklaren door de relatief geringe neiging tot het vormen van adducten, omdat de Sn-atomen door 4 Cl atomen „bescht” worden. Dit is met het éénwaardige H atoom, resp. nulwaardige ion niet het geval. Bovendien is de z.g. verschuiving van de absorptieband bij de Sn-adducten in wezen toch niet anders dan het optreden van een nieuwe band, welke behoort bij de moleculaire verbinding



De absorptieband van dit adduct en die van het onveranderde keton liggen weliswaar dicht bijeen, doch kunnen nooit door eenvoudige verschuiving in elkander overgaan. Dit is zelfs zeer duidelijk te zien in het spectrogram, dat Hantzsch zelf gegeven heeft voor het dibenzalaceton. Zóó opgevat is het verschil in absorptiecurven van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- en SnX<sub>4</sub>-adduct slechts een verschil in plaats en nooit principieel.

Naast Hantzsch' carboniumopvatting der keton-solvatochromie staat, zooals boven reeds is gezegd, de oxoniumopvatting, waarvan Kaufmann een voorstander is. Deze is ook van toepassing op de keton-insolvatochromie, waarvoor een ammoniumconfiguratie zelfs zeer verleidelijk is:



Nöch de oxoniumtheorie, nöch de ammoniumtheorie zijn echter van toepassing op de SnX<sub>4</sub>-molecuulverbindingen en evenmin zijn zij in overeenstemming te brengen met de koolwaterstofsolvatochromie, zoodat de eenheid in al deze verschijnselen verloren zou gaan. Pfeiffer's theorie daarentegen omvat behalve de keton- en ketonimin- en de koolwaterstofsolvatochromie, ook de vorming der chinhydrone en van alle andere organische molecuulverbindingen, zoowel extra- als intramoleculair. Ook deze theorie zal echter, ondanks haar aanpassingsvermogen, plaats moeten maken voor meer gedefinieerde en scherper beeldende hypothesen. Nu het ons vergund schijnt te zijn, meer in bijzonderheden het wezen der valentie te kunnen doorgronden, zal zonder twijfel binnen niet al te langen tijd met vrucht gewerkt kunnen worden aan een theorie over het ontstaan der nevenbinding. Stark, Pfeiffer, Kaufmann e.a. werkten met in rust zijnde valentie-electronen; thans dringt de mogelijkheid zich aan ons op, dat deze electronen banen beschrijven en komen behalve electrostatische ook electromagnetische factoren in het geding. En in de plaats van het „gelockertes Valenzelectron” treedt nu het in een hooger quantenbaan gedrongen,

<sup>32)</sup> Madelung, J. prakt. Chem. III, 100 (1925).

gemakkelijk lichtenergie absorbeerend electron. De ontwikkeling der valentie-leer zal ook hier van groot belang blijken te zijn.

Ten slotte zij nog een lijstje gegeven van hier niet besproken literatuur over dit onderwerp <sup>33)</sup>.

#### Zusammenfassung.

Nachdem eine Übersicht über das Gebiet der Ketonsolvatochromie gegeben und der Unterschied zwischen der Adduktbildung der Ketone und Chitone und der Halochromie der Triphenylmethan-derivate und der Ketodichloride gezeigt worden war, wurde die Theorie von Hantzsch einer Kritik unterzogen.

### LABORATORIUMMEDEDELING.

#### *Een fractioneerkolom voor vacuumdistillatie.*

Bij het uitvoeren van een vacuumdistillatie van een mengsel van eenige stoffen, stelt men zich gewoonlijk tevreden met het afzonderlijk opvangen van een aantal fracties. Een systematisch verder distilleeren dezer fracties blijft meestal uit gebrek, of aan tijd, of aan materiaal, achterwege. Hoewel in het algemeen volledige scheiding van een mengsel door vacuumdistillatie minder bewerkelijk is dan door distillatie bij atmosferischen druk <sup>1)</sup>, spreekt het wel vanzelf dat, alleen indien de kookpunten van de componenten van het mengsel zéér ver uit elkaar liggen, met één enkele bewerking een effectieve scheiding bereikbaar is.

Evenals bij de distillatie onder atmosferischen druk wordt, óók bij de distillatie in het vacuum van een waterstraalluchtpomp, de scheiding volledige, indien men den damp door een opzet van zoodanigen bouw laat stroomen, dat er voldoende aanraking mogelijk is tusschen den opstijgenden damp en de terugstroomende vloeistof.

Slechts een enkele maal treft men aan, dat bij een vacuumdistillatie een opzet gebruikt is. Gewoonlijk is dit dan een met glaskralen gevulde opzet volgens Hempel, die aanzienlijke hoeveelheden vloeistof vasthoudt en daarbij tevens een aanmerkelijken weerstand aan den dampstroom biedt, zoodat

<sup>33)</sup> Vorländer, Hayakawa, Ber. 36, 3528 (1903); 37, 1644 (1904); Zincke en Mühlhausen, Ber. 36, 129 (1903); Hantzsch, Ber. 43, 336, 1651 (1910); Liebermann, Ann. 404, 272 (1914); Lifschitz, Lourié (Ber. 50, 897 (1917); Ley, Ber. 50, 243 (1917); Hantzsch, Ber. 52, 493 (1919); Lifschitz, Ber. 55, 1619 (1922); Stobbe en Dietzel, Ber. 55, 3567 (1922); Brand, Ber. 56, 2563 (1923); Dimroth, Bamberger, Ann. 438, 67 (1924); Madelung, Wilhelmi, Ber. 57, 234 (1924); Dilthey, Rauchhaupt, Ber. 57, 390 (1924); Dilthey, J. prakt. Chem. III, 147, 153, 340 (1925); Kehrman, Helv. Chim. Acta 8, 31 (1925); König, Z. angew. Chem. 38, 743, 868 (1925); Arndt en Pusch, Ber. 58, 1648 (1925); Dietzel, Ber. 58, 1314 (1925); Scheibe, Röseler, Backenköhler, Ber. 58, 586 (1925); Hieber, Wagner, Ann. 444, 249 (1925); Schönberg, Ber. 58, 1793 (1925); Piccard, Ber. 59, 1438 (1926); Fischer, J. prakt. Chem. III, 192 (1926); Dilthey, Ber. 59, 1856 (1926); Brode, J. Am. Chem. Soc. 48, 1987 (1926); Posner, Ber. 59, 1799 (1926); Stobbe en medew. Ber. 59, 265 (1926); Ley, Hünecke, Ber. 59, 510 (1926); Weitz, Fischer, Ber. 59, 432 (1926); Dilthey en Berres, J. prakt. Chem. [2] 112, 299 (1926); Buck en Heilbron, J. Chem. Soc. L. 123, 1395 (1922); Hertel, Ann. 451, 179 (1926); Skraup, Eisemann, Ann. 449, 1 (1926).

<sup>1)</sup> F. Krafft, Ber. 40, 4779 (1907).

er een drukverschil tusschen ontvanger en kookkolf moet optreden.

De meeste fractioneerkolommen kunnen niet voor vacuumdistillatie gebruikt worden, daar zij eenerzijds — in verhitten toestand althans — niet zonder gevaar voor springen geëvacueerd kunnen worden en zij anderzijds den ijlen damp een te groot koelend oppervlak bieden. Beide bezwaren zijn op eenvoudige wijze te ondervangen, door de geheele kolom te plaatsen in een nauwsluitenden cilindrischen glazen mantel, die door een zijdelings aangesmolten buisje in directe verbinding staat met de vacuumleiding. In en om de kolom heerscht nu steeds dezelfde druk, zoodat er voor springen geen gevaar meer bestaat. Tevens verliest de damp bij het passeeren van den opzet nu slechts weinig warmte, zoodat overmatige condensatie voorkomen wordt, waardoor het toestel ook bruikbaar is voor in vacuo hoogkokende vloeistoffen. Op deze wijze is de, in vele laboratoria aanwezige, fractioneerkolom volgens Vigreux, zeer geschikt voor vacuumdistillatie te gebruiken. Men bevestige den vacuummantel met behulp van met glycerine bevochtigde gummistoppen op den opzet <sup>2)</sup> en plaatse deze met een goedsluitende kurk op een rondkolf, die in een met asbestcarton afgedekt bad zoodanig wordt verhitt, dat de temperatuur van het bad nauwkeurig geregeld kan worden, teneinde de distillatie zoo langzaam mogelijk te doen verlopen. Een zeer lange, dunne glascapillair, naast den thermometer in den hals van den opzet geplaatst en tot op den bodem van de kolf reikende, voorkomt kookvertraging. Een dergelijke capillair is het best te verkrijgen door een capillaire glasstaaf uit te trekken.

Verder kiese men den afstand tusschen den bovrand van den opzet en den afvoerbuis voor den damp, zoo groot, dat de geheele schaal van den Anschütz-thermometer onder de dubbel-doorboorde gummistop zichtbaar is. Hierdoor is men zeker, de kooktemperatuur altijd te kunnen aflezen, zoo noodig na plaatselijk aanwaaien met een vlam. Tevens wordt op deze wijze aantasting van de gummistop en verontreiniging van het distillaat uit dien hoofde, voorkomen.

Voor zéér hoogkokende stoffen verdient het aanbeveling den diameter van den opzet overal even groot te kiezen, teneinde volledig terugvloeien van het condensaat in de kookkolf te verzekeren.

Met een dergelijken opzet is het mij gelukt na één of twee langzaam uitgevoerde distillaties uit mengsels van stoffen met gering verschil in kookpunt, een aanzienlijk percentage van ieder der componenten in zuiveren toestand af te scheiden.

Ter illustratie het volgende voorbeeld:

Bij de verwerking van een hoeveelheid Ucuhubavet <sup>3)</sup> op myristinezuur, uitgevoerd door verzeeping, vacuumdistillatie der vetzuren, verestering met methylalcohol en daarna vacuumdistillatie dezer esters, was als voorloop bij de laatste bewerking 106 gr. van een kleurloze vloeistof verkregen. Deze 106 gr. nu werden met behulp van een Vigreux met vacuummantel gedistilleerd, teneinde

<sup>2)</sup> De firma Kipp te Delft vervaardigt tegenwoordig volgens onze aanwijzingen een fractioneerkolom volgens Vigreux, voorzien van een aangesmolten vacuummantel.

<sup>3)</sup> Verg. Verkade and Coops, Rec. trav. chim. 46, 530 (1927).

daaruit het eventueel aanwezig Me-lauraat af te zonderen. De eerste oriënterende distillatie leverde:

fractie I	Kpt <sub>7</sub> : 90°--125°	8.5 gr.
„ II	Kpt <sub>7</sub> : 125°—145°	56.5 gr.
residu		41 gr.

Een 2<sup>de</sup> fractioneering gaf:

1 <sup>e</sup> fractie	Kpt <sub>7</sub> : 90°—130°	13 gr.
2 <sup>de</sup> „	Kpt <sub>7</sub> : 130°—132°	42 gr.
3 <sup>de</sup> „	Kpt <sub>7</sub> : 132°—155°	10.5 gr.
4 <sup>de</sup> „	Kpt <sub>7</sub> : 155°—157°	30.5 gr.
residu		10 gr.

De 2<sup>de</sup> fractie gaf bij verzeeping nagenoeg zuiver aurinezuur met een stolpunt + 42°<sup>o</sup>.6. Van een zoo ver mogelijk gezuiverd preparaat was het stolpunt 43°<sup>o</sup>.6.

De 4<sup>de</sup> fractie had een smeltpunt + 17°<sup>o</sup>.5. Zoo ver mogelijk gezuiverd me-myristaat smelt bij 18°<sup>o</sup>.5.<sup>4</sup>) Het door verzeeping verkregen ruwe myristinezuur stolde bij + 52°<sup>o</sup>.3, terwijl een zoo ver mogelijk gezuiverd zuur bij 53°<sup>o</sup>.6 stolde.

De 2<sup>de</sup> en 4<sup>de</sup> fractie bestonden dus uit resp. vrij zuiver me-lauraat en me-myristaat<sup>5</sup>).

Een derde fractioneering, die de reeds kleine tusschenfracties (3) nog kleiner had doen worden, had voor het onderzoek geen nut en bleef daarom achterwege.

Verscheidene toepassingen van den bovenbeschreven opzet zullen in latere publicaties elders ter sprake komen.

Rotterdam, Laboratorium der Ned. Handels-Hoogeschool. Aug. 1927.

J. COOPS Jr.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

622.3(058)

Jahrbuch der deutschen Braunkohlen-, Steinkohlen-, Kali- und Erzindustrie 1927; Halle, Wilhelm Knapp, 1927, 456 pg., 8°, geb. R.M. 16.

Dit boek is een adresboek, dat echter wegens de praktische indeeling en wegens de zeer gedetailleerde opgaven van alle bijzonderheden, betreffende elke mijn, firma, vereenigde groepen, syndikaten, etc., zeer zeker van waarde is voor iedereen, die speciale informaties noodig heeft over de betreffende onderdeelen der genoemde groepen, die nog aangevuld zijn met de salinen en petroleum- en asfaltindustriën. Ook de afdeling, die „Bezugsquellen“ aangeeft van talloze vooral mechanische hulpmiddelen voor de industrie, kan menigmaal te pas komen.

J. F. van Oss.

\* \*

545(022)

Quantitative Analysis; A Simple and New Method (also Char Test) by J. Barker Smith L. R. C. P., Imperial Press, Upper Wood, London S. E. 19; 16 blz.; 1 sh.

Een eigenaardig boekje van 16 blz. in klein formaat over de quantitative analyse; zelfs origineel en wel in die mate, dat Ref. liever geen oordeel over de brochure uitspreekt. De Schr. gebruikt 2 reagentia, hypochloriet en permanganaat, en meet met een thermometer de warmteontwikkeling, die verschillende oxydabele stoffen bij

<sup>4</sup>) Garner en Rushbrooke, J. Chem. Soc. 1927, 1352, geven als smpt. van het me-myristaat 18°<sup>o</sup>.35.

<sup>5</sup>) Voor verdere gegevens betreffende de zuiverheid dezer preparaten vergelijk: Verkade en Coops, loc. cit.

mengen er mee geven. Voor elke stof moet men natuurlijk eerst een grafiek maken, om later uit de gemeten waarden het gehalte te kunnen afleiden. Specifiek is een dergelijke methode zeker niet. De laatste 8 bladzijden van het werkje zijn aan de analyse van urine gewijd. Hierin wordt de door den Schr. zoo hoog aangeslagen „sugar-char test“ beschreven.

I. M. Kolthoff.

\* \*

631.13(022)

Die wissenschaftlichen Grundlagen der Bodensäurefrage und ihre Nutzanwendung in der praktischen Landwirtschaft von Dr. Max Trénel, Physiko-chemiker an der Geol. Landesanstalt Berlin; mit 17 Abb. und 1 Farbentafel; Berlin, Paul Parey, 1927, 88 blz., ing. 6.50 R.M.

In deze monographie heeft de Schr., die op het gebied der bodemreactie reeds belangrijke bijdragen heeft geleverd, een samenvatting gegeven van de beteekenis van den zuurgraad voor den groei van gewassen. In het eerste hoofdstuk wordt het begrip „reactie“ duidelijk besproken, zonder dat practische bijzonderheden worden genoemd. Waarschijnlijk verschijnt hierover naderhand een afzonderlijk deeltje. Zeer interessant is het tweede hoofdstuk: „Wie ist die Entstehung des sauren Bodens zu denken?“ Hierin wordt de voorstelling van Wiegner, Hissink, Page over de uitwisseling van waterstofionen uit den grond door kationen in de waterige oplossing gekritiseerd. Volgens Trénel is slechts het geadsorbeerde aluminium uitwisselbaar; dit veroorzaakt de zure reactie, wanneer men zure grond met electrolyten schudt. Ref. acht echter de proeven van Trénel niet een afdoende bewijs voor deze opvatting. Hoofdstuk III behandelt „Welches Prinzip wirkt im sauren Boden schädlich auf die Pflanze“?, hoofdstuk IV „Wie ist der Einfluss der Bodenreaktion von der Pflanze aus gesehen zu erklären“?, hoofdstuk V „Welche Folgerungen ergeben sich für die landwirtschaftliche Praxis“? De monographie is helder geschreven en voor ieder, die zich met landbouwkundige vraagstukken bezighoudt, van belang.

I. M. Kolthoff.

\* \*

664.1

Der gegenwärtige Stand der Anwendung von Aktivkohlen in der Zuckerindustrie; ein verlässlicher Führer durch ein neues Gebiet, von Ing. Dr. Oskar Wohryzek; Magdeburg, Alb. Rathke, 1927, 64 pag., 4 R.M.

Dit interessante werkje is verschenen als No. 5 van de serie „Tagesfragen aus der Zuckerindustrie“, waarin reeds een ander werkje over ontkleuringskolen het licht zag (No. 2, Zert en Nosek „Ueber Entfärbungskohlen im allgemeinen und über Carboraffin und Norit im besonderen“).

Geschreven door een bekend specialist op het gebied der suikerindustrie, tracht het een beknopt en helder overzicht te geven van het belangrijkste, wat omtrent de toepassing van ontkleuringskolen in de suikerindustrie objectief geschreven en medegedeeld is. Ik druk hier speciaal op het woord „objectief“, aangezien ik meen, dat op geen ander gebied als hier een zoo groot aantal mededeelingen zijn verschenen, welke deze kwaliteit geheel of grootendeels missen.

In korte trekken behandelt schrijver de geschiedenis der geactiveerde kolen, hunne bereiding, samenstelling en eigenschappen, het wezen van adsorptie en oppervlaktespanning, om dan te komen tot de toepassing ervan in de suikerindustrie, de practische methoden ter vergelijkende bepaling van het ontkleurend vermogen, de voor- en nadeelen, verbonden aan de beide toepassingswijzen (Einmaisch- en Schichtenverfahren) en de bespreking van de belangrijkste typen van adsorptiekolen, die in den handel worden aangetroffen.

Zooals te verwachten was, is aan het Ned. product

„Norit” ruimschoots de aandacht gewijd. Verder doet het genoegen, voortdurend den naam te ontmoeten van eenen landgenoot, den Heer Dr. P. Honig, thans Dir. van het Proefstation voor de Javasuikerindustrie te Pasoeroean, wiens dissertatie „Vergleichende Untersuchung von Adsorptionskolen” (Kolloidchem. Beihefte, 1926, 346 en 420) als „grundlegend” voor dit gebied wordt beschouwd.

Op p. 47 komt Ing. W., bij de bespreking van de toepassingswijzen en in verband met de filtratiesnelheden, tot de volgende conclusie: „Die Geschwindigkeit des Klärflusses (HL. p. M<sup>2</sup>/Stunde) hängt demnach mit dem Arbeitsverfahren, nicht mit der Kohlengattung zusammen”. De juistheid hiervan kan zeer betwijfeld worden, daar zeer vaak bij sappen van dezelfde concentratie en natuur en op dezelfde wijze behandeld, maar met verschillende koolsoorten, zeer groote verschillen in de filtratiesnelheid werden opgemerkt. De filtratiesnelheid is dus wel degelijk eene specifieke eigenschap van de koolsoort, die hoogstwaarschijnlijk verband houdt met de bereidingswijze. In dit opzicht staan de door stoom geactiveerde kolen (zooals Norit) vooraan.

Verder zou een hoofdstuk over de resultaten, verkregen met de regeneratie van ontkleuringskolen, het geheel gecompleteerd hebben.

H. C. Holtz.

\* \* \*

77(023)

Ludwig David, General a. D., Ratgeber im Photographieren. Leicht fassliches Lehrbuch für Liebhaberphotographen mit 102 Textbildern, 31 Bildertafeln und einer Belichtungstabelle als Beilage, 206. bis 215. neu bearbeitete Auflage, 645. Tausend; Halle (Saale), Wilhelm Knapp, 1927, 266 blz., R.M. 2.40.

Een aanbeveling heeft de „kleine David” (van denzelfden schrijver beleefde een grooter leerboek, „Photographisches Praktikum”, onlangs zijn vijfde uitgave) eigenlijk niet meer noodig. De hierboven aangegeven cijfers spreken voor zich zelf. Voegen we hierbij nog de mededeeling, dat er elk jaar een opnieuw bewerkte uitgave van verschijnt, waardoor men er van kan verzekerd zijn, dat het up to date blijft, dan behoeft men er niet aan te twifelen, dat dit fotografisch leerboek in zakformaat, om een geijkten term te bezigen, „in een bestaande behoefte voorziet”.

Wat bij het doorlezen voornamelijk treft, is de uitmend praktische wijze van het behandelen der stof, die overal tot uiting komt. Geen minutieuze uiteenzettingen b.v. van allerlei meer of minder gewichtige gebreken van de objectieven, waarmede de gemiddelde amateur — en zelfs de dito vakman — wel nooit iets te maken heeft, maar korte, zakelijke aanwijzingen, die noodig zijn voor de gewone fotografische werkzaamheden. Een werkelijke „raadgever”!

Bizonder overzichtelijk wordt verder het belangrijkste, doordien dit met duidelijke lijnen aan den rand der bladzijden is aangegeven. Een eveneens zeer praktische maatregel mag het genoemd worden, dat het boekje in twee afdeelingen gesplitst is, nl. een voor den beginner en een voor den meer gevorderde.

De foto's, die als aanhangsel zijn toegevoegd, doen op een duidelijke en leerzame wijze de fouten zien, die bij het belichten gemaakt kunnen worden; verder de uitwerking van het tele-objectief, de verandering van het perspectief door een verschil in brandpuntsafstand van de objectieven of door het innemen van een verschillend standpunt bij de opname; het effect van het versterken en verzwakken, enz. enz. Een reeks van etiketten voor flesschen, met de voorschriften voor het vervaardigen van den inhoud, zal menig verbruiker welkom zijn.

Ten slotte zij nog gewezen op den, vooral in dezen tijd, inderdaad uiterst geringen prijs, waardoor het wel

voor iedereen mogelijk wordt, zich dit boekje aan te schaffen.

Wij wenschen ook deze uitgave van David's „Ratgeber” evenveel succes toe, als zijn voorgangers zich nu reeds gedurende zoovele jaren hebben verworven.

L. Th. Reicher.

\* \* \*

667.20025(022)

Hilfsapparate für den Färber und Koloristen, von Henri Silbermann, Leipzig, Dr. Max. Jänecke, 1926, 173 pp., ingen. 8.50 M., geb. 9.65 M.

Ongetwijfeld is er aan de samenstelling van dit boek, waarin de patenten verzameld zijn, welke betrekking hebben op de ververij in uitgebreiden zin, groote zorg besteed.

Dat er slechts weinig van practisch nut in de talrijke patenten steekt, kan ook de schrijver niet helpen, maar het wettigt toch de vraag, of zijn arbeid niet beter besteed ware geweest aan een kritische beschouwing der patenten. Bovendien wordt het raadplegen der teekeningen, die voor een goed begrip van den tekst onontbeerlijk zijn, m.i. bemoeilijkt door het vereenigen in een aanhangsel.

Mag er dus voor de dagelijksche practijk niet veel van dit boek verwacht worden, theoretici kunnen er wellicht van genieten.

H. W. Scheffers.

#### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- J. Hesemann, Die devonischen Eisenerze des Mittelharzes; Halle, Knapp, 1927, 56 blz.  
 E. C. Persing—K. M. Persing, Work Book in General Science; Cleveland, Harter School Supply Co., 127 blz.  
 G. C. Mijers—E. J. Thomas—K. M. Persing, Work Book in Algebra; Cleveland, Harter School Supply Co., 175 blz.  
 G. N. Lewis—M. Randall, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen; Wien, Springer, 1927, 599 blz.  
 C. Hermann, Kalikalendar 1927; Halle, Knapp, 1927, 195 blz.  
 Lassar—Cohn—Rapp, Praxis der Harnanalyse; Leipzig, Voss, 1927, 7 Aufl., 66 blz.  
 T. P. Hilditch, The Industrial Chemistry of the Fats and Waxes; London, Baillière, Tindall & Cox, 1927, 461 blz.  
 L. Eberlein, Die neueren Milchindustrien; Dresden, Steinkopff, 1927, 118 blz.  
 G. Bugge, Industrie der Holzdestillationsprodukte; Dresden, Steinkopff, 1927, 206 blz.  
 J. Becquerel, L'art musical dans ses rapports avec la physique; Paris, Hermann, 1926, 41 blz.

#### VRAAG EN AANBOD.<sup>1)</sup>

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 gevraagd:

Chimie et Industrie, Dec. 1926 (16, No. 6).  
 Ind. Engin. Chem. 18, No. 12 (Dec. 1926).  
 Z. Elektrochem. 1926, No. 8.

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

<sup>1)</sup> Men gelleve bij het beantwoorden van aanvragen of aanbiedingen tevens de prijzen te noemen. Dit voorkomt onnodige correspondentie. De Redactie zendt, bijzondere gevallen uitgezonderd, de ingekomen brieven slechts door.