

HERDENKINGSNUMMER

VAN HET

CHEMISCH WEEKBLAD

No. 28.

12 Juli 1913.

10e Jrg.

INHOUD: Prof. Dr. Ernst Cohen, *Non vitae, sed scholae docemus.* — Prof. Dr. Svante Arrhenius, *Aus der Sturm- und Drangzeit der Lösungstheorien.* — Dr. W. A. van Dorp, *Eenige herinneringen aan R. W. Bunsen.* — Prof. Dr. A. F. Holleman, *Onderzoekingen over de directe invoering van substituenten in de benzolkern, gedurende de jaren 1910, 1911 en 1912.* — Prof. Dr. H. A. Lorentz, *Over het warmtetheorema van Nernst.* — Prof. Dr. J. D. van der Waals Sr., *Over de formule, die aangeeft, hoe de waarde van de grootheid b der toestandsvergelijking vermindert met verkleining van het volume.* — F. G. Waller, T., *Een vergeten uitvinder.* — *Personalia.*

NON VITAE, SED SCHOLAE DOCEMUS.

Rede, uitgesproken op den 12^{den} Juli 1913 ¹⁾

DOOR

ERNST COHEN.

Mijne Heeren en Dames, Leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging, en Gij allen, die ons met Uwe hooggewaardeerde tegenwoordigheid vereert,

„Nu gij uit alle deelen des lands hier zijt samengekomen ter bijwoning van de eerste vergadering onzer zoo juist tot stand gekomen Nederlandsche Chemische Vereeniging, zij het hem, dien gij met de leiding Uwer Vereeniging hebt belast, vergund, U een oogenblik bezig te houden met de behandeling van een aantal punten, die zeker Uw aller belangstelling waard zijn.

„Zum Werke, das wir ernst bereiten, geziemt sich wohl ein ernstes Wort!“

¹⁾ Ter gelegenheid der herdenking van het Tweede Lustrum der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Hoe is onze Vereeniging ontstaan? Welk zal haar arbeidsveld zijn? Welke perspektieven openen zich voor hare toekomst?"

Zoo luidden de woorden, met welke ik onze eerste Algemeene Vergadering op den 4^{den} Juli 1903 kort na de geboorte onzer Vereeniging mocht openen in de stad, die den ooeivaar in haar wapen voert.

Sedert dien liggen tien jaren achter ons; dat wij heden wederom zouden samenkomen om den geboortedag onzer Vereeniging in feestelijken vorm te herdenken, het is de uitgesproken wensch geweest van een groot aantal leden, een wensch, die — uwe talrijke opkomst levert daarvoor het sprekend bewijs — bij nog grooter aantal weerklink heeft gevonden.

Dat wij deze bijeenkomst mogen houden in de Aula der Amsterdamsche Universiteit, wij hebben het te danken aan de ons door H. H. Burgemeester en Wethouders der Hoofdstad welwillend verleende toestemming, aan die van den Rector Magnificus der Alma Mater, Hector Treub, die ons met zijne tegenwoordigheid heeft willen vereeren. Maar ook anderen zijn wij dank schuldig voor de ons heden betoonde belangstelling.

H. H. Burgemeester en Wethouders hebben, gelijk U reeds bekend is, een vaartuig te onzer beschikking gesteld om de havenwerken van het Noordsch Venetië te bezoeken, terwijl ons door de gastvrijheid van den heer Directeur der Munitiefabriek aan de Hembrug, den Luitenant-Kolonel J. H. A. Mijsberg, de gelegenheid wordt geschonken een blik te werpen op de geheimen der industrie in de onder zijne leiding staande werkplaatsen. Voeg hieraan toe, dat de Directie der Amstel-Brouwerij de beleefdheid heeft ons hedenmiddag in hare hallen te ontvangen, en ge hebt een programma van de wijze, waarop wij op dezen feestdag het nuttige met het aangename zullen kunnen vereenigen.

U heden een getrouwe schets geven van de faits et gestes onzer Vereeniging gedurende het tijdperk 1903—1913, het zoude niet anders kunnen zijn dan het weergeven van talrijke bladzijden uit ons Orgaan, het „Chemisch Weekblad", door onze redakteurs Drs. Jorissen en Reicher met zooveel beleid geredigeerd, nadat zij in samenwerking met Jan Rutten en Dr. Vandevelde te Gent hunne rol van geestelijke vaders der Nederlandsche Chemische Vereeniging met het U allen bekend succes hadden afgespeeld.

Inderdaad mogen wij van succes spreken, indien het aantal leden ons daarvan een beeld geeft. Mag het wonder heeten, dat

dit aantal, een grootheid, die met zoovele psychologische en sociale factoren in nauwen samenhang staat, zich als funktie van den leeftijd onzer Vereeniging niet door een eenvoudige formule laat weergeven? Daarom slechts enkele losse cijfers:

1903 113 Leden

1908 387 Leden

1913 ± 550 Leden

This speaks volumes!

Als tekortkoming zoudt gij het mij aanrekenen, en te recht, indien ik hier niet met een enkel woord gewaagde van het „Chemisch Jaarboekje”, dat door hechte „familiebanden”, zoo zoude ik ze willen noemen, met onze Vereeniging is verstrengeld.

Dat dit „Vademecum” van den Nederlandschen chemicus, hij behoore al dan niet tot onze leden, zijnen ouderen broeders van anderen landaard ten voorbeeld kan strekken, zal wel worden beaamd door ieder, die zich niet door misplaatst chauvinisme laat leiden. Wie er aan twijfelt, hij leze de aankondiging van den eersten jaargang in de Zeitschrift für physikalische Chemie van de hand van een in deze bij uitstek bevoegd beoordeelaar, die niet gewend is, zijne, vaak scherpe kritiek onder stoelen of banken te steken: „Diese niederländische Nachbildung des deutschen Chemiker-Kalenders zeichnet sich durch eine sehr moderne Bearbeitung aus. Die Tabellen sind gut gewählt und enthalten nicht die vielen zweck- und sinnlos gewordenen Ueberreste vergangener wissenschaftlicher Zeiten, welche in ähnlichen Werken so oft anzutreffen sind”.

Wie verder door veelvuldig gebruik het groote praktisch nut heeft leeren waardeeren der uitgebreide „Bibliographie”, welke het „Jaarboekje” ons brengt, zal met voldoening tot de overtuiging geraken, dat de Nederlandsche chemicus een werk tot zijne beschikking heeft, hetwelk de buitenlandsche vakgenoot hem met recht kan benijden.

Voeg ik hieraan toe, dat het ons beschoren is mannen als Svante Arrhenius, van Dorp, Franchimont, Hoogewerff, Lorentz, van der Waals Sr. en Waller onze Eereleden te mogen noemen, terwijl ook van 't Hoff, ons helaas, te vroeg ontvallen, tot hen heeft behoord, dan zult gij mij volmondig toegeven, dat wij met moed ons derde lustrum kunnen ingaan.

Mocht ik met het oog op het nieuwe tijdperk, dat wij heden aanvangen, eenen wensch uiten, dan zou ik de hoop uitspreken,

dat uit onze Nederlandsche chemische publikaties een aantal woorden verdwijnen, die maar al te zeer verraden, dat zij, die ze gebruiken, zich niet bewust zijn, dat de Nederlandsche taal uitnemende vormen daarvoor bezit. Wie b.v. het „Chemisch Weekblad” open slaat, vindt daar woorden als *toelaatbaar*, een mislukte vertaling van *zulässig*; „*aanname*”, waar bedoeld is onderstelling; „*opname*”, voor opneming; „*afname*” en „*toename*”, waar de schrijver heeft willen zeggen afneming en toeneming; „*geleidbaarheid*” in plaats van geleidingsvermogen; „*bergwerk*” in plaats van mijn; „*eerstens*” en „*tweedens*”, waar men in het Nederlandsch ten eerste en ten tweede behoort te gebruiken; „*hopelijk*” in stede van naar ik hoop; „*beïnvloeden*”, ter vervanging van heeft invloed op; „*belichting*”, waar verlichten behoorde te staan; „*draagwijdte*”, waarbij den schrijver waarschijnlijk het Duitsche woord *Tragweite* voor den geest heeft gezweefd en last not least: „*wanneer ik heden het woord grijp*”, waar de spreker blijkbaar het woord heeft willen nemen, om niet te blijven stilstaan bij combinaties als „*vanaf*”, „*vanuit*” en woorden als „*billijk*” en „*voorradig*”, waar de schrijver goedkoop en in voorraad heeft bedoeld.

Een overzicht van de ontwikkeling onzer Vereeniging zal ik U heden, gelijk gezegd, niet geven. Ik meen zulks gerustelijk te kunnen overlaten aan den Voorzitter, die in den jare 1928 den hamer zal zwaaien. Aan stof zal het hem ongetwijfeld niet ontbreken. Immers:

„Was in der Zeiten Bildersaal
Jemals ist trefflich gewesen,
Das wird immer einer einmal
Wieder auffrischen und lesen!”

Mij daarentegen zij het vergund U heden als feestgave eenige overwegingen aan te bieden (zij het dan ook slechts in schematischen vorm), die zich gedurende mijne aanstonds twintigjarige loopbaan als docent bij het Universitair Onderwijs in de Chemie hebben ontwikkeld.

Wilt gij een motto voor hetgeen ik tot U ga zeggen, dan zij het deze variant op Seneca's beroemden uitroep:

NON VITAE, SED SCHOLAE DOCEMUS.

Artikel 1 der Wet tot regeling van het Hooger Onderwijs (Hooger-Onderwijswet), zooals die bij Koninklijk Besluit van 6 Juni 1905, S. 181 is bekend gemaakt, luidt:

„Hooger Onderwijs omvat de vorming en voorbereiding tot zelfstandige beoefening der wetenschappen en tot het bekleeden van maatschappelijke betrekkingen, waarvoor eene wetenschappelijke opleiding vereischt wordt.”

Dit artikel is onveranderd overgenomen uit de Wet van den 28sten April 1876, S. 102.

In deze termen preciseerde de Nederlandsche Wetgever dus reeds veertig jaren geleden het standpunt van twee verschillende categorieën onzer studeerende spes patriae ten opzichte der wetenschap hunner keuze :

„Einem ist sie die hohe, die himmlische Göttin, dem andern
Eine tüchtige Kuh, die ihn mit Butter versorgt.”

Richten wij den blik meer in het bijzonder op den vorm. dien het onderwijs in de Chemie aan de Nederlandsche Universiteiten heeft aangenomen, dan rijst al aanstonds de vraag, in hoe-verre deze in overeenstemming is met de eischen der Wet, of, wat van meer beteekenis mag worden geacht, met die van het leven, m. a. w.: Is dat onderwijs op zoodanige wijze ingericht, dat zoowel hij, wien zijne wetenschap eene „hohe, himmlische Göttin” is, even veel van zijne gading vindt, als degeen, voor wien zij op zijn verderen levensweg als de „tüchtige Kuh” moet worden beschouwd?

Reeds sinds jaren heeft zich bij mij op grond mijner ervaringen in deze de overtuiging gevestigd, dat die vraag in ontkennenden zin behoort te worden beantwoord.

Het zal U wellicht verwonderen dit uit den mond van eenen beoefenaar der physische chemie te vernemen: het universitair onderwijs in de chemie in zijn huidigen vorm richt zich te zeer uitsluitend tot de eerste kategorie van studenten.

Het is diensgevolge voor de tweede te theoretisch en eischt van hen, die er toe behooren, d. i. van de overgrootte meerderheid onzer aanstaande chemici, een te langdurigen en te vermoeienden studietijd.

Aleer ik U de groote nadeelen ga schetsen, die een te lang verblijf in de collegezaal en in het Universiteits-laboratorium voor de meesten onzer studenten medebrengt, aleer ik U wil doen gevoelen, welke groote belangen, onze volkswelvaart betreffende, daarmede zijn gemoeid, zij het mij vergund enkele cijfers te noemen, die U in staat zullen stellen een meer objektieven blik te slaan

op den studiegang der ongeveer 150 doctoren in de chemie, die sedert 1877 aan Nederlandsche Universiteiten den doctorshoed hebben verworven.

Ten einde in deze het noodige materiaal te mijner beschikking te krijgen, heb ik mij per circulaire tot alle vakgenooten in Nederland en zijne koloniën gewend. Met dankbaarheid gedenk ik hier het feit, dat allen op één na mij de gevraagde inlichtingen welwillend hebben verstrekt.

Meent men intusschen, dat ieder der betrokken personen zelf wel het best in staat zoude zijn de gegevens, die zijn eigen persoon betreffen, nauwkeurig mee te deelen, men vergist zich te eenenmale! Bij vergelijking van meer dan eene opgaaf met de officieele bescheiden kwamen niet onbelangrijke afwijkingen voor den dag. Ook hier bleek wederom, dat de Franschman, die „den geleerde” definieerde als: „un homme qui sait ce que d'autres ne savent pas et qui ignore ce que tout le monde sait”, den spijker op den kop heeft getroffen.

Bij de bewerking der aldus verkregen gegevens ontstond het volgende overzicht:

- 1°. De voorbereiding tot het candidaatsexamen in de Chemie eischt gemiddeld 3.2 jaren;
- 2°. De voorbereiding tot het doctoraalexamen in de Chemie eischt van den candidaat gemiddeld 2.73 jaren;
- 3°. De bewerking der dissertatie eischt gemiddeld 1.82 jaren, zoodat de geheele studietijd voor den a.s. chemiae doctor hier te lande gemiddeld **7.75** jaren, zegge *zeven en drie kwart* jaren duurt.

Neemt men op grond der ervaring aan, dat de leerlingen onzer Hoogere Burgerscholen en Gymnasia hunne universitaire studie aanvangen, wanneer zij (gemiddeld) $18\frac{1}{3}$ jaar oud zijn, dan leert het boven gegeven overzicht, dat onze Nederlandsche chemiae doctores gemiddeld den leeftijd van $26\frac{1}{4}$ jaar hebben bereikt, wanneer zij hunne studies afsluiten.

De zooeven genoemde statistiek leerde mij verder, dat 60 procent van hen zich aan het onderwijs, 40 procent aan de chemie in meer technische richting (chemische bedrijven, proefstations, handels-laboratoria, keuringsdiensten e. d.) wijden.

Moeten nu allen, die de meerderheid vormen, zij dus, die het onderwijs als levenstaak hebben gekozen, onder de eerste categorie (wij zullen haar korthedshalve die der „himmlischen Göttin” noemen) worden gerangschikt?

Wie dat wilde doen, zoude den waren stand van zaken te eenenmale miskennen. Immers, ook het leeraarschap aan onze Hoogere Burgerscholen en Gymnasia is eene der vormen, waar- onder de „tüchtige Kuh“ den chemiae doctor „mit Butter versorgt“, en de groote meerderheid van hen, die dezen weg inslaan, behooren dus tot onze tweede groep te worden gerekend.

Vragen wij thans, wie ten slotte als priesters der „himmlischen Göttin“ behooren te worden beschouwd, dan zal wel ieder moeten toegeven, dat zij het zijn, wien het gegeven is zich van den aan- vang af na het eindigen hunner akademische studies aan de weten- schap (en het universitair onderwijs) te wijden, benevens zij, die voldoende energie bezitten om naast hunnen vaak zeer inspan- nenden werkkring als leeraar nog zelfstandigen, wetenschappe- lijken arbeid te verrichten.

Die groep, op welke de aanhef van artikel 1 onzer Hooger Onderwijswet betrekking heeft (Hooger onderwijs omvat de vor- ming en voorbereiding tot zelfstandige beoefening der weten- schappen) omvat dus slechts een zeer gering percent van allen, die aan Nederlandsche Universiteiten het doctoraat in de chemie zijn deelachtig geworden.

Nu mag wel als vaststaande worden beschouwd, dat het chemisch onderwijs aan onze hoogescholen in zijn tegenwoordigen vorm zich bijna uitsluitend tot deze weinigen richt :

Niet voor het leven, maar voor de school geven wij onderwijs!

Reeds hoor ik enkelen onder U uitroepen: „Een streng weten- schappelijke en theoretische opleiding is ook voor hem het meest verkieslijk, die zich later in meer technische richting zal gaan bewegen. Dat bewijst het feit, dat de chemische bedrijven in Duitschland zoo gaarne hunne jonge krachten aan de Univer- siteiten ontleenen, en wie twijfelt er heden aan, dat onze ooste- lijke naburen de hegemonie op dit gebied hebben verworven?“

Mijn wederwoord op dien uitroep zou kort kunnen zijn. Wie met het onderwijs aan de Deutsche Universiteiten nader bekend is, weet, dat daar te lande geheel andere eischen worden gesteld dan hier, dat den z.g. „bijvakken“ aldaar een meer ondergeschikte rol toekomt.

Op die bijvakken en de plaats, die zij in ons chemisch onder- wijs innemen, wilde ik thans Uwe bijzondere aandacht vestigen.

Ten gevolge der hooge vlucht, die de ontwikkeling der theo- retische chemie in Nederland sedert het einde der vorige eeuw

heeft genomen, is men er langzamerhand toe gekomen de woorden, welke men Bunsen eens in zijn mond heeft gelegd: „Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist gar nichts”, als volkomen juist te beschouwen; ja, het schijnt, of men zelfs verder zou willen gaan, en hun dezen vorm geven: „Ein Chemiker, der kein Physiker und Mathematiker ist, ist gar nichts!”

Vestigt men het oog uitsluitend op de algemeene of physische chemie, dan kan aan de juistheid dier uitspraken cum grano salis niet worden getwijfeld. Men begripe mij wel!

Bij de behandeling van bepaalde duistere problemen op het gebied der organische, technische, anorganische en physiologische chemie zoowel als op dat der mineralogische en analytische doet zij haren invloed steeds meer en meer gelden en voor hem, die tot de ontwikkeling dier wetenschappen wenscht bij te dragen, die „le pourquoi du pourquoi” wil weten, mag de physische chemie niet een boek met zeven zegelen blijven.

Hij zal dus tijdens zijne studiejaren den noodigen tijd moeten besteden aan die bijvakken, welke de grondslagen der theoretische chemie vormen, waaronder de wiskunde en de thermodynamica eene voorname plaats innemen.

Toch dient men niet over het hoofd te zien, dat tal van chemische vraagstukken nog niet in dien scherp omlijnden vorm kunnen worden geformuleerd, dat toepassing der methoden der algemeene chemie hun oplossing mogelijk maakt, m. a. w.: ook de chemicus, die minder mathematisch is aangelegd, kan — de bewijzen zijn er te over — menigen schat aan het licht brengen.

Buitendien echter vergete men niet, dat in talrijke bedrijven krachten worden gevraagd om den dagelijks wederkeerenden arbeid te verrichten, arbeid, die zonder twijfel niet kan worden gemist, maar voor welks uitvoering dieper gaande theoretische studies niet worden vereischt. Hoevelen onzer leerlingen vinden niet in die richting eenen werkkring, die hen alleszins bevredigt?

Ik heb getracht U den waren stand van zaken zoo getrouw mogelijk te schetsen en stel nu de vraag: in hoeverre houdt ons universitair onderwijs daarmede rekening?

Men herinnere zich thans het zooeven gegeven overzicht (bl. 576). Na een studietijd van gemiddeld 7.75 jaren treedt de Nederlandsche chemicus op gemiddeld $26\frac{1}{4}$ -jarigen leeftijd zijn werkkring binnen.

Dat hij na zoodanige voorgeschiedenis zijne frischheid heeft

verloren, vermoeid als hij is na de niet gemakkelijke examens, die hij heeft moeten afleggen, wien zal het bevreemden? Maar ernstiger bezwaren nog zijn het gevolg van den thans heerschenden toestand. Hem ontbreekt, dat leert de ervaring, met die frischheid, initiatief, initiatief om een eigen weg te zoeken, om paden in te slaan, niet door de groote menigte bewandeld. Talrijke gevallen zijn mij bekend geworden, waarin jonge doctoren niet waagden zich aan een nieuw bedrijf te wijden, alleen uit gemis aan die opgewektheid, aan die overtuiging van te zullen slagen, waarmede hij, die haar bezit, bergen kan verzetten. Het gevolg ligt voor de hand: men vervalt in sleur en kiest den veelbetreden weg, in de hoop den moeilijkheden, die het nieuwe biedt, te ontloopen.

Een ander, niet minder ernstig bezwaar, dat de zoo lange studietijd met zich brengt, is zeker wel, dat de jonge doctor op grond van dien langen tijd, aan zijne opleiding besteed, zekere eischen meent te kunnen stellen, waaraan vaak niet kan worden voldaan. Teleurgesteld vangt hij dan zijnen levensweg aan.

Wie voorbeelden als de hier geteekende van nabij heeft gezien, wie weet, welke belangrijke vraagstukken, (ik heb er boven reeds op gedoeld) onze volkswelvaart betreffend, hiermede samenhangen, (men denke slechts aan de ontwikkeling onzer chemische bedrijven) zoekt vanzelf naar middelen om die bezwaren uit den weg te ruimen, om het keurslijf, dat tegenwoordig onze a.s. chemici omsluit, te verruimen en voor hen een opleiding te scheppen, die zich beter aan de neigingen van het individu aanpast, dan zulks thans het geval is.

Het is U allen bekend, dat onze H. O. voor den a.s. candidaat in de chemie een examen eischt in de wiskunde (hoogere stelskunde, analytische meetkunde, beschrijvende meetkunde, differentiaalrekening), de sterrekunde, de natuurkunde, de chemie, de delfstofkunde, terwijl het doctoraalexamen de chemie, de natuurkunde en de kristallographie omvat.

Onze statistiek (blz. 576) leert ons, dat onze a.s. chemici gemiddeld 3.2 jaren ter voorbereiding voor het candidaatsexamen gebruiken. Een enkele opmerking omtrent dit cijfer. Daar de H. B. S. een zeer groot contingent tot de a.s. candidaten levert, is het cijfer 3.2 jaren te hoog, daar in dit cijfer voor velen de tijd is opgenomen, besteed aan de voorbereiding tot het, helaas, nog steeds geëischte suppletie-examen in Latijn en Grieksch (Art. 12 H. O.).

Ons overzicht doet verder zien, dat de gemiddelde studietijd

tusschen het candidaats- en doctoraalexamen 2,73 jaren bedraagt, terwijl gemiddeld 1.82 jaren aan de bewerking eener dissertatie worden besteed. Deze gemiddelden vallen hoog uit doordien velen tusschen hun candidaatsexamen en de promotie gedurende langer of korter tijd een assistentsplaats bekleeden. Dit is echter een zoo hoog noodige toegift op den studietijd, dat men haar eigenlijk zonder meer daaronder behoort te rekenen.

Allereerst een woord over de examens.

Dat zij in het algemeen, men denke daarbij aan het tentamen, op humane wijze worden afgenomen, daaraan twijfelt wel niemand. Desniettenstaande zouden menigen auditor, indien hij die examens bijwoonde, de woorden uit Kortrums *Jobsiade* voor den geest treden:

„Ueber diese Antwort des Kandidaten Jobses
Geschah ein allgemeines Schütteln des Kopfes,”

en wanneer de uitslag in het algemeen „bevredigend” wordt genoemd, dan is dit m. i. voor een niet gering gedeelte toe te schrijven aan het feit, dat de examinatoren zich met „de l'eau rouge” in plaats van wijn tevreden stellen.

Niet altijd wijdt de a.s. candidaat of doctorandus zich met voldoenden ernst aan zijne studie, maar zonder twijfel houden de gestelde eischen niet altijd rekening met den bizonderen aanleg van het individu. En toch weten wij allen uit ervaring, dat de een meer zin heeft voor het uitwerken van bepaalde vraagstukken in het laboratorium, de ander meer belang stelt in problemen van zuiver theoretischen aard.

Indien hiermede bij de opleiding, en dus ook bij de examens, meer rekening werd gehouden, dan thans het geval is, zoude dit niet slechts tot eene belangrijke verkorting van den studietijd kunnen leiden, maar zonder twijfel ook een gunstigen invloed uitoefenen op de ambitie van den student.

Zoo zoude ik mij kunnen voorstellen, dat bij het candidaats-examen in bepaalde gevallen de wiskunde en de astronomie geheel op den achtergrond werden geschoven, bij het doctoraal examen in diezelfde gevallen de theoretische physica, terwijl der experimenteele dan een belangrijker rol zou worden toegekend. Dat in gevallen, als de zooeven bedoelde, de theoretische chemie het lot harer physische zuster zou moeten deelen, spreekt wel van zelf. Ook behoef ik wel niet nader toe te lichten, dat voor hen, die meer mathematische neigingen hebben, de gelegenheid

moet blijven bestaan dieper door te dringen in die vakken, die hen bizonder aantrekken, maar op de boven geschetste wijze zouden de neigingen van een groot aantal, van de meerderheid onzer leerlingen, meer tot haar recht kunnen komen.

Eigenaardig is het, dat de H. O. bij den a.s. physicus tot op zekere hoogte zelf in een dergelijke scheiding heeft voorzien. Immers, onze physische studenten kunnen naar verkiezing een doctoraal examen α of β afleggen. De wet zegt hieromtrent: „Het examen α of β wordt afgelegd naar keuze van den candidaat, al naar mate deze zich meer op het wiskundige of op het experimenteele gedeelte zal hebben toegelegd. De, na het afleggen dezer tweeërlei doctorale examens en van de promotie uit te reiken doctorale diploma's zijn eensluidend.”

Men zoude de vraag kunnen stellen, of het dan niet beter ware voor hen, wier zin voor praktische problemen meer op den voorgrond treedt, het schrijven eener dissertatie niet verplichtend te stellen bij het verwerven van den doctoralen graad en op deze wijze den studietijd dezer katagorie te verkorten. Allereerst zij er dan op gewezen, dat de H. O. in haar tegenwoordigen vorm zulk's niet gedooft, maar zelfs indien zij dit deed, zoude m. i. met klem van woorden tegen een dergelijk programma moeten worden gewaarschuwd.

Te dezen aanzien zij het mij vergund aan mij zelf plagiaat te plegen en hier een passage te herhalen uit de rede, die ik enkele jaren geleden heb gehouden over „de Beteekenis eener akademische opleiding voor den a.s. docent bij het middelbaar en gymnasiaal onderwijs”, gevolg gevende aan eene uitnoodiging, die de „Algemeene Vereeniging van akademisch gevormde Leeraren” tot mij had gericht. Ik zeide toen ongeveer het volgende: De doctorandus, die een leeraarschap aanvaardt (heden zou ik willen zeggen: die een praktischen werkkring aanvaardt), is m. i. te beschouwen als iemand, die in zijn wetenschappelijke ontwikkeling is blijven staan. Bij hem zijn de nadeelen te wachten, die een plotseling afgebroken ontwikkelingsgang, in welken zin ook, onvermijdelijk na zich sleept. Hij heeft slechts een inleiding in het vak zijner studie ontvangen, hij heeft geleerd van welke methoden *anderen* zich hebben bediend om inzicht te verkrijgen in de problemen, die zich voordoen. Die methoden *zelf* te leeren toepassen, de voldoening te genieten, die een juiste toepassing met zich brengt, is hem niet gegeven.

Maar daarbij komt nog, dat de tijd, gedurende welken de doctorandus zich aan het bewerken van zijn proefschrift wijdt, zonder twijfel het meest leerrijke gedeelte van zijn studietijd vormt. Terwijl in de eerste jaren de examina, al worden zij van de zijde der examinatoren op de meest liberale en humane wijze opgevat, een zekeren dwang uitoefenen op de wijze van werken van den a.s. doctor, kan hij zich thans in volle vrijheid geheel wijden aan een onderwerp naar eigen keuze. Zijn initiatief, zijne werkkraft, zijn doorzettingsvermogen worden in hooge mate tot uiting geprikkeld; hij is vanzelf genoodzaakt zich in litteratuurstudie te bekwaamen, ten einde daarvan bij zijn eigen arbeid gebruik te kunnen maken en, last not least: is het in studie genomen onderwerp tot zekere afsluiting gekomen, dan moet hij de verkregen resultaten in leesbaren vorm tot een zooveel mogelijk harmonisch geheel vereenigen, een uitnemende oefening om zich op papier helder en scherp te leeren uitdrukken. Niet slechts het verstand, ook het karakter wordt door zulken arbeid ontwikkeld. Men denkt daarbij onwillekeurig aan Berzelius' uiting:

„Der erste und grösste Ruhm eines Forschers besteht in seiner Wahrhaftigkeit und Gewissenhaftigkeit: gegen diese gehalten, verschwinden alle wissenschaftlichen Verdienste.”

Van deze diep ingrijpende voordeelen blijft de doctorandus, die met het doctoraalexamen zijne studies afsluit, geheel verstocken: hij blijft staan aan de poort van den tempel der Wetenschap.

Krijgt bij een wijze van inrichting van het onderwijs, als de boven geschetste, de Universiteit niet meer het karakter eener Vakschool? zoo zou men kunnen vragen. M. i. geenszins! De Wet laat de docenten zoo geheel vrij in de keuze der onderwerpen, die zij met hunne leerlingen wenschen te behandelen, dat daarvoor niet de minste vrees behoeft te bestaan. „Maar”, zoo hoor ik reeds enkelen onder U zeggen. „wat zal er worden van de onderwerpen, die de a.s. doctor als dissertatie gaat bewerken? Zullen die niet van geheel technischen aard zijn, als het personen geldt, die tijdens hunne studie het oog op meer praktische vraagstukken hebben gevestigd?” Ook in dit opzicht kan men volkomen gerust zijn. Immers, reeds onder het thans heerschend régime zal ieder verstandig promotor bij het aanbevelen van een onderwerp, dat de a.s. doctor gaat bewerken, rekening houden met den aanleg, met de persoonlijke neigingen van den doctorandus. Doet hij dat niet,

hij loopt gevaar de bewerking van een onderwerp, dat hem na aan het hart lag, te zien mislukken.

Met opzet vermijd ik hieromtrent in bizonderheden te treden: Where there is a will, there is a way!

Met groote voldoening kan ik dan ook reeds thans meedeelen, dat de Fakulteit van Wis- en Natuurkunde aan de Rijks-Universiteit te Utrecht zich, na ampele bespreking, met de zooeven ontwikkelde denkbeelden heeft kunnen vereenigen. Zij heeft dan ook besloten den studiegang harer a.s. chemiae doctores in de toekomst zoodanig te leiden, dat na volbracht gymnasiaal eindexamen (resp. staatsexamen) het candidaatsexamen in de chemie na 2 jaren, het doctoraalexamen na 4 jaren kan worden afgelegd, waarbij steeds zooveel mogelijk met de bizondere neigingen der examinandi zal worden rekening gehouden.

Stelt men den tijd, aan het bewerken eener dissertatie besteed, op één à anderhalf jaar, dan zoude de geheele studie in 5 à 5½ jaar ten einde kunnen worden gebracht.

Onze jonge chemici zullen onder die omstandigheden op den leeftijd van gemiddeld 24 jaren hunne intrede in de maatschappij kunnen doen.*

Niet terneergedrukt door onnoodig zware examens, geheel opgeleid in den geest van hunnen natuurlijken aanleg, zullen zij opgewekt hunne levenstaak aanvaarden.

Zal dit het beeld worden, dat wij van onze jonge vakgenooten in de toekomst kunnen teekenen, dan is het noodzakelijk, dat allen, die hunne krachten ter beschikking stellen van de opleiding onzer chemici aan Nederlandsche Universiteiten, eendrachtig de handen ineenslaan, dat zij in de toekomst hunne gaven daaraan wijden onder de leuze:

ET VITAE, ET SCHOLAE DOCEMUS!

Ik heb gezegd.

AUS DER STURM- UND DRANGZEIT DER LÖSUNGSTHEORIEN

VON

SVANTE ARRHENIUS.

Wenn ich auf die Entwicklungsstufe der Naturwissenschaften in meiner Studentenzeit (1876—1883) zurückschaue und sie mit der jetzigen vergleiche, muss ich wohl sagen, dass die Fortschritte enorm sind. Die Schätze dieser Wissenschaften sind seit jener Zeit sicherlich mehr als verdoppelt worden. Obgleich wir in Prof. Cleve einen ganz „modernen“ Chemiker gewonnen hatten, hörte ich nie ein Wort vom Katheder über das Mendelejew'sche Schema, obgleich es ja mehr als ein Decennium alt war. Die Studenten munkelten etwas davon. Mit der Physik, die mein Hauptfach war, stand es gar schlecht. Die Verdienste, die A. J. Angström um die Entwicklung der Spektralanalyse gehabt hatte, wirkten in der Weise nach, dass die übrige Physik von dieser lebenskräftigen Disziplin fast gänzlich überwuchert wurde. Es gab, ausser den gewöhnlichen Übungen für das vorbereitende Examen, in Upsala keine Gelegenheit für praktische physikalische Arbeiten. Man sagte ganz offen, dass der Professor nicht wünschte, dass wissenschaftliche Physiker sich ausbildeten.

Es war also keine andere Möglichkeit da, wenn man sich in physikalischer Experimentierkunst ausbilden wollte, als die alte Universitätsstadt, die ausserdem meine Vaterstadt war, zu verlassen. Ich und mein Freund Mebius meldeten uns in der Nachbarstadt Stockholm, wo Edlund ein physikalisches Institut in der Akademie der Wissenschaften leitete. Der herzensgute, alte Professor nahm uns mit offenen Armen auf, obgleich er dazu keine Verpflichtung hatte. Vielleicht hat die Rivalität, die zwischen den physikalischen Instituten der Nachbarstädte herrschte, dazu beigetragen, dass seine Augen für den in Upsala herrschenden Notstand der praktischen Physik und besonders der aufblühenden Elektrizitätslehre,

sein Specialgebiet, offen waren, obgleich er uns nicht davon erzählte ¹⁾).

An einem schönen Septembermorgen 1881 nahm ich Abschied von meinen Studienfreunden in der Vaterstadt und war bald darauf in Stockholm. Edlund nahm im ersten und zweiten Semester mich, Mebius und einen Finländer, den jetzigen Professor Th. Homén, zur Hilfe bei seinen Untersuchungen über Gasentladungen. Im Frühling 1882 fing ich schon eine physikalisch-chemische Arbeit an und im Studienjahr 1882—1883 untersuchte ich die Leitfähigkeit der Elektrolyte. Ich fand dabei, dass die besser leitenden Säuren immer die schlechter leitenden aus ihren Salzen vertreiben, Angaben über die relative Stärke der Säuren in dieser Beziehung lagen in grosser Menge vor, gesammelt in den thermochemischen Arbeiten von Berthelot und Thomsen. Nach der Theorie von Guldberg und Waage sollte aber die relative Avidität zweier Säuren sich verhalten wie die Quadratwurzel aus den Reaktionsgeschwindigkeiten, die sie bewirken. Aus den Leitfähigkeitsversuchen hatte ich geschlossen, dass von den Molekülen einer in Wasser gelösten Säure (oder überhaupt eines Elektrolyten) nur ein Bruchteil den Strom leitet, welcher Bruchteil mit zunehmender Verdünnung der Einheit sich nähert. Nichts lag näher als anzunehmen, dass diese Moleküle welche leitend waren, auch chemisch wirksam sind, so dass die Leitfähigkeit einer Säure mit der von ihr bedingten Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist. Die sehr wenigen Daten über die Reaktionsgeschwindigkeit, die ich kannte, standen nicht in Widerspruch mit dieser Hypothese. Die eigentliche Prüfung der Hypothese geschah in der Weise, dass ich untersuchte ob die Avidität der Säuren nach Thomsens und Ostwalds Bestimmungen der Quadratwurzel aus ihrer Leitfähigkeit proportional ist. Dies stimmte ganz gut für die starken Säuren, die Essigsäure erwies sich aber als viel schwächer als nach der Berechnung. Die Unstimmigkeit wurde auf die erniedrigende Einwirkung der bei der Reaktion anwesenden starken Elektrolyte auf die Leitfähigkeit der Essigsäure zurückgeführt, was ja auch ganz richtig getroffen war.

¹⁾ Ich reiste also nicht nach Stockholm, „weil es kein Gas im Laboratorium zu Upsala gab“ (vgl. van 't Hoff's Vortrag in Utrecht am 3. April 1891). Es war Ueberfluss an Gas in Upsala, Edlund dagegen hatte in sein Institut in Stockholm kein Gas der Feuergefährlichkeit wegen einführen lassen. Sehr günstig waren die Arbeitsbedingungen da nicht. Nur an einem Glasgebläse gab es da Gas. Ich war auch nicht Privatdozent und hatte keine Arbeit in Upsala angefangen, gerade weil es keine Möglichkeit dazu gab.

Diese Resultate, die eine Vorstufe der elektrolytischen Dissoziations-theorie bilden, wurden in einer von der Stockholmer Akademie am 6. Juni 1883 zur Veröffentlichung angenommenen Inaugural-Dissertation niedergelegt, mit Hülfe derer ich den Doktor-Grad in Upsala im Mai 1884 erwerben wollte. Ich sprach Cleve darüber, dass ich eine neue Theorie aufgestellt habe für die chemische Einwirkung der Elektrolyte. „Das ist ja ausgezeichnet“, sagte er überlegen ironisch und zeigte mir, dass er es unter seiner Würde hielt auf solche lächerliche Spekulationen einzugehen. Um ihm in der Beurteilung behilflich zu sein, gab ich ihm frühzeitig einen Korrekturbogen, welchen er bei einer Durchreise durch Kopenhagen Thomsen zeigte. Dessen Urteil soll gelautet haben: „Die Abhandlung enthält nichts Neues.“ Edlunds warmes Interesse für mich half mir nicht, vielleicht eher das Gegenteil. Eines Tages erzählte mir ein Vetter, der einem Professor der Medicin nahestand, aus dieser Quelle, dass von den Professoren der philosophischen Fakultät beschlossen sei, dass, der Dissertations-Akt möge ausfallen, wie er wolle, mir eine Note zufallen würde, die mich von der akademischen Laufbahn ausschliessen würde. Es geschah auch so. Die Empörung unter den Akademikern, sowohl Professoren wie Studenten der kleinen Universitätsstadt war enorm, denn es konnte nicht bestritten werden, dass ich mich glänzend gegen die Angriffe der Opponenten verteidigt hatte.

So leicht wollte ich jedoch nicht die Hoffnung meiner Jugend aufgeben und von der Forscher-Arbeit abstehen. Ich sandte die Abhandlung an die vornehmsten Autoritäten ausserhalb Upsala, so an Clausius, an Lothar Meyer, an Ostwald und an van 't Hoff. Es war ganz merkwürdig. Diese berühmten Männer, mit denen keiner meiner Upsala-Lehrer sich entfernt messen konnte, gaben mir Antworten, als ob ich ein Kollege und nicht ein dummer Schuljunge gewesen wäre. Besonders freundlich war Ostwald. Er schrieb mir, dass er lange seine Augen auf den Zusammenhang zwischen der Elektrizitätslehre und der Chemie gerichtet gehabt habe. Er hatte sogar Instrumente sich kommen lassen, um die so auffallenden Regelmässigkeiten in den Kohlrausch'schen Leitfähigkeitsdaten näher zu untersuchen. Wegen vieler anderen Beschäftigungen waren die Instrumente unbenutzt stehen geblieben. Jetzt freue er sich, dass die Sache in meine Hände gelangt sei und überlasse mir die weitere Ausarbeitung. Er machte mich auch aufmerksam auf einige seiner neueren Messungen über Reaktionsge-

schwindigkeiten, die ihm vorzüglich mit meinen Ansichten zu übereinstimmen schienen ¹⁾).

Die Sache war doch zu interessant. Er hatte ja die Säurelösungen, welche er zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten benutzt hatte und die nötige Apparatur war auch da oder leicht zu ergänzen; in ein paar Tagen konnte alles durchgeprobt werden. So entstand im Sommer 1884 seine „Notiz über das elektrische Leitvermögen der Säuren“ ²⁾, in der er nachwies, dass innerhalb der (etwa 10 Prozent erreichenden) Messungsfehler eine vollkommene Proportionalität zwischen der Leitfähigkeit der von ihm untersuchten 34 Säuren und der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl bei der Inversion von Rohrzucker als auch bei der Katalyse von Methylazetat durch dieselben Säuren herrscht. Ostwald spricht am Ende des Aufsatzes die Hoffnung aus, bald auf die theoretischen Erwägungen zurückzukommen, welche seine Gedanken, schon vordem er meine Arbeit gekannt hatte, in diese Richtung gelenkt hatten.

Im August 1884 kam Ostwald nach Upsala, um mit mir über gemeinsame Interessen zu sprechen. Es war eine herrliche Zeit. Er brachte mir die genannte „Notiz“, welche uns beiden klar machte, dass ich den richtigen Weg betreten hatte. Er besuchte auch meine Professoren, den Physiker, der die sprichwörtliche schwedische Höflichkeit gegen Ausländer ganz vergass, als er Ostwald mit mir eintreten sah, und den Chemiker Cleve, der Ostwald freundlich entgegen kam und viele Ueberlegungen mit ihm hatte. Als ich einmal Ostwald in Cleve's Laboratorium abholen sollte, hörte ich Cleve sagen: „Ja aber das ist doch ein Unsinn mit Arrhenius anzunehmen, dass im gelösten Chlorkalium Chlor und Kalium von einander getrennt sind,“ ³⁾ „Aber bitte, Herr College“ erwiderte Ostwald und so wurde das Gespräch durch meinen Eintritt unterbrochen. Nach dem weltentfernten Upsala verirrten sich zu jener Zeit nicht so sehr viele fremde Gelehrte; Ostwald's Besuch machte in der kleinen Stadt ein grosses Aufsehen und auch in Stockholm, wo er seine Kollegen besuchte. Ostwald bot mir an in Riga Privatdozent zu werden, nachdem er gehört

¹⁾ Es waren also nicht die Messungen über die Reaktionsgeschwindigkeit von Ostwald, sondern die Messungen über die relative Stärke der Säuren von Berthelot und die Aviditätsmessungen von Thomsen und Ostwald, welche mich zum Schluss führten, dass die Leitfähigkeit mit der Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist (vgl. van 't Hoff's Vortrag 3. April 1891).

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie (2) 30, 93 (1884).

³⁾ Diese Äusserung kommt vor in Bihang 8, No, 14, 6 speziell in der Fussnote.

hatte, dass dies mir in Upsala verweigert wurde und ich folgte ihm nach der Naturforscherversammlung in Magdeburg, um nachher nach Riga zu gehen, als ich wegen einer schweren Krankheit meines Vaters nach Hause zurückgerufen wurde. Ich bewarb mich dann im Herbst um eine Privatdozentur für physikalische Chemie und gegen allen den Vorsichtsmassregeln, welche vorher genommen waren, wurde ich unter dem Druck der öffentlichen Meinung zum Privatdozent in Upsala ernannt. Ich ging jedoch zu meinem alten Gönner Edlund in Stockholm; ich merkte wohl, dass die näheren Kollegen sich ärgerten weil ich zu glauben und zu äussern wagte, dass in einer nahen Zukunft (ich sagte 10 Jahren) meine Ansichten in den Elementarbüchern der Chemie als grundlegend erwähnt werden würden, eine Voraussagung, die wörtlich zutraf. Ich arbeitete in Edlunds Institut über den Zusammenhang zwischen Fluidität und Leitfähigkeit. Ich erhielt in Dez. 1885 durch Edlunds mächtige Vermittlung das grösste Reisestipendium der Akademie der Wissenschaften, um meine physikalisch-chemischen Untersuchungen im Auslande fortzusetzen, trotzdem ich der unvergleichlich jüngste unter den zahlreichen Bewerbern war.

In der Zwischenzeit war die epochemachende Abhandlung von van 't Hoff: „Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué gazeux ou dissous“ in den Archives Néerlandaises erschienen. Die Ausarbeitung dieses grossen Meisterwerkes, das im Mai 1885 an die Redaktion der Archives abgesandt zu sein scheint, hatte vermutlich van 't Hoff verhindert, sich früher über meine Dissertation zu äussern. Eine Untersuchung von Pettersson, ebenso wie meine theoretischen Auslegungen veranlassten van 't Hoff, die schon in den Archives gedruckte Abhandlung, von welcher ich leider keine Kenntnis hatte, mit zwei Zusätzen zu erweitern und sie nach Stockholm zu senden. Er schrieb mir darüber am 4. Aug. 1885 einen sehr wichtigen Brief, der in Cohens „Jacobus Henricus van 't Hoff“ (1912) abgedruckt ist. Ein kleiner Auszug daraus möge dazu dienen, um seine Stellung zu beleuchten. „Voilà bien longtemps déjà que vous m'avez envoyé vos intéressants mémoires sur „la conductibilité galvanique“ et votre bienveillante note sur mes „Études de dynamique chimique“ J'ai voulu remettre ma réponse à votre obligeant envoi jusqu'à pouvoir soumettre à votre jugement mon opinion précise sur votre théorie et en général sur le rôle des grandeurs fondamentales en électricité dans l'équilibre chimique“.

„J'ai rédigé maintenant sur cette question une note que j'ai envoyée en manuscrit à M. O. Pettersson à Stockholm, par ce qu'elle s'attache à deux autres mémoires écrits que je lui envoyai en même temps, peut être les trois ensemble peuvent-ils paraître dans quelque journal suédois; je le désire vivement par ce que le contenu est en relation intime avec les travaux suédois de M. M. Guldberg et Waage, de M. Pettersson et de vous-même. Quoiqu'il en soit, la relation que vous défendez entre la vitesse des réactions et la conductibilité électrique me paraît du plus haut intérêt; et comme M. Reicher a déterminé dans mon laboratoire les vitesses de réaction avec une exactitude assez grande, je me propose, cet hiver, d'envisager du côté électrique les transformations étudiées. Seulement les points de ma théorie qui me guideront diffèrent sous certains rapports des vôtres”.

„Je ne puis pas admettre, comme vous le faites, que la conductibilité à elle seule, déciderait de l'état d'équilibre finalement atteint, c'était l'objection principale que je sentais après l'étude de vos mémoires. La résistance électrique me paraît une grandeur en chimie comme le frottement l'est en mécanique, dans le mouvement des liquides p. ex, qui ne décide pas à elle de l'état final qui sera atteint quoiqu'influant le temps nécessaire pour arriver à cet état. Cette objection m'a porté à chercher laquelle des grandeurs électriques décide dans l'équilibre qui sera atteint, et il me paraît que ce rôle revient à la force électromotrice que la transformation peut produire. Je vous soumetts les raisonnements suivants qui m'ont conduit à ce résultat.”

Dann kommen die wohlbekannten Erwägungen über die elektromotorische Kraft und ihre Abhängigkeit von der Konzentration die in der genannten Abhandlung ¹⁾ aber eigentümlicher Weise nicht in der Neuredaktion in der Zeitschr. f. physik. Chem. ²⁾ durchgeführt sind. Das Interessante ist danach dass, wie es scheint, auch die erste Redaktion in Arch. Néerl. von meiner Schrift beeinflusst wurde, was ja sehr wohl möglich erscheint, da diese im Mai 1884 erschien. Van 't Hoff kommt am Ende seines hochinteressanten Briefes auf die Frage nach der Rolle der Leitfähigkeit zurück.

„Revenant à la vitesse des transformations maintenant il me paraît que cette vitesse est réglée d'abord par la valeur de la force électromotrice correspondant à la concentration des deux systèmes

¹⁾ Arch. Néerl. 20, 239, (1885), sowie erweitert in K. Vetenskaps Akademiens Handlingar 21, No. 17 (1886). ²⁾ 1, 481 (1887).

présents, de manière à varier de signe et de devenir zéro avec elle. Or, c'est ici qu'entre le rôle de la conductibilité comme vous le défendez; la force électromotrice disponible au sein de la matière en transformation, ira se produire, probablement sous forme d'électricité d'abord, ensuite, sous celle de chaleur, accompagnée de la transformation qui lui donne naissance; la quantité transformée dans l'unité de temps, la vitesse en un mot, dépendra de l'intensité du courant produit au sein de la matière en transformation, de la grandeur $\frac{e}{r}$ par conséquent, ou r signifie la résistance galvanique. De ce point de vue il me paraît donc que votre opinion et la mienne peuvent aller ensemble."

„J'espère, monsieur, que vous verrez dans les réflexions, que je vous sou mets, l'expression du vif intérêt que vos travaux m'ont inspiré."

Durch diesen Brief wird eine Frage beantwortet, die durch die eigentümliche Auffassung zweier Norweger, Prof. Riiber in Trondhjem und Hr. Sollied, gestellt worden ist. Dieser schreibt nämlich in der norwegischen populären Zeitschrift „Naturen“ im Mai 1911 über van 't Hoff. Es heisst da, dass van 't Hoff um eine Autorität zu finden, die seine Gedanken aufzufassen vermöchte, das Manuskript, das später in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie gedruckt wurde, an Prof. Waage sandte. „Aber da er meinte, dass Norwegen in Schweden lag und dass Prof. Waage in Stockholm wohnte, sandte er seine Abhandlungen dahin, wo sie, wie gesagt, bei der schwedischen Akademie der Wissenschaften blieben.“ Als Dr. W. P. Jorissen ¹⁾ Hr. Sollied um nähere Auskunft bat — es war wohl nie vermutet worden, dass ein Ausländer diese für das norwegische Publikum in seiner Sprache geschriebenen Zeilen lesen würde — antwortete dieser, dass er seine Bemerkung einem Vortag von Prof. Riiber entlehnt hatte. Die sonderbare Beschuldigung für litteräre Unterschlagung der schwedischen Akademie der Wissenschaften wird vielleicht in norwegischen Schriften wieder auftauchen. Es kann ja nicht geläugnet werden, dass van 't Hoff glaubte, dass Waage ebenso wie Guldberg Schweden waren, was ihm ja wohl nicht leicht in Norwegen verziehen wird.

Das Manuskript kam richtig in Petterssons Hände, welcher

¹⁾ Vgl. Chem. Weekbl. 1912, 403. Dr. Jorissen hat die Aufmerksamkeit auf den Sollied'schen Nekrolog über van 't Hoff gelenkt. In der Zwischenzeit ist, so viel ich habe finden können, keine Berichtigung in „Naturen“ erschienen.

dasselbe an die Akademie in Stockholm auslieferte. In dieser Körperschaft fand sich aber Niemand, der mit ähnlichen Fragen vertraut war. Es wurde statutengemäs zwei Mitgliedern, nämlich dem Physiker Edlund und dem Meteorologen Rubenson, zur Beurteilung überwiesen. Sie waren anfangs in grosser Verlegenheit, denn sie vermuteten, dass die Abhandlung von irgend einer anderen Akademie refusiert worden wäre und selber verstanden sie so gut wie nichts davon. Glücklicherweise fragten sie mich und vermutlich auch Prof. Pettersson über die wissenschaftliche Stellung van 't Hoff's. Wir hatten davon die allerhöchste Meinung und bedeuteten den Herren Referenten, dass es eine ausserordentliche Ehre für die Akademie war, eine grössere Arbeit von van 't Hoff veröffentlichen zu dürfen. Auf alle Fälle beschloss die Akademie am 14. Oktober 1885 diese Schrift in ihren „Handlingar“ (Denkschriften) aufzunehmen, was eine offizielle Anerkennung war. (Die anderen Publikationen der Akademie, „Öfversigt“ und „Bihang“, wo die meisten eingesandten Schriften zum Druck kamen, galten als weniger ehrenvoll). Eine Ahnung davon hatten sie sicher nicht, dass der Hauptteil dieser Arbeit in fast wörtlich gleicher Abfassung schon in den Archives Néerlandaises gedruckt war.

Die Drucklegung geschah sehr langsam, die Arbeit erschien erst Ende 1886; ich erhielt einen Separatabdruck davon im März 1887, kurz vordem ich Würzburg verliess und hatte leider vorher keine Gelegenheit gehabt, von dem Inhalt Kenntnis zu nehmen, wie van 't Hoff in einem Vortrag vor der Naturforscherversammlung in Utrecht am 3. April 1891 angenommen hat.

Dieser Brief ist sehr beleuchtend für die Schwierigkeit, mit den damals herrschenden theoretischen Ansichten anzunehmen, dass das chemische Gleichgewicht von der Leitfähigkeit abhängt, was doch als Ausgangspunkt meiner theoretischen Ueberlegungen gedient hatte. Eine spätere Abhandlung von mir in der Zeitschrift für physikalische Chemie ¹⁾ behandelt das Gleichgewichtsproblem und zeigt den näheren Zusammenhang der beiden Grössen. Das Teilungsverhältnis einer Basis zwischen zwei Säuren (m. a. W. die relative Avidität zweier Säuren) erweist sich als sehr nahe dem Verhältnis zwischen den Dissoziationsgraden dieser Säuren in der betreffenden Verdünnung proportional und nicht der Quadratwurzel aus diesem Verhältnis oder aus dem damit proportionalen Verhältnis der

¹⁾ 5, 1 (1890).

Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Säuren in derselben Verdünnung, wie ein Satz von Guldberg und Waage verlangt. Die Abweichung beruht darauf, dass der Dissoziationsgrad der Säuren, und besonders derjenige der schwächeren, durch die anwesenden anderen Elektrolyte herabgesetzt wird. Da nun van 't Hoff aus meiner Abhandlung nicht herausgelesen hatte, dass die Elektrolyte dissoziiert sind — ich hatte diese Wendung ziemlich sorgfältig verdeckt, um den Angriffen von meinen Upsala-Gegnern gegen die Inaugural-Dissertation zu entgehen, was doch nicht hinderte, dass sie ihre Hauptbedenken in diesem mehr im Vorbeigehen ausgesprochenen Punkt fanden (vgl. s. 587) — konnte er diese Schwierigkeit nicht überwinden.

Es wurden aber auch andere Schwierigkeiten von freundlich gesinnter Seite hervorgehoben. Im Jahre 1884 hat Ostwald die theoretischen Erwägungen kurz erwähnt, zu welchen er durch den Parallelismus zwischen Leitungsvermögen und Reaktionsgeschwindigkeit geführt worden war ¹⁾. Er zitiert Hittorf ²⁾, welcher schon 1859 hervorgehoben hatte, dass unter den Elektrolyten gerade diejenigen Körper am besten leiten, deren Ionen, wie bei KCl, nach der damaligen Ansicht durch die stärksten Kräfte mit einander verbunden sind. Elektrolyte, die schlecht leiten, wie Quecksilbersalze, enthalten dagegen Ionen, die nur durch schwache Kräfte zusammengehalten sind. — Es möge hier im Vorbeigehen bemerkt werden, dass es auch viele Körper, wie z.B. Wasser giebt, die schlechte Leiter sind, obgleich die Ionen sehr fest an einander haften. — Bei der katalytischen Wirkung der Säuren sind es offenbar die Wasserstoffatome, welche wirksam sind. Die Einwirkung eines Wasserstoffatoms macht sich nur dann geltend, wenn es in Kontakt kommt mit den Molekülen des beeinflussten Körpers, wie Rohrzucker oder Methylazetat. Das Wasserstoffatom schwingt im Molekül und zwar mit um so kürzerer Schwingungszeit, je stärker die Kraft ist, welche es am anderen Teil des Moleküls befestigt. Nur bei seinem grössten Abstand davon kann es seine Wirkung ausüben, ein Zustand der um so häufiger eintritt, je kürzer seine Schwingungszeit ist. Folglich ist zu erwarten, dass gerade diejenigen Säuren am kräftigsten wirken, bei welchen das Wasserstoffatom durch die stärksten Kräfte im Molekül festgehalten wird. Dass diese Vorstellungsweise wohl schon damals schwer durchzuführen war, geht daraus hervor,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 30, 225 (1884).

²⁾ Wied. Ann. 4, 374 (1878).

dass Bromwasserstoff und noch mehr Jodwasserstoff, welche ja leicht zerfallen, ebenso stark wirken als Chlorwasserstoff und viel stärker als Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Die Schwierigkeit lag auch in diesem Fall darin, dass Ostwald eine feste Verbindung der Ionen annahm. Sicherlich könnte der von Ostwald eingeschlagene theoretische Weg nie zu einer einigermaßen befriedigenden Erklärung der Versuchsergebnisse geführt haben.

Diese Schwierigkeit sollte bald gehoben werden. Ich hatte meine ausserordentlich erfreulichen und lehrreichen Wanderjahre begonnen. Zuerst war ich bei Ostwald in Riga März—Juni 1886 und arbeitete da auf dem neuen Gebiet; von dort ging ich zu dem grossen Meister der Widerstandsbestimmungen Kohlrausch in Würzburg, wo ich das Wintersemester 1886—'87 hauptsächlich mit Leitfähigkeitsuntersuchungen in Gasen zubrachte. Da machte ich die Bekanntschaft mit dem jungen, intelligenten Physiker Nernst, der gerade seine Doktorarbeit schrieb. Mit ihm verkehrte ich viel mehr als mit den anderen Mitarbeitern im Kohlrauschschen Institut und ich führte ihn in die aufblühende physikalisch-chemische Wissenschaft ein. Auf sein Anraten ging ich mit ihm für das Sommersemester 1887 nach dem berühmten Meister der mathematischen Physik, Boltzmann in Graz, und war alltäglich mit Nernst zusammen. Da besuchte mich Ostwald und erzählte, dass er zum Herbst die Leitung des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig übernehmen würde. Er bat mich ihm einen guten Assistenten zu empfehlen und so habe ich Nernst als den tüchtigsten genannt. So kam es, dass Nernst damals die physikalische Forschungsbahn verliess um mit so grossem Erfolg das physikalisch-chemische Arbeitsfeld zu beackern.

Kurz bevor ich Würzburg verliess, erhielt ich die in der schwedischen Akademie der Wissenschaften gedruckte Abhandlung von van 't Hoff. Ich verschluckte sie mit einem Mal am selben Abend, nachdem ich die Tagesarbeit im Institut geschlossen hatte. Sogleich was es mir klar, dass man aus der Abweichung der Elektrolyte in wässriger Lösung vom van 't Hoff-Raoult'schen Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung den kräftigsten Beweis für ihren Zerfall in Ionen erhält. Jetzt hatte ich zwei verschiedene Wege um den Dissoziationsgrad zu berechnen, teils mit Hülfe der Gefrierpunktserniedrigung, teils auch aus der Leitfähigkeit. Sie gaben alle beide in der überaus vorwiegenden Anzahl von Fällen dasselbe Resultat, und ich konnte offen die Dissoziation der Elektrolyte aus-

sprechen. Man kann sich mein enormes Glück vorstellen. Die konservativen Herren in Upsala würden schon von mir hören. Eines schönen Frühlingmorgens, ein paar Tage später ging ich zu Emil Fischer um ihn zu einer Promenade abzuholen. Während des Spaziergangs habe ich ihm mein Herz eröffnet und von van 't Hoff's Entdeckung und der keimenden elektrolytischen Dissoziationstheorie erzählt. Er kannte mich so gut, dass er geduldig zugehört hat (vgl. seine Gedächtnissrede auf van 't Hoff S. 10). An einem der folgenden Tage schrieb ich über meine Berechnungen an Oliver Lodge, der als Sekretär einer von der British Association zugesetzten Kommission zur Aufklärung der Elektrolyse-Frage fleissig mit mir korrespondierte, wonach er meinen Brief in einem Rundschreiben an die Mitglieder druckte (in Mai 1887). Weiter schrieb ich darüber an Ostwald, der mir später erklärte, er habe nicht viel von meinem Brief verstanden, und an van 't Hoff. Dieser machte danach den entscheidenden Schritt; er stellte die Gültigkeit des Avogadroschen Gesetzes in der neuen in der Zeitschrift für physikalische Chemie ¹⁾ veröffentlichten Redaktion seiner Hauptarbeit gänzlich in den Vordergrund, während er in der früheren ²⁾ nur die Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes für Lösungen als das wichtigste betont hatte. Waren doch die meisten in wässriger Lösung untersuchten Körper Elektrolyte, d. h. scheinbare Ausnahmen vom Avogadroschen Gesetz, deren Erklärung durch die elektrolytische Dissoziationstheorie gegeben wurde. In Juni 1887 veröffentliche ich meine Ansichten in der Öfversigt der schwedischen Akademie der Wissenschaften, wozu ich in November desselben Jahres eine ergänzende Abhandlung „über additive Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen“ einlieferte. Etwa gleichzeitig gab ich Ostwald für die Zeitschrift für physikalische Chemie eine Zusammenfassung dieser beiden Aufsätze unter dem Titel: „Über die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe“.

Die Grundlagen der neueren Lösungstheorie waren da. Ostwald nahm ihre Ausführung mit Begeisterung als Arbeitsprogramm für das von ihm geleitete Institut auf und machte eine kräftige Propaganda für die neuen Ansichten in der von ihm redigierten neuen Zeitschrift.

Im Herbst 1887 war ich wiederum bei Edlund in Stockholm und arbeitete da über die Leitfähigkeit von mit electrischen Funken beleuchteter Luft.

¹⁾ 1, 481 (1887).

²⁾ Speziell in Arch. néerl. 20, 257, 267 und 268.

Im Frühjahr 1888 sollte ich mich wiederum auf Wanderung begeben. Dies mal ging mein Weg nach dem vorausbestimmten Reiseplan nach Amsterdam, wo van 't Hoff sein Laboratorium am Groene Burgwal hatte. Ich wollte da Gefrierpunktsuntersuchungen zur Stütze der Dissoziationstheorie unternehmen. Ich kann mir nicht versagen, eine recht charakteristische Anekdote von van 't Hoff in diesem Zusammenhang zu erzählen.

Der Tag für meine Ankunft war nicht ganz genau festgestellt. Van 't Hoff erwartete mich. Eines schönen Morgens bevor er in's Laboratorium ging — die Wohnung hatte er absichtlich ziemlich weit davon, an der Stadhouderskade 101, so viel ich erinnere, gemietet, damit er täglich einen ordentlichen Spaziergang hätte — meldete das Dienstmädchen einen eigentümlich sprechenden Herrn, der van 't Hoff nötig sprechen wollte. „Das ist natürlich Arrhenius“ sagte van 't Hoff, „bitten Sie ihn freundlichst hereinzutreten“. „Und so kam ein eigentümlich, etwas ärmlich gekleideter, Mann mit einer unendlich langen Papierrolle hinkend herein“, so erzählte mir van 't Hoff nachher die Geschichte. „Ich hatte mir Sie wirklich nicht so vorgestellt“, sagte er, „aber ich dachte, vielleicht sind die Kleider etwas schlecht und ungeputzt von der langen Reise, und die lange Papierrolle enthält Zeichnungen für die nächste Abhandlung. Ich bemerkte den divinatorischen Blick, der vor Begeisterung loderte und sagte dem Fremden, indem ich ihm den besten Stuhl zuschob: Bitte, nehmen Sie Platz, verehrtester Herr Kollege, und erzählen Sie mir Ihre Pläne. Der Fremde machte es sich bequem und fing an die Papierrolle abzuwickeln. Und so redete er in einer ganz sonderbaren Sprache, die ich nicht recht verstand; aber der Wortstrom schien kein Ende nehmen zu wollen. Es war ein Weltverbesserer, der eine kolossale Entdeckung gemacht hatte, womit er die Menschheit zu beglücken beabsichtigte. Er wollte aber erst mich für seine umwälzenden Pläne gewinnen. Wie ist Ihr verehrter Name, sagte ich ihm. Die Antwort kam: Meyer. Es war nun etwas schwer, die so freundschaftlich angefangene Unterredung kontinuierlich in eine andere Lage überzuführen, aber zuletzt sagte ich dem Manne: Entschuldigen Sie, ich habe grosse Eile, und so stürzte ich hinaus, dem Dienstmädchen bedeutend, dass sie zusehen müsste, dass der offenbar sehr unpraktische Mann alle seine Papiere, aber nichts anderes, in die grosse Rolle einsteckte. Am folgenden Morgen sah ich einen Mann, wie einen Wachtposten mit einer mächtigen Rolle in die Luft über die Schulter

hinausragend vor dem Laboratorium-Eingang stehend. Es war Herr Meyer. Ich schlich durch eine Hintertür hinein und wenn ich fortging, benutzte ich denselben Weg. Nach einer Woche sah ich ihn nicht mehr".

Auf der Reise nach Amsterdam besuchte ich Prof. Planck in Kiel. Er erzählte mir, dass er das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage auf die Änderung des Dissoziationsgrads von Salzen, aber vollkommen ohne Erfolg, versucht habe. Er vermutete, dass dies darauf beruhe, dass das Gleichgewicht sich nur allmählich einstellt, so dass der Endzustand vielleicht nicht erreicht war bei den Messungen, die er berechnete. Ich sagte ihm, dass wenn man einmal mit Widerstandsbestimmungen praktisch gearbeitet hat, man schon wüsste, dass die von ihm versuchte Erklärungsweise unbrauchbar sei. Ich forderte ihn auf, selbst diese einfachen Bestimmungen auszuführen. Er bedauerte, er habe nicht die Mittel dazu. Seine Überlegungen über diese Sache hat er später in Wiedemanns Annalen d. Physik ¹⁾ veröffentlicht, wobei er auf die einen Monat früher erschienene Notiz von Ostwald über denselben Gegenstand hinweist und seine Unabhängigkeit von derselben hervorhebt.

Als ich nach Amsterdam kam, sagte mir van 't Hoff an einem der ersten Tage: „Nun, wie steht es mit der Dissoziation. Ich habe viel darüber gerechnet, ob wohl die Salze bei Verdünnung dem Massenwirkungsgesetz folgen, aber es stimmt wirklich nicht". Ich antwortete ihm, dass wenn man diese Gesetzmässigkeit prüfen wolle, man die schwachen Säuren als Versuchsobjekt nehmen müsse. Bei diesen wechselt im beobachteten Gebiet der Dissoziationsgrad in Verhältnis 1 zu 20 oder mehr bei hoher Verdünnung, wogegen bei den Salzen auf diesem „idealen" Gebiet der Dissoziationsgrad vielleicht im Verhältnis 4 zu 5 sich ändert. Es ist ja klar, dass eventuelle störende Nebenumstände sich in diesem Fall viel mächtiger geltend machen, als in jenem. Darauf hin gab er mir die Messungen von Ostwald im Journal für praktische Chemie ²⁾ und eine Logarithmentafel, die er mir übrigens nachher zum Andenken verehrte, und sagte: „Bitte, wollen Sie selbst so freundlich sein die Rechnung auszuführen". Ich habe schnell einige schwache Säuren durchgerechnet und zeigte ihm das Resultat, was mir sehr ermunternd schien. Anstatt aber, wie Ostwald, auf diese Übereinstimmung hin

¹⁾ 34, 146 (1888).

²⁾ 139, 433 (1885).

zu erklären, dass „das Ergebnis mit aller Entschiedenheit zu Gunsten der Theorie spricht“, oder wie Planck in dem Umstand, dass eine zweite Annäherung eine erheblich bessere Annäherung zwischen Theorie und Erfahrung giebt, als die erste, die kräftigste Stütze für die Theorie zu sehen ¹⁾, schloss sich van 't Hoff eine kleine Weile in seinem Zimmer ein, beobachtete den Gang der Ziffern, fand die Übereinstimmung aber ungenügend und kam heraus mit dem Befehl an seinen Assistenten Dr. Reicher: „Bereiten Sie mir durch fractionierte Destillation so reine Essigsäure und Buttersäure wie möglich“. Dr. Reicher destillierte wieder und wieder und das ganze Laboratorium sowie er selbst rochen unangenehm kräftig nach Buttersäure. Er brachte van 't Hoff die Früchte seiner Kunst. Es half aber nicht; nach einer kleinen Weile hatte van 't Hoff das Präparat in seinem Zimmer geprüft, in einer Weise, von der Dr. Reicher keine Ahnung hatte. „Destillieren Sie weiter“ sagte van 't Hoff seinem verzweifelten Assistenten. Während dieser schwierigen Zeit kam eines Tages Ostwalds vorläufige Notiz ²⁾, van 't Hoff liess aber weiter destillieren. So endlich hörte das Verlangen nach weiterer Destillation auf; van 't Hoff schrieb die prächtige Abhandlung ³⁾ in welcher er wohl besser als Jemand vor oder nachher die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf schwache Säuren nachwies. Zur Belohnung für seinen treuen Dienst erhielt auch Reicher seinen Namen neben van 't Hoff, als Verfasser. Die Abhandlung endet mit den Worten: „Es ist wohl überflüssig, auf die treffliche Bestätigung hinzuweisen, welche hiermit das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz erfahren hat; kein einziger Fall von gewöhnlicher Dissoziation ist innerhalb so weiter Grenzen geprüft worden“. Kein Wort darüber, dass er unabhängig von Ostwald und Planck zu demselben Schluss gelangt ist.

Die Theorien der Lösungen schienen jetzt über allen Zweifel erhaben zu sein. Neue, teilweise unerwartete Schlüsse bestätigten ihre Anwendbarkeit fast mit jedem Tag. Vielen alten Herren ging das Aufblühen zu schnell, sie traten aus ihrer abwartenden Haltung heraus, wurden aber nachdrücklich zurückgewiesen, meistens von Ostwald, der dadurch die Abneigung gegen das Neue zum grossen Teil auf seine Person hinüberzog. Wir müssen auch hier der einflussreichen Hilfe der mathematischen Formulierung von Planck mit Dankbarkeit gedenken. Sie machte die neuen Ansichten den

¹⁾ l.c. S. 148.

²⁾ Zeitschr. f. physik Chem. 2, 36 (1888).

³⁾ Ibid. 2, 776 (1888).

Physikern mehr mundgerecht, und die Chemiker standen dagegen hilflos. Auch die führenden mathematischen Physiker in Österreich und Holland, Boltzmann und van der Waals, traten auf unsere Seite mit ihrer ganzen Autorität. Es waren wirklich schreckliche Zeiten für die Gegner, „das wilde Heer der Ionier“ (Horstmann's Ausdruck in einer Besprechung des unten erwähnten Aufsatzes von „dem treuen Eckehard“ L. Meyer) stürmte herum auf dem grossen Schlachtfeld der Chemie und Niemand vermochte ihnen Widerstand zu bieten. Das von van 't Hoff ausgesprochene Avogadro'sche Gesetz für verdünnte Lösungen wurde mit ziemlicher Gemütsruhe entgegengenommen, denn man hatte keine vorgefasste Ansicht über das Verhalten der Lösungen in dieser Hinsicht, aber die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, nach der die Moleküle der Salze, deren Teile durch die mächtigsten Kräfte nach alten Meinungen zusammen gehalten wurden, in ihre Ionen in wässriger Lösung zerlegt sind, sie müsste doch grundfalsch sein. Die überaus meisten Angriffe wurden also gegen diesen Punkt gerichtet. Ich musste die eine Entgegnung nach der anderen schreiben.

Da traf etwas ganz Unerwartetes ein. Der alte Führer auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, Lothar Meyer, gab seine wohlbekannten „Moderne Theorien der Chemie“ 1890 in neuer Auflage unter dem Titel „Grundzüge der theoretischen Chemie“ heraus. Er stellte sich dabei „ohne Rückhalt auf den Boden der Dissoziationstheorie von Arrhenius“, war aber um so mehr rückhaltend gegen van 't Hoff. Um dies letzte noch schärfer hervorzuheben, richtete Lothar Meyer gleichzeitig einen Angriff gegen van 't Hoff's Ansichten über den osmotischen Druck ¹⁾. Van 't Hoff antwortete darauf kurz, danach ganz ruhig und sachgemäss ²⁾. Lothar Meyer konnte sich aber nicht Ruhe geben, sondern schrieb einen „Warnungsruf“ gegen van 't Hoff in den Sitzungsberichten der K. preussischen Akademie ³⁾. Als van 't Hoff in ziemlich langer Zeit nicht auf diesen gewaltsamen Angriff antwortete, schrieb ich ihm, ich hätte so wie so jetzt ein paar andere Gegner vorzunehmen, ich könne dabei Lothar Meyer mit in den Kauf nehmen, wenn van 't Hoff nicht selbst gegen ihn auftreten möchte. Van 't Hoff antwortete, er sei selbst mit einer Erwiderung beschäftigt. Sie erschien in der Zeitschrift f. physik. Chem. ⁴⁾ und war eine bittere Satire. „Wenn mein Gegner dann schliesslich Baco sagen lässt

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 23 (1890).

³⁾ 48, 993 (1891).

²⁾ Ibid. 5, 174 (1890).

⁴⁾ 9, 577 (1892).

was von meinem Vorgehen zu denken sei: „Gestit enim mens exsilire ad magis generalia, ut acquiescat, et post parvam moram fastidit experientiam“, würde alles für mich gar grausam aussehen, falls ich nur Lateinisch verstünde, was leider nicht der Fall ist.“ Er giebt Lothar Meyer den Rat ein Perpetuum mobile mit Hülfe der von ihm beschriebenen halbdurchlässigen Membranen zu bauen womit er, eventuell für Laboratoriumszwecke, Wasser ohne Arbeitsaufwand aufpumpen könne.

Nach allen diesen Kämpfen, welche allen Widerstand niederschlugen, hätte man wohl erwarten können, dass wir alle, auch van 't Hoff, von der festen Zuverlässigkeit unsrer theoretischen Anschauungen überzeugt wären. Um so sonderbarer war sein Vortrag in der deutschen chemischen Gesellschaft ¹⁾, in welchem er über die Entwicklung seiner Ansichten über die Theorien der Lösungen sprach. Er schloss seinen Vortrag mit den Worten: „Ist damit nun die Theorie der elektrolytischen Dissoziation erwiesen? Wohl keineswegs. Sie hat jedoch auf dem Gebiet der Verseifung ganz unerwartet viel geleistet.“

Wir stehen hier vor einem schwerlöslichen Rätsel. Er selbst hat ja doch in demselben Vortrag gesagt, dass er anfangs die Übereinstimmung des Verhaltens von Zucker in Lösung mit dem Avogadroschen Gesetz für einen reinen Zufall hielt und man vergleiche damit die oben zitierte Äusserung in Zeitschrift f. physik. Chemie ²⁾. Und vier Jahre vorher hatte er ³⁾ die Theorie der elektrolytischen Dissoziation als eine Theorie bezeichnet, „die fast zur Tatsache ward.“

Natürlicherweise bin ich weit davon entfernt zu behaupten, dass alle Probleme betreffs Lösungen von den herrschenden Lösungstheorien endgültig aufgeklärt sind. Es genügt darauf hinzuweisen, dass viele von den Schwierigkeiten, welchen Planck in seiner zitierten Abhandlung vom Jahre 1888 begegnete, noch der Lösung harren. Der Streit über die grosse Nützlichkeit der modernen Lösungstheorien dürfte aber entschieden als im Vorteil dieser Theorien ausgefallen betrachtet werden. Eine solch kräftige Entwicklung in unmittelbarer Nähe miterlebt zu haben, ist wohl das grösste Glück, das Einem zu Teil werden kann.

Experimentalfältet, Juni 1913.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 6—19 (1894), Phil. Mag. (5) 37, 475 (1894).

²⁾ 1, 501 (1887).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 322 (1890).

EENIGE HERINNERINGEN AAN R. W. BUNSEN,

DOOR

W. A. VAN DORP.

In April van het jaar 1869 kwam ik ter voortzetting mijner studie te Heidelberg, voornamelijk met het doel om in het laboratorium bij Bunsen te werken, die daar in die dagen hoogleeraar in de Chemie was. Zijn laboratorium was altijd geheel vol; ik had hem daarom vooraf schriftelijk gevraagd, of ik op eene plaats kon rekenen. Voor mij ligt zijn antwoord van 2 Maart 1869, dat toestemmend luidde.

Het laboratorium, dat sedert door een ander vervangen is, bestond uit twee groote zalen met de noodige hulplokalen. Behalve Duitschers werkten er ook vele vreemdelingen, die uit alle beschaafde landen naar Heidelberg gekomen waren, aangetrokken door den grooten roep, die van Bunsen uitging. De inrichting van het laboratorium was goed; het was van alle hulpmiddelen voorzien, die men toen kende. Nieuw was, toen ik er kwam, het gebruik der waterluchtpomp bij het filtreeren. Slechts hij, die nog zonder haar heeft moeten werken, kan ten volle de waarde beseffen, die zij voor den laboratoriumarbeid heeft.

Bunsen was een groote, breedgeschouderde man, wiens min of meer weifelend optreden met zijne krachtige gestalte sterk contrasteerde. Zeer vriendelijk tegen de studenten en steeds voor hen toegankelijk, was hij bij hen zeer bemind. Verscheidene uren van den dag bracht hij in het laboratorium door, bereid om ieder te helpen, die zijne hulp noodig had. Hoe onhandig wij ook waren, zijn geduld was onuitputtelijk; hij toonde ons hoe wij moesten werken. Bunsen's voorlezing over anorganische chemie was zeer interessant. Hij sprak gemakkelijk en was een uitstekend experimentator, wiens proeven — en hij nam er vele — zelden mislukten. De voorlezingssistent had dan ook geene gemakkelijke taak om alles voor te bereiden. In mijn tijd was met die voorbereiding belast de onlangs als hoogleeraar te Buda-Pest overleden Bela von Lengyel, dien ik menigmaal beklagd heb om de zware eischen, die aan hem gesteld werden. Bij de colleges, die

Bunsen gaf, was de groote zaal in den regel geheel vol. Ik zeg in den regel, omdat ik mij ook voorlezingen herinner, die minder bezocht waren; maar die werden dan ook 's morgens om zes uur gehouden. Zijne gewone colleges gaf Bunsen des morgens, in den winter om acht en in den zomer om negen uur; toen hij echter bij het in gloed geraken van een iridium- en rhodiumhoudend mengsel zware brandwonden had gekregen, moest hij met zijne voordrachten gedurende eenigen tijd ophouden. Zoodra hij deze weder kon hervatten, werden, om den verloren tijd in te halen, behalve de gewone, op eenige dagen der week ook deze buitengewone colleges gegeven.

In het Heidelbergsche laboratorium werd slechts anorganisch gewerkt, wanneer men afziet van de gas-analytische methoden, die er onderwezen werden en volgens welke ook koolwaterstoffen onderzocht werden. Nadat de jonge student de kwalitatieve analyse doorgewerkt had, volgden voor hem quantitatieve bepalingen van allerlei aard en titraties. Ook werden eenige preparaten gemaakt. Daarbij leerde men al de handgrepen en de methoden van Bunsen kennen. Allen, die zoo als ik die leerschool doorliepen, hebben zonder twijfel dankbaar erkend, dat zij daarbij een schat van kennis hebben opgedaan, die hun later van veel nut is geweest, terwijl ook hun waarnemingsvermogen in hooge mate werd geoefend. Daarbij kwam nog het volgende. Zooveel mogelijk gebruikte Bunsen eenvoudige toestellen, liefst door hem zelf vervaardigd, en hij trachtte ook zijne leerlingen in die richting te leiden. Het voorzien van eudiometer en absorbtiebuis bij de gasanalyse van eene in millimeters verdeelde schaal en het kalibreren dier instrumenten, evenzoo de vervaardiging naar alle regelen der kunst van het in de Gasometrische Methoden (2^e ed.) op p. 33 genoemde „Proberöhrchen mit hölzerner Handhabe” heeft mij bij voorbeeld, onervaren als ik was, heel wat moeite gekost, maar ik heb er ook zeer veel bij geleerd. Wil men een ander voorbeeld van Bunsen's streven om zijn doel te bereiken met eenvoudige hulpmiddelen, zoo leze men in zijne verhandeling in de Annalen der Chemie und Pharmacie ¹⁾ na de wijze, waarop hij zijne leerlingen de platina-conussen liet vervaardigen, benodigd bij het filtereren onder lagen druk.

Curtius ²⁾ heeft in zijn levensbericht van Bunsen er op ge-

¹⁾ Bd. 148, 274 (1868).

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 61, 403.

wezen, dat deze geen belang meer stelde in zijne leerlingen, wanneer zij zelfstandiger werden. Een tiental jaren vóór Curtius heb ik dezelfde ervaring opgedaan. Mijn wensch was om, onder Bunsen's leiding, een chemisch onderzoek te beginnen en ik wendde mij tot hem met het verzoek mij een onderwerp op te geven. Hij wees mij toen op de blauwkleuring, die optreedt wanneer men waterstofhyperoxyd voegt bij eene oplossing van chroomzuur in water en raadde mij aan te trachten deze reactie op te helderen. Van dit onderzoek is door bijzondere omstandigheden nooit iets gekomen; Bunsen heeft er echter ook nooit meer over gesproken.

Herhaaldelijk is de vraag gesteld, waarom Bunsen in de latere jaren zijne leerlingen niet meer opleidde tot zelfstandig chemisch werken. Ostwald ¹⁾ is, in zijne „Gedenkrede” op Bunsen, van meening, dat de hoeveelheid „energie”, waarover deze te beschikken had, niet voldoende was om hem bij zijne andere werkzaamheden ook de leiding op zich te doen nemen der onderzoekingen zijner leerlingen. Nog duidelijker drukt Ostwald ²⁾ zich uit bij gelegenheid eener critiek op een door Kahlbaum uitgegeven werk. In die critiek zegt hij ten opzichte van het vraagstuk, dat ons thans bezig houdt: „Das vorliegende Problem ist in vorbildlicher Weise von dem kleinen Karl praecisirt worden, der auf den aufklaerenden Bescheid der Tante, dafs der Hahn keine Eier legt, die vorhandenen Moeglichkeiten durch die Frage erschöpfte: Will er nicht, oder kann er nicht? Nach meiner Meinung kann er nicht; dagegen ist mein Gegner anscheinend durch die schuldige Hochachtung veranlasst, die Annahme zu machen, dass er nicht will”.

Ik sluit mij op dit punt geheel bij Kahlbaum aan. Wie, als ik, Bunsen gekend heeft, terwijl hij, nog in de volheid zijner kracht, geene eigen leerlingen meer vormde, zal met Ostwald's oplossing van het probleem waarschijnlijk weinig tevreden zijn. Deze heeft, naar ik meen, Bunsen niet gekend; ware dit het geval geweest, dan zou hij wel niet geschreven hebben, gelijk hij deed.

Ik zal niet trachten voor de in mijne oogen minder juiste oplossing eene andere in de plaats te stellen. Om dat met goed gevolg te kunnen doen, zou ik over meer gegevens moeten be-

¹⁾ Gesammelte Abhandlungen von Robert Bunsen, herausgegeben von Ostwald und Bodenstein. I, Seite CXI.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 755.

schikken, dan ik bezit. De eenige, die hier wellicht opheldering zou kunnen geven, is Roscoe, die Bunsen intiem heeft gekend; voor zoover mij bekend, heeft eerstgenoemde zich echter over dit punt nooit uitgelaten.

Talrijk zijn de humoristische verhalen, die omtrent Bunsen in omloop zijn; in de levensbeschrijvingen, opgenomen in de verzamelde verhandelingen, en ook in het werkje „Bunseniana” ¹⁾ vindt men er vele vermeld. Ik wil die hier niet herhalen; alleen wil ik als bewijs zijner verstrooidheid mededeelen, dat hij eens op het college plotseling met spreken ophield en voor het raam ging staan mijmeren. Na korten tijd hervatte hij zijn betoog alsof er niets gebeurd ware. De toehoorders bleven gedurende die pauze doodstil zitten, wel een bewijs hoezeer zij hem achtten.

Ten slotte wil ik nog mededeelen, dat Bunsen in onze Nederlandsche literatuur geen volslagen vreemdeling was; hij begon eens een gesprek met mij over de „Hollandsche Natie” van Helmers, die hij geheel of gedeeltelijk gelezen had.

Klein Rubroeck bij Naarden, Juni 1913.

¹⁾ Heidelberg, Carl Winter's Universitaetsbuchhandlung, 1904.

ONDERZOEKINGEN OVER DE DIRECTE INVOERING VAN SUBSTITUENTEN IN DE BENZOLKERN, GEDURENDE DE JAREN 1910, 1911 EN 1912,

DOOR

A. F. HOLLEMAN.

Eenigen tijd geleden ontving ik van den redacteur van het „Chemisch Weekblad” de vereerende uitnoodiging om een overzicht te geven omtrent de in den titel genoemde onderzoekingen, die gedaan zijn sinds het verschijnen van mijn werk: „die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern”. Gaarne voldoe ik hieraan door onderstaande regelen. Het hier volgende overzicht maakt echter geen aanspraak op volledigheid, daar het dan veel te uitvoerig voor dit tijdschrift zoude zijn geworden.

Quantitatieve bepaling der isomeren in hun mengsel.

In een naschrift van genoemd boek kon nog de methode worden vermeld, die door van der Linden voor de thermische analyse van ternaire mengsels is uitgewerkt, alsmede de vereenvoudigde methode van Valeton. Beide methoden zijn in mijn laboratorium menigmaal toegepast. Van der Linden ¹⁾ heeft het principe der methode nog eens in het algemeen uiteengezet en haar uitgebreid voor quaternaire en hoogere mengsels; de practische toepassing wordt dan echter zeer moeielijk, doordien derde en hoogere stolpunten moeten worden waargenomen. Wibaut ²⁾ toonde de practische bruikbaarheid van Valeton's methode, die enkel met eerste stolpunten werkt, in een quaternair systeem aan, dat hij bij de nitratie van o-chloortoluol verkreeg. Eerst moet dan echter aan kunstmengsels de grenzen der toepasselijkheid der methode bestudeerd worden. Het waarnemen der stolpunten is, vooral voor

¹⁾ Journ. d. chim. phys. 10, 454 (1912).

²⁾ Dissertatie, Amsterdam, 1912.

hooger gelegene, vergemakkelijkt door een verwarmingstoestel, dat Hartogs ¹⁾, naar analogie van Thieles smeltpunttoestel, heeft aangegeven.

De methoden der thermische analyse kunnen enkel dan worden toegepast, wanneer het mengsel geene vreemde bestanddeelen bevat, bij nitraties b.v. geen ongenitreerd of hooger genitreerd product. Ten einde dit nauwkeurig te controleren, heb ik vroeger het spec. gew. van de mengsels met de apparaten van Eijkman bepaald. Het bleek, dat dit even goed gaat door de bepaling der refractie met behulp van het apparaat Zeiss-Abbe, daar de verschillen in refractie tusschen mono-, di- en trisubstitutieproducten groot genoeg zijn, om hoeveelheden van ca 1 % der eerste of der laatste in de tweede met scherp te ontdekken. Dit is in zooverre eene verbetering, dat de refractiebepalingen met veel minder stof en veel sneller zijn uit te voeren, dan bepalingen van het spec. gewicht.

*Invoering van een tweeden substituent in het
mono-gesubstitueerde benzol.*

Aan de invoering van een tweede halogeenatoom (Cl, Br) in de monohalogenbenzolen (Cl, Br) is door van der Linden ²⁾ eene uitvoerige studie gewijd. Hij gebruikte aluminium en ijzer als katalysatoren. Het eerste werkt heftiger dan het tweede en verandert reeds op zich zelf de gehalogeneerde benzolen, wat met het tweede niet het geval is. De verhouding, waarin de isomere dihalogenbenzolen ontstaan, is vrij sterk afhankelijk van de soort katalysator. Met zekerheid werd ook de vorming van m-dihalogenverbindingen geconstateerd, en wel door thermische analyse, door microchemisch onderzoek der dihalogenbenzolsulfazuren en eindelijk door hunne afzondering als chloriden en amiden dier zuren.

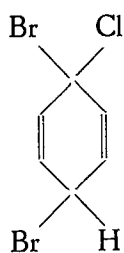
Van der Linden heeft aan zijn onderzoek belangrijke beschouwingen vastgeknoot over den aard der substitutie in de benzolkern en over de snelheid, die reeds aanwezige substituenten op de verdere substitutie veroorzaken. ³⁾ Böeseken en Holleman ⁴⁾ hebben de onderstelling geuit, dat aan de substitutie eene additie

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 705 (1911).

²⁾ Rec. trav. chim. 30, 307 (1910).

³⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 30 Dec. 1911, bl. 739.

⁴⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 24 Dec. 1909; zie ook Holleman, die direkte Einführung etc., bl. 475.



voorafgaat. Indien b.v. broom met chloorbenzol wordt samen-gebracht, gaat aan de vorming van p-chloorbroombenzol volgens hen die van een additieproduct vooraf, waaruit zich dan HBr afsplitst. Van der Linden maakte nu de opmerking, dat er uit dit additieproduct even zoo goed HCl zoude kunnen afgesplitst worden, waardoor dus, naast chloorbroombenzol, ook dibroombenzol zoude moeten ontstaan, dat echter in het reactieproduct niet is gevonden. Of dit echter zoo volkomen vaststaat, lijkt mij bij nadere beschouwing twijfelachtig. Van der Linden constateerde, bij de inwerking van chloor op broombenzol en van broom op chloorbenzol, dat het tweede stolpunt van zijne producten lager lag dan het eutecticum van para- en ortho-chloorbroombenzol en besluit daaruit, dat dit door een gehalte aan meta-verbinding wordt veroorzaakt. Feitelijk heeft hij ook met alle zekerheid m-dichloorbenzol uit het chloreeringsproduct van chloorbenzol in den vorm van sulfochloride en amide geïsoleerd, hoewel in zeer geringe hoeveelheid. De mogelijkheid is daardoor echter niet volkomen buitengesloten, waar hij gehalten aan „meta-verbinding” tot 13 % constateert, dat zich ook dibroom- resp. dichloorbenzol in ondergeschikte hoeveelheid heeft gevormd.

Ook moet overwogen worden, dat addieproducten $C_6H_6X_2$ nog slechts zeer weinig bestudeerd zijn en men daarom hun gedrag niet kent. ¹⁾ Van der Linden heeft getracht, zulke verbindingen te maken, door op benzol in groote overmaat, zonder katalysator, chloor of broom te laten inwerken. Hierbij ontstonden echter alleen hexahalogeën-additieproducten, wat ook wel te begrijpen is, daar de weinige verbindingen $C_6H_6X_2$ die men kent, een zeer krachtig additievermogen vertoonen. Wil men dus de hypothese van Böeseke en Holleman handhaven, dan moet worden aangenomen, dat het primair ontstaande additieproduct $C_6H_6X_2$ door den katalysator in C_6H_5X en HX wordt omgezet, vóór dat verdere additie van halogeën plaats heeft, eene veronderstelling, die op zich zelf niets onwaarschijns heeft.

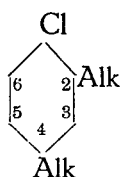
Van der Linden heeft t. a. p. verder aangetoond, dat de inwerking van broom op chloorbenzol veel langzamer geschiedt dan op benzol zelf. Ik kom later (bl. 618) op de beteekenis van dit feit terug.

Bij eene herhaling der quantitatieve *nitreëring van chloorbenzol*

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 30 Dec. 1911, bl. 746.

constateerde Mej. T. van der Goot dat het eutecticum van het nitratieproduct met dat van *p*- + *o*-nitrochloorbenzol samenvalt en er dus geene meta-verbinding ontstaat.

Daarentegen is door Sieger ¹⁾ onder Böesekens leiding met zekerheid aangetoond, dat uit *chloorbenzol*, *aethylbromide* en AlCl_3 (in betrekkelijk kleine hoeveelheid) of het aluminiumkwikoppel in hoofdzaak *m*-*chlooraethylbenzol* ontstaat. In beide gevallen ca 65 % meta-, 25 % ortho- en 10 % *p*-*chlooraethylbenzol*. Dit resultaat is daarom belangrijk, omdat het eene uitzondering op den regel van het behoud van het substitutietype is, die zegt, dat de plaats, waar een nieuwen substituent in reeds gesubstitueerd benzol intreedt, enkel afhangt van de aanwezige substituenten en niet van den aard van den nieuw intredenden. Alle attentie moet er dus op geconcentreerd worden om te bewijzen, dat dit *m*-*chlooraethylbenzol* inderdaad een primair reactieproduct is, daar *chloor* nieuwe substituenten naar *p*- en *o*-plaatsen brengt. Men kan n.l. de vorming der *m*-verbinding hier zeer goed op de volgende wijze verklaren. Bij de invoering van alkylgroepen in benzol volgens de reactie van Friedel en Crafts is wel bekend, dat er — ook bij overmaat van benzol — steeds hooger gealkyleerde producten ontstaan, maar dat deze door dezelfde reactie ook weer worden afgebroken. Stel nu, dat primair *p*- en *o*-*chloor*-*aethylbenzol* ontstaan en deze verder gealkyleerd



worden, dan kan uit beide *chloor*-*p*-*o*-*diaethylbenzol* en *s*-*Cl*-*triaethylbenzol* ontstaan. Bij invoering van een een derde (of vierde) alkylgroep zal deze, onder den invloed der twee (of drie) reeds aanwezige alkylgroepen, de plaatsen 3 of 5 moeten gaan innemen. Werkt nu het AlCl_3 afbrekend, dan is het wel het waarschijnlijkst, dat de alkylgroepen op 2 en 4 worden weggenomen, en blijft er dus *m*-*aethyl*-*chloorbenzol* over; want het *chloor*atoom wordt — zooals Sieger ook nog experimenteel bevestigde — niet door AlCl_3 aangegrepen. Ook geeft hexamethylbenzol bij verwarming met aluminiumchloride, naast hoogere producten, *m*-xylol. ¹⁾ Pseudocumol geeft onder dezelfde omstandigheden *m*-xylol, waaruit dus blijkt, dat inderdaad de op *o*- en *p*-plaats ten opzichte der beide andere (evenals Cl naar *p*-*o*-plaatsen richtende) methylgroepen staande CH_3 -groep wordt verwijderd.

¹⁾ Dissertatie, Delft, 1912.

²⁾ Jacobson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, (1885).

Sieger heeft nu in een uitvoerig betoog trachten aan te toonen, dat deze verklaring niet kan worden aanvaard en dus het chloorm-aethylbenzol werkelijk primair product is, hier dus eene uitzondering op bovengenoemde regel dient aangenomen te worden. Naar mij echter voorkomt, is hij hierin niet geheel geslaagd; zijne proefnemingen geven integendeel argumenten ter verdediging van bovenstaande verklaring. Vooreerst duurde de inwerking van AlCl_3 op het mengsel van chloorbenzol en aethylbromide ca 3 dagen en was er dus alle gelegenheid voor afbrekende werking; ook kon hij feitelijk uit een hooger geaethyleerd product door koken met AlCl_3 in eene oplossing in chloorbenzol mono-aethylchloorbenzol verkrijgen en wel in eene opbrengst van tusschen 30 en 40 %, terwijl bij de inwerking van AlCl_3 op chloorbenzol + aethylbromide ca 44 % mono-aethyl-chloorbenzol werd verkregen.

Terwijl het invoeren van alkylgroepen in benzol volgens de methode van Friedel en Crafts een zeer ingewikkeld proces is, verloopt de invoering van acylgroepen volgens haar zeer glad. Nu is het opvallend, dat bij die invoering in chloorbenzol uitsluitend p- en o-derivaten ontstaan, zooals door Bösesen ¹⁾ en ook door Montagne ²⁾ is aangetoond. Ook op het volgende wil ik nog de aandacht vestigen. Chloorbenzol wordt door AlCl_3 niet aangetast, broombenzol daarentegen wel; FeCl_3 tast geen van beide aan. Werkt nu chloor onder den invloed van AlCl_3 op monochloorbenzol in, dan ontstaat slechts 4—5 % m-dichloorbenzol; bij de inwerking van broom op broombenzol daarentegen 19—30 % m-derivaat. Het is evident, dat dit door secundaire werkingen wordt veroorzaakt. Want wordt in het laatste geval ijzer als katalysator gebruikt, dan ontstaat slechts ca 2 % m-dibroombenzol.

Bij de *nitreering van joodbenzol* werd destijds de samenstelling van het nitratieproduct anders gevonden, dan op grond van de samenstelling dier producten bij de andere halogeenbenzolen was te verwachten. Terwijl toch de hoeveelheid ortho-verbinding met de toename van het atoomgewicht van het halogeen stijgt, werd het ortho-gehalte van het genitreeerde joodbenzol lager gevonden, dan voor het genitreeerde broombenzol. Een hernieuwd onderzoek ³⁾, onlangs in mijn laboratorium door F. A. H. Lobry de Bruyn

¹⁾ Rec. trav. chim. 30, 128 (1911).

²⁾ Ibid 25, 388; 29, 152.

³⁾ Nog niet gepubliceerd.

en W. J. de Mooij uitgevoerd, bewees dat bij het vroegere onderzoek door de opwerking van het product verlies aan ortho-verbinding was ontstaan en in werkelijkheid het gehalte aan o-joodnitrobenzol in het nitratieproduct hooger is, dan dat van o-broomnitrobenzol in genitreerd broombenzol. Ook verdween door dit nieuwe onderzoek eene andere onregelmatigheid, n.l. dat vroeger het gehalte aan orthoverbinding bij nitratie bij -30° iets grooter was gevonden dan bij 0° , hetgeen in geen enkel ander geval geconstateerd was. Steeds nam het gehalte aan nevenproduct toe als de nitratietemperatuur hooger werd genomen.

De directe aanleiding om de nitratie van joodbenzol op nieuw te onderzoeken bood eene theoretische verhandeling van Scheffer ¹⁾, waarin hij afleidde dat de hoeveelheid van het product, dat in de minderheid ontstaat, bij temperatuursverhooging relatief moet toenemen. Hij komt verder tot het resultaat, dat de hoeveelheid der isomeren, die bij eene zekere temperatuur ontstaat, zeer bevredigend kan worden berekend uit de hoeveelheid bij eene andere temperatuur door middel eener vergelijking, waarin slechts ééne constante voorkomt, die de beteekenis heeft van het verschil in substitutie-energie tusschen de verschillende plaatsen van de benzolkern.

Daar de sulfogroep een nieuw intredenden substituent hoofdzakelijk naar de m-plaats brengt, was het belangrijk om te weten, hoe de substitutie onder den invloed van zwavel en SO_2 plaats heeft.

Bourgeois ²⁾ heeft dit onderzocht door de *bromeering van phenylmethylsulfide* $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$, van diphenylsulfide, van diphenyldisulfide en van methylphenylsulfon $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_3$ te bestudeeren. In deze laatste verbinding kon broom slechts worden ingevoerd met behulp van een katalysator, waarvoor ijzerchloride werd toegepast. In alle gevallen trad het broom op de p-plaats ten opzichte van zwavel. Dit resultaat is uit het volgende oogpunt interessant. De sulfogroep SO_3H is opgebouwd uit de groepen SO_2 en OH ; beide, direct aan de benzolkern gebonden, bewerken substitutie naar p- en p-o-plaatsen, terwijl hunne vereeniging eene complexe groep SO_2OH in het leven roept, die naar m-plaatsen richt.

De *sulfoneering van toluol* is door Caland ³⁾ uitvoerig bestu-

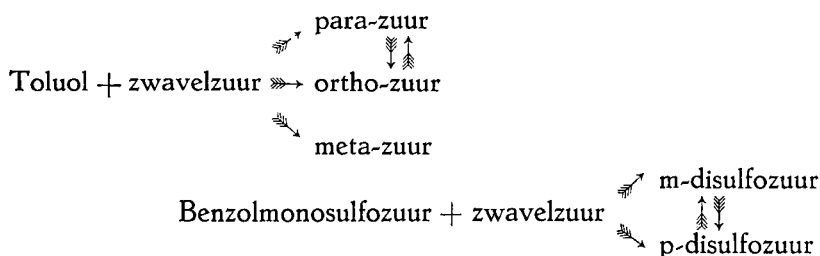
¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 21, 1143 (1913).

²⁾ Rec. trav. chim. 30, 407 (1911).

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 44, 2056 (1911).

deerd. Hierbij werd met zekerheid de vorming van eenige procenten m-sulfozuur naast de andere isomeren geconstateerd en daardoor een einde gemaakt aan de controverse, die hierover nog steeds bestond. De verhouding, waarin de isomere toluolsulfozuren gevormd worden, bleek zeer sterk van de temperatuur, en van de verhouding van toluol tot zwavelzuur, af te hangen, daarentegen weinig daarvan of zuur van 96 % of van 100 % werd gebezigd. Bij verhooging van temperatuur ontstaat meer p- en m-zuur ten koste van o-zuur. Deze verplaatsing van de verhouding der isomeren moet bij 100° grootendeels aan den reciproken overgang ortho $\rightleftharpoons$ para worden toegeschreven. Bij 35° sulfoneerende echter niet, want bij deze temperatuur gaan deze isomeren, in zwavelzuur opgelost, zoo goed als niet in elkander over. Daar echter bij 35° de hoeveelheid der bijproducten (o- + m-zuur) ruim 10 % lager is dan bij 0° sulfoneerende, is hier eene afwijking van Scheffers theoretische gezichtspunten te constateeren.

Het mechanisme der sulfoneering van toluol vertoont veel analogie met dat van benzolsulfozuur, zooals uit onderstaande schema blijkt:



De *nitratie van benzyl-, benzal- en benzotrichloride*, ¹⁾ in vergelijking met die van toluol werd ondernomen om te onderzoeken of de substitutie van waterstof der CH₃-groep door het ook naar p-o-plaatsen richtende chloor complexen zoude opleveren, die eveneens naar p-o-plaatsen richten. Wij zagen boven reeds uit het onderzoek van Bourgeois, dat niet steeds een complexe groep naar dezelfde plaatsen richt als zijne componenten. Het is evenmin hier het geval. Ten einde eene ontleding der genoemde chloriden door het water tegen te gaan, dat bij de nitratie ontstaat (eene omstandigheid, waardoor vroegere onderzoekers geene gladde nitratie dezer verbindingen konden verkrijgen) werd ge-

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. van 28 Juni 1913.

nitreerd bij aanwezigheid van azijnzuuranhydride. Dit moest toen ook voor toluol geschieden, ten einde vergelijkbare resultaten te verkrijgen. Het bleek, dat dit weinig invloed op de verhouding der isomeren had. Terwijl nu het nitratieproduct van benzylchloride geheel hetzelfde type vertoont als dat van toluol, n.l. overheerschende aanwezigheid van o- en p-product met geringe hoeveelheden m-verbinding, was dit bij benzalchloride reeds geheel anders, daar zijn nitratieproduct aanzienlijke hoeveelheden m-verbinding bevatte en nog meer was dat het geval in het nitratieproduct van benzotrichloride. Von Braun ¹⁾ toonde aan, dat de homologen van benzylchloride $C_6H_5 \cdot (CH_2)_nCl$ bij hunne nitratie uitsluitend p-verbindingen geven. Daarentegen geeft de nitratie van phenylnitromethaan ²⁾ weder in hoofdzaak een m-nitroproduct. De bovengenoemde feiten toonen dus aan, dat het richtend vermogen eener samengestelde groep in geen eenvoudig verband met dat zijner componenten staat, hoewel een meer verwijderd verband toch in sommige gevallen wel kan worden aangenomen.

Aan de *chloreering van benzoëzuur* heeft Bornwater ³⁾ een onderzoek gewijd, omdat uit de literatuur over deze reactie blijkt, dat haar resultaat zeer afhankelijk is van de chloreeringsmethode. Hij volgde eene methode, die tot nu toe nog niet was aangewend, n.l. door benzoëzuur (10 gr.) met watervrij ijzerchloride (2—3 gr.) en een kleine overmaat vloeibaar chloor (berekend voor de invoering van 1 Cl-atoom) in te smelten en de reactie bij gewone temperatuur te laten verlopen. Nadat eerst alles in oplossing was gegaan, werd na enkele dagen (in het donker) de inhoud der buis geheel vast en deed zich na opening als een geheel droog krystallijn poeder voor, zonder eenige harsvorming. Verreweg het hoofdproduct was m-chloorbenzoëzuur; maar na lang voortgezette gefractioneerde krystallisatie van het reactieproduct konden met zekerheid ook de dichloorbenzoëzuren 2, 5 en 3, 4 worden aangetoond. De chloreering van benzoylchloride, ook met vloeibaar chloor, maar zonder katalysator, gaf additieproducten.

De *sulfoneering van benzoëzuur*, door Maarse ⁴⁾ bestudeerd, gaf in hoofdzaak twee resultaten; vooreerst, dat hierbij geen o-benzoësulfozuur ontstaat (tenzij kwikzilver als katalysator wordt

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 2506 (1912).

²⁾ Rec. trav. chim. **14**, 123 (1895).

³⁾ Rec. trav. chim. **31**, 221 (1912).

⁴⁾ Dissertatie, Amsterdam, 1913.

gebruikt, 'hetgeen Dimroth en Schmaedel ¹⁾ reeds hadden gevonden); ten tweede dat in de 90 % m-sulfobenzoëzuur ontstaat en dat het gehalte aan dit zuur zeer weinig varieert met de omstandigheden der proef, zooals verschillende temperatuur, concentratie en hoeveelheid van het zwavelzuur, duur der sulfoneering en aanwezigheid van katalysatoren.

Bij sulfoneeringen is dikwijls eene veel grootere variatie in de verhouding, waarin de isomeren ontstaan, gevonden dan bij de invoering van andere groepen. Dit is het geval bij de sulfoneering van toluol, van phenol, van benzolsulfozuur en van aniline. In andere gevallen daarentegen is dit niet waargenomen, b.v. bij de sulfoneering der monohalogenbenzol en van nitrobenzol; hoewel deze processen nooit opzettelijk uit dit oogpunt zijn bestudeerd, mag toch wel worden aangenomen, dat bij deze de verhouding der isomeren weinig met de omstandigheden varieert. Dat dit plaats heeft, moet daaraan worden toegeschreven, dat de sulfogroep zich, bij verhitting der stoffen in zwavelzuur, vooral als het waterhoudend is, gemakkelijk afsplitst en zich op andere plaatsen weder aanhecht, hoewel daarmede gewoonlijk ook directe intramoleculaire omzettingen van het eene isomeer in het andere samengaan; hetgeen bij nitreeringen, halogeneeringen enz. bijna nooit is waargenomen.

De *nitratie van aniline en der acylaniliden* is een van de weinige nitreeringsprocessen, waarbij groote variatie in de verhouding is waargenomen, waarin de nitranilinen ontstaan, al naar de omstandigheden, waaronder gewerkt wordt. Dit kan niet door intramoleculaire omzettingen der nitranilinen veroorzaakt worden; deze zijn althans nooit geconstateerd.

Een systematisch onderzoek omtrent de samenstelling van het nitratieproduct, wanneer onder verschillende omstandigheden wordt gewerkt, is door Holleman, Hartogs en Van der Linden ²⁾ gepubliceerd. De analyse van het mengsel der drie nitranilinen werd wederom volgens de thermische methode uitgevoerd, die hier bijzonder goed was te gebruiken, daar het ternaire smeltvlak dier verbindingen nagenoeg den idealen vorm heeft, zooals door Valeton werd aangetoond. In het algemeen werd gevonden, dat bij de nitratie zoowel van aniline zelf als van zijne acylderivaten hoofdzakelijk de para-verbinding ontstaat, evenals bij de haloge-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2411 (1907).

²⁾ Ibid. **44**, 704 (1911).

neering en de sulfoneering. Daarnaast vormt zich ortho-nitraniline. Twee omstandigheden zijn er echter, die dit resultaat kunnen wijzigen: 1°. De vorming van sulfaat of de opeenstapeling van acylresten in NH_2 -groep. Bij nitratie in zwavelzuur wordt van m- en p-nitraniline nagenoeg dezelfde hoeveelheid gevormd, van het o-isomeer daarentegen slechts 1—2 %; bij de nitratie van diaceetanilide vormt zich tot 10 % m-nitraniline. 2°. De indirecte nitratie, d. w. z. dat de omstandigheden zoo worden gekozen, dat er phenylnitramine $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ als tusschenproduct ontstaat. Dan vormt zich bijna uitsluitend o-nitraniline. De nitratie der acylaniliden in zwavelzure oplossing levert anderzijds bijna uitsluitend de p-verbinding.

Men heeft het, volgens dit onderzoek, dus vrij wel in de hand, welke der drie isomere nitranilinen men bij de nitratie van aniline wil verkrijgen, iets wat bij geene enkele andere nitratie tot nu toe te bereiken is geweest.

Door het therapeutische belang, dat aromatische arseenverbindingen hebben, is in de laatste jaren de directe invoering van de arseenzuurrest AsO_3H_2 in aromatische aminen bestudeerd. Deze laat zich door verhitting met arseenzuur bewerkstelligen. Er vormt zich hoofdzakelijk de para-verbinding, ¹⁾ daarnaast de ortho-verbinding. De arseenzuurrest plaatst zich dus in het aromatische amine juist zoo als andere groepen en volgt dus den regel van het behoud van het substitutietype (zie bl. 607).

De *halogeneering van phenol* is het onderwerp geweest van het proefschrift van Rinkes. ²⁾ De directe invoering van één enkel halogeenatoom in phenol is tot nu toe zeer moeilijk te verwezenlijken geweest. Steeds ontstaan daarnaast hooger gehalogeneerde phenolen. Dit komt, omdat men altijd in waterig milieu heeft gewerkt. Voert men de chloreering of bromeering in watervrije medien uit, of ook zonder oplosmiddel, dan gelukte het aan Rinkes om bij voorzichtig werken inderdaad eene monohalogeneering te verkrijgen. Merkwaardig is de groote invloed, die de toch nauw verwante halogenen chloor en broom op de samenstelling van het halogeneeringsproduct hebben. Terwijl bij de bromeering bij lage temperatuur (-30°) bijna uitsluitend p-broomphenol ontstaat en het gehalte hieraan, door de vorming van o-broomphenol, bij 180° op 77 % is gedaald, werd bij de chloreering van phenol in

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 1673, 2367; *ibid.* **42**, 3619; **44**, 3293.

²⁾ Amsterdam, 1910; zie ook Rec. trav. chim. **30**, 48 (1910).

een temperatuurstraject van $+ 40^{\circ}$ tot 155° steeds ca 50 % o- en p-chloorphenol verkregen. Het oplosmiddel bleek bij de bromering zonder invloed op de samenstelling van het reactieproduct te zijn. Bij de chloreering kon dit niet worden uitgemaakt, daar de oplosmiddelen zelf door chloor worden aangetast. Het temperatuurstraject kon bij deze reactie veel grooter dan bij de anderen genomen worden; m-halogeenphenol ontstaat niet.

Michaelis ¹⁾ heeft reeds vele jaren geleden het *phenylarsinezuur* $C_6H_5AsO_3H_2$ *genitreerd* en daarbij een mononitroverbinding verkregen, waarbij hij echter de plaats der nitrogroep niet heeft bepaald. Berthelm en Benda ²⁾ hebben nu aangetoond, dat die groep op de metaplaats zit. Hiermede is dus bewezen dat de arseenzuurrest, evenals die van salpeterzuur (NO_2), een nieuwe substituent naar m-plaatsen richt.

Morgan en Mickleswait ³⁾ nitreerden phenylstibinezuur en andere aromatische Sb-derivaten, waarbij de NO_2 -groep steeds op de m-plaats ten opzichte van Sb trad. De elementen, die in een zelfde groep van het periodieke systeem staan, hebben dus blijkbaar in hunne analoge derivaten hetzelfde oriënteerend vermogen.

Invoering van een derden substituent in biderivaten van benzol.

Er zijn in de jaren 1910—13 een betrekkelijk groot aantal onderzoeken hierover gepubliceerd. Verreweg de meesten openen echter geene nieuwe gezichtspunten omtrent het substitutieprobleem, daar zij welkome bevestigingen van de in mijn werk ontwikkelde denkbeelden zijn. Het zoude mij veel te ver voeren, allen te bespreken. Ik kies er dus enkele uit, die om verschillende redenen meer de aandacht verdienen, of enkel nog als dissertaties zijn gepubliceerd.

Slothouwer ⁴⁾, die zich verdienstelijk heeft gemaakt door een onderzoek van eenige aromatische fluoorderivaten, heeft daarbij o. a. ook o- en m-fluorbenzoëzuur aan *nitratie* onderworpen. Bij het o-zuur verkreeg hij, naast het hoofdproduct CO_2H , F, $NO_2 = 1, 2, 5$ slechts eene zeer geringe hoeveelheid van een isomeer, dat hij terecht voor het vicinale zuur houdt. Bij het m-zuur kon hij zelfs een isomeer naast (1, 3, 6) niet aantoonen. Dat de

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 263, (1894); Lieb. Ann. 320, 294.

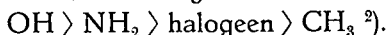
²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 44, 3297, (1911).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 99, 2286, (1911).

⁴⁾ Dissertatie, Amsterdam, 1912.

hoeveelheid dezer nevenproducten zeer gering zoude zijn, was te voorzien. Terwijl toch hunne hoeveelheid bij nitratie der chloorbenzoëzuren aanmerkelijk kleiner is, dan bij die der overeenkomstige broombenzoëzuren, moest dit bij de nitratie der fluoorbenzoëzuren nog kleiner zijn, daar ook bij de nitratie von fluoorbenzol aanmerkelijk minder (ca 12 %) o-verbinding ontstaat dan bij die van chloorbenzol (30 %).

Een belangrijk onderzoek is door Wibaut ¹⁾ over de *nitratie van de chloortoluolen* verricht. Uitgangspunt hiervoor was de volgende overweging. Voor de volgorde der snelheid van substitutie, die verschillende atomen of groepen veroorzaken, als zij zich reeds in de benzolkern bevinden, werd afgeleid, dat deze is:



Voor het verdere inzicht in deze aangelegenheid was het nu zeer gewenscht, om te bepalen, *hoeveel* sneller de eene substituent dan de andere werkt. Dit is mogelijk door quantitatief te bepalen, hoeveel er van de verschillend mogelijke isomeren gelijktijdig ontstaat. De chloortoluolen leken een zeer geschikt object voor zulk een onderzoek, omdat chloor en methyl in de reeks dicht bij elkander staan, de snelheid die zij veroorzaken dus niet zeer veel kan verschillen, waardoor te verwachten is, dat de intredende groep zich zoowel door chloor als door methyl zal laten richten en de relatieve hoeveelheid der onder hunnen invloed ontstaande isomeren dus een maat der snelheden kan zijn, die beide veroorzaken. Verschillen daarentegen die snelheden zeer veel, zooals voor OH en CH₃, de uitersten in de reeks, dan treden de nieuwe groepen alleen op de plaatsen die onder den invloed van OH staanen de meting wordt onmogelijk.

Anderzijds was te verwachten, dat de experimenteele moeilijkheden aanzienlijk zouden zijn, om alle 4 isomere nitro-o-chloortoluolen en de drie nitro-m-chloortoluolen, die vermoedelijk zouden ontstaan, quantitatief naast elkander te bepalen; want daar nitraties meestal glad verlopen werd, voor de derde in te voeren groep de nitrogroep gekozen. Wibaut is er inderdaad in geslaagd de genoemde quantitative bepaling door te voeren. Door eene berekeningswijze, waarop later nog terug zal worden gekomen, vond hij, dat chloor in de chloortoluolen eene anderhalf maal grootere snelheid der substitutie (bij nitratie) dan methyl veroorzaakt.

¹⁾ Dissertatie, Amsterdam, 1912.

²⁾ Direkte Einführung etc., bl. 466.

De arseenzuurrest kan in aromatische aminen door verhitten met arseenzuur gemakkelijk ingevoerd worden. Is in deze de p-plaats bezet, dan vormen zich o-verbindingen.

Benda ¹⁾ bewees dit door de *arseneering* van *p-nitraniline*, waarbij — zooals te voorzien was — de verbinding NH_2 , NO_2 , $\text{AsO}_3\text{H}_2 = 1, 4, 2$ ontstaat.

De invoering van kwikzilver in de benzolkern is uit het substitutie-standpunt bezien, belangwekkend, omdat daarbij enkele uitzonderingen op den regel van het behoud van het substitutietype zijn geconstateerd ²⁾. Dit is niet zoo bij de mercureering der toluidinon, waarbij de kwikrest in alle drie op p-o-plaatsen ten opzichte van NH_2 treedt, zooals door Schrauth en Schoeller ³⁾ werd geconstateerd.

Algemeene resultaten.

In de vorige bladzijden werd reeds een paar maal gewaagd van den *regel van het behoud van het substitutietype*. Onafhankelijk van den aard van de intredende groep, wordt hare plaats uitsluitend bepaald door de substituenten, die reeds in de kern aanwezig zijn. Op dezen regel waren echter in de literatuur eenige uitzonderingen te vinden, die daardoor natuurlijk de aandacht tot zich trokken. Drie dezer werden experimenteel nader onderzocht ⁴⁾. Vooreerst dat in o-joodtoluol broom op de meta-, NO_2 op de para-plaats zoude intreden. Het bleek, dat zoowel bij de bromering als bij de nitratie van o-joodtoluol een mengsel van isomeren ontstaat, dat echter als hoofdproduct de verbinding 1, 2, 5 ($\text{CH}_3 = 1$) bevat; voor het nitro-o-joodtoluol was dit reeds bekend; door overvoering in broom-o-joodtoluol werd eene verbinding verkregen, die identiek was met het hoofdproduct der bromering.

De tweede uitzondering betreft de bromering en de nitratie van o-chloortoluol, waarbij ook het broom op de plaats 4, de nitrogroep op 5 ($\text{CH}_3 = 1$) zoude treden. Daar echter zoowel bij de chloreering van o-chloortoluol, als bij de bromering van o-joodtoluol een complex mengsel van isomeren ontstaat, mag veilig worden aangenomen, dat dit ook bij de bromering van o-chloortoluol het geval zal zijn. Anderzijds bewees Wibaut ⁵⁾,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 3293 (1911).

²⁾ Zie „die direkte Einführung“ bl. 195, 196.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 2808 (1912).

⁴⁾ Holleman, Rec. trav. chim. **31**, 269 (1912).

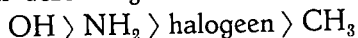
⁵⁾ l.c.

dat bij de nitratie van o-chloortoluol ook alle vier de isomeren ontstaan. Ook deze uitzondering kan dus geschrapt worden.

Ten derde zoude bij de chloreering van o-choornitrobenzol, ook het isomeer Cl, NO₂, Cl = 1, 2, 5 ontstaan, zelfs in vrij groote hoeveelheid, hoewel een intredende substituent evenmin op m-plaats ten opzichte van chloor als op p-plaats ten opzichte van NO₂ gaat staan. Bij herhaling van het onderzoek bleek echter dat het vermeende isomeer 1, 2, 5 niet anders was, dan het eutectische mengsel der verbindingen 1, 2, 4 en 1, 2, 6, die vroeger reeds bij de chloreering van o-chloornitrobenzol waren verkregen, welk mengsel toevallig hetzelfde smeltpunt als de verbinding 1, 2, 5 heeft.

Het is te verwachten, dat de overige, in de literatuur gesignaleerde uitzonderingen ¹⁾ bij nader onderzoek ook wel zullen blijken, niet te bestaan.

De snelheden van substitutie, die verschillende in de kern reeds aanwezige substituenten veroorzaken, nemen — zooals door mij werd afgeleid — in deze volgorde af:



voor zooverre het substituties naar p-o-plaatsen aangaat. Klemenc ²⁾ heeft aan deze rij eene uitbreiding gegeven door de nitratie van guajacol opnieuw te onderzoeken. Hij vond, dat de nitrogroep zich daarbij op de para- en ortho-plaatsen ten opzichte van hydroxyl en niet van methoxyl plaatst, waaruit hij dus terecht afleidt, dat $\text{OH} > \text{OCH}_3$. Daar verder bij de nitratie van acetylguajacol de nitrogroep zich enkel op de para-plaats ten opzichte van OCH_3 stelt, is $\text{OCH}_3 > \text{O} \cdot \text{OCCH}_3$, zoodat men dus de volgende heeft: $\text{OH} > \text{OCH}_3 > \text{O} \cdot \text{COCH}_3$. De vraag, hoe deze zich bij de bovenstaande rij aansluit, is niet met zekerheid te beantwoorden, daar er eenige twijfel is gerezen over de volgorde van NH₂ en OH in de rij. Bij de invoering toch van halogenen, en van de sulfo-groep plaatsen zich deze in de derivaten van aminophenolen op p-o-plaatsen ten opzichte van OH (Oalk, Oac). Bij de nitratie van talrijke derivaten van ortho- en para-aminophenol, komt daarentegen de nitrogroep hetzij op de p- of, is deze bezet, op de o-plaats ten opzichte der gesubstitueerde aminogroep te staan ³⁾. Ik heb deze anomalie destijds daardoor trachten te verklaren, dat bij deze nitraties de nitrogroep eerst de waterstof aan stikstof

¹⁾ Die direkte Einführung bl. 452—456.

²⁾ Monatsh. 33, 701 (1912).

³⁾ Die direkte Einführung bl. 422.

substitueert, dus indirecte substitutie heeft plaats gehad. Sinds is echter gebleken, dat de omlegging van phenylnitramine ¹⁾ bijna uitsluitend o-nitraniline doet ontstaan; waardoor deze verklaringwijze wel wat van hare waarde verliest. Nader experimenteel onderzoek zal hier licht moeten brengen. In elk geval wordt de rij een van tweeën:

$\text{OH} \rangle \text{OCH}_3 \rangle \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \rangle \text{NH}_2 \rangle \text{halogenen} \rangle \text{CH}_3$ of

$\text{OH} \rangle \text{NH}_2 \rangle \text{OCH}_3 \rangle \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \rangle \text{halogenen} \rangle \text{CH}_3$.

Dat sommige substituenten een nieuw in te voeren groep op p-o-plaatsen brengen, is door Böeseken en Holleman ²⁾ daarop herleid, dat zulk een substituent de aan de substitutie voorafgaande additie aan het geconjugeerd systeem van dubbele bindingen versnelt, dat volgens de formule van Kekulé-Thiele in het benzol aanwezig is. Nu hebben echter zoowel Van der Linden ³⁾ als Olivier ⁴⁾ waarnemingen gedaan, die bewijzen, dat de invoering van een nieuwen substituent in halogeenbenzol veel langzamer gaat dan in benzol zelf, hetgeen dus in tegenspraak is met de daar evengenoemde hypothese.

Een onderzoek, dat door Wibaut ⁵⁾ begonnen is, werpt op deze aangelegenheid een geheel nieuw licht. Zooals boven werd medegedeeld, vond hij bij de nitratie der chloortoluolen, dat onder den invloed van chloor de substitutie 1.5 maal zoo snel gaat als onder dien van methyl. Hij heeft toen, een denkbeeld opvattende dat door Böeseken en mij reeds was uitgesproken, een mengsel van gelijke moleculen chloorbenzol en toluol met eene onvolgende hoeveelheid salpeterzuur samengebracht om volledige nitratie te verkrijgen. Bestond hierbij ook dezelfde snelheidsverhouding, dan moest hij dus anderhalf maal zooveel nitrochloorbenzol als nitrotoluol (in moleculen) verkrijgen. Dit was nu in geen deele het geval; er ontstond veel meer nitrotoluol dan nitrochloorbenzol. Hierdoor is dus bewezen, dat gelijktijdige aanwezigheid van twee groepen in de benzolkern totaal andere snelheidsverhoudingen doet ontstaan, dan de aanwezigheid van ieder afzonderlijk. Evenwel moet bij deze wijziging in de substitutiesnelheid toch de verhouding, waarin de isomeren zich vormen, bij benadering blijven

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 44, 724 (1911).

²⁾ Die direkte Einführung bl. 475.

³⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 30 Dec. '11, bl. 745.

⁴⁾ Ibid. 21, 987 (1912).

⁵⁾ Nog niet gepubliceerd.

bestaan, daar men immers uit de verhouding, waarin de isomeren C_6H_4AC en C_6H_4BC ontstaan, bij invoering van C in C_6H_5A en in C_6H_5B althans kwalitatief kan voorspellen, in welke verhouding de isomeren C_6H_3ABC ontstaan, als C in C_6H_4AB wordt ingevoerd.

De beantwoording der vraag naar de reden, dat *sommige substituenten naar p-o-plaatsen, andere naar meta-plaatsen dirigeren* is door Böeseken en Holleman gegeven, door te onderstellen, dat een groep X_5 in C_6H_5X de additie aan het geconjugeerde systeem òf versnelt, òf vertraagt. In het eerste geval treedt de nieuwe groep op p-o, in het tweede op de meta-plaats Henrich, die in de nieuwe (2^e) editie van zijn uitstekend werk over de theorien der organische chemie ¹⁾, een afzonderlijk hoofdstuk aan het probleem der benzolsubstitutie heeft gewijd, noemt deze hypothese „die plausibelste Interpretation der o-p- und der m-Substitution”. Hoewel van hare onvolmaaktheid diep doordrongen, wil zij mij toch beter toeschijnen, dan eene nieuwe, of liever gewijzigde hypothese, die Böeseken ²⁾ heeft opgesteld.

Böeseken onderstelt n.l. dat de binding der koolstofatomen op een „contrast” tusschen hen berust; de ongelijkheid van twee aan elkander gebonden C-atomen zou b.v. op eene tegengestelde beweging hunner corpuscula kunnen berusten. De C-atomen van de benzolkern zouden dus om den andere slechts aan elkander gelijk zijn, waarmede de tegenstelling tusschen p-o- en m-plaatsen gegeven is. Nu is echter het denkbeeld, dat de C-atomen van een keten (ook van een open keten) aan elkander ongelijk zouden zijn, moeilijk te aanvaarden, zooals ik elders heb aangetoond. ³⁾

Ook acht hij het type van de plaats vindende substitutie afhankelijk van den intredenden substituent, waarbij hij drie gevallen onderscheidt: de affiniteit van het ageerend molecule B voor de aanwezige groep X in C_6H_5X is „zeer groot”; deze is „minder belangrijk”; deze is „niet aanwezig”. Het eerste geval omvat reductie van nitrogroepen, oxydatie van CH_3 enz., heeft dus met substitutie in de kern niets te doen. In het tweede geval heeft p-o-substitutie plaats; in het derde kan m-substitutie overheerschend worden.

¹⁾ Braunschweig, 1912.

²⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 20, 1027 (1912).

³⁾ Chem. Weekbl. 1913 (in een der eerstvolgende afleveringen).

Nu is echter de regel van het behoud van het substitutietype in lijnrechten strijd met deze aanname; op dezen regel zijn slechts zeer weinig uitzonderingen, waarvan de meesten nog van twijfelachtigen aard zijn. De gegrondheid dezer onderstelling lijkt mij dus aan ernstige bedenking onderhevig. Wel heeft Böeseken met volle recht er op gewezen, dat de substituenten, die direct in benzol kunnen worden ingevoerd, veelal — ofschoon toch niet uitsluitend — van analogen aard zijn. Het is dus zeer goed mogelijk, dat, als men methoden zal gevonden hebben, om b.v. de NH_2 -groep, direct in benzol in te voeren, genoemde regel zal falen; maar, ons houdende aan de tot nu toe geconstateerde feiten, lijkt mij Böesekens hypothese voorsnog niet aanneembaar.

Indien men uit de verhoudingsgetallen, waarin de isomeren ontstaan, als C in $\text{C}_6\text{H}_5\text{A}$ en in $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ wordt ingevoerd, wil *berekenen, in welke verhouding de isomeren zich vormen*, als C in $\text{C}_6\text{H}_5\text{AB}$ wordt ingevoerd, stuit men terstond op de moeilijkheid, dat de wijze, waarop deze berekening dient te geschieden, onzeker is. Aanvankelijk was door mij voorgesteld, de overeenkomstige verhoudingsgetallen met elkander te vermenigvuldigen (productenregel), waarvoor in een aantal gevallen inderdaad aansluiting aan de experimenteel gevonden waarden werd verkregen. Huisinga daarentegen meende op theoretische gronden, dat die getallen moesten gesommeerd worden, waardoor ook in sommige gevallen de berekende met de gevonden waarden overeenstemden.

Wibaut ¹⁾ heeft met deze berekeningswijze, waarin enkele wijzigingen werden aangebracht, bij de nitratie der chloortoluolen bevredigende resultaten verkregen.

Daarentegen heeft Scheffer — zie boven — op thermodynamische gronden weder den productenregel verdedigd. Het laat zich aanzien, dat dit vraagstuk niet gemakkelijk zal zijn op te lossen.

Amsterdam, Juni 1913.

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., 26 Oct. '12.

OVER HET WARMTETHEOREMA VAN NERNST

DOOR

H. A. LORENTZ.

De thermodynamische stelling die eenige jaren geleden door Nernst werd opgesteld, komt hierop neer dat de entropieën van twee „gecondenseerde”, b.v. vaste fasen, die slechts één component bevatten en in elkaar kunnen overgaan, bij voortdurende daling der temperatuur tot de gelijkheid naderen, zoodat zij bij het absolute nulpunt aan elkaar gelijk gesteld kunnen worden. Ofschoon het nu van het eerste belang is, de uitkomsten waartoe deze stelling leidt, met de waarnemingen te vergelijken, rijst daarnaast de vraag of men niet, uitgaande van meer of min aannemelijke praemissen, het theorema theoretisch kan afleiden.

Nernst heeft dit gedaan ¹⁾ door als beginsel voorop te stellen, dat het onmogelijk is, bij proeven waarbij slechts eindige veranderingen voorkomen, het nulpunt der temperatuur te bereiken. Het doel der volgende beschouwingen is, de bij deze afleiding gebezigde redeneering iets nader te preciseeren.

Wij beschouwen vooreerst eene enkele phase en stellen voor de massa-eenheid daarvan het volume door v , de energie door ε en de entropie door η voor. Kiest men nu de temperatuur T en den druk p als onafhankelijk veranderlijken, dan kan men de bij eene oneindig kleine, door dT en dp bepaalde toestandsverandering toe te voeren hoeveelheid warmte voorstellen door

$$dQ = \left(\frac{d\varepsilon}{dT} + p \frac{dv}{dT} \right) dT + \left(\frac{d\varepsilon}{dp} + p \frac{dv}{dp} \right) dp.$$

De coefficient van dT in deze uitdrukking is klaarblijkelijk de soortelijke warmte c_p bij constanten druk. Wat den coefficient van dp betreft, men vindt daarvoor uit de voorwaarde dat

$$d\eta = \frac{1}{T} \left(\frac{d\varepsilon}{dT} + p \frac{dv}{dT} \right) dT + \frac{1}{T} \left(\frac{d\varepsilon}{dp} + p \frac{dv}{dp} \right) dp$$

een volledige differentiaal moet zijn,

$$\frac{d\varepsilon}{dp} + p \frac{dv}{dp} = - T \frac{dv}{dT}.$$

¹⁾ W. Nernst, Thermodynamik und spezifische Wärme, Sitzungsber. Berlin, 1912, p. 134.

Derhalve

$$dQ = c_p dT - T \frac{dv}{dT} dp, \quad (1)$$

$$d\eta = \frac{c_p}{T} dT - \frac{dv}{dT} dp,$$

waaruit volgt

$$\frac{d\eta}{dT} = \frac{c_p}{T}, \quad (2)$$

$$\frac{d\eta}{dp} = - \frac{dv}{dT} \quad (3)$$

Verbindt men (1) met

$$dv = \frac{dv}{dT} dT + \frac{dv}{dp} dp,$$

dan komt er

$$dQ = c_v dT - T \frac{\frac{dv}{dT}}{\frac{dv}{dp}} dv, \quad (4)$$

waarin

$$c_v = c_p + T \frac{\left(\frac{dv}{dT}\right)^2}{\frac{dv}{dp}} \quad (5)$$

de soortelijke warmte bij constant volume is.

Wij bespreken nu vooreerst de voorwaarde, waaraan voldaan moet zijn, opdat het, overeenkomstig het door Nernst vooropgestelde beginsel, onmogelijk zij, het absolute nulpunt te bereiken met eene eindige adiabatische volumeverandering eener enkele phase.

Uit (1) en (4) volgt voor zulk eene verandering

$$dp = \frac{c_p}{T \frac{dv}{dT}} dT \quad (6)$$

en

$$dv = \frac{c_v \frac{dv}{dp}}{T \frac{dv}{dT}} dT, \quad (7)$$

waarin de coëfficiënten bepaalde functien van T en p zijn.

Volgens de theoretische beschouwingen van Einstein en anderen over de soortelijke warmten bij lage temperaturen, welke be-

schouwingen op treffende wijze door de waarneming zijn bevestigd, nadert niet alleen bij het dalen der temperatuur de soortelijke warmte c_v tot 0, maar gaat zelfs het afnemen zoo snel dat voor $T = 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_v}{T} = 0$$

is.

Wij zullen nu aantoonen dat men met het beginsel van Nernst in strijd zou komen, zoo tot aan $T = 0$ toe het differentiaalquotient $\frac{dv}{dT}$ eene eindige, van 0 verschillende waarde had. Bij het bewijs

onderstellen wij gemakshalve dat $\frac{dv}{dT}$ positief is. Wat $\frac{dv}{dp}$ betreft, dit differentiaalquotient zal eene negatieve waarde hebben als wij ons tot stabiele toestanden bepalen. Wij nemen aan dat die waarde ook bij $T = 0$ eindig en van 0 verschillend blijft.

Laat p_1 en p_2 twee willekeurig gekozen waarden van den druk zijn, Θ eene willekeurig gekozen temperatuur, en bepalen wij ons tot het gebied A in het T, p -vlak, waar

$$0 < T < \Theta$$

en tevens

$$p_1 < p < p_2$$

is. Er zal blijkens het zoo even gezegde een positief getal α kunnen worden aangewezen, zóó dat in dit gebied

$$\frac{c_v}{T} < \alpha$$

is. Verder kunnen wij, naar de gemaakte onderstellingen, voor $-\frac{dv}{dp}$ en $\frac{dv}{dT}$ zoowel eene onderste als eene bovenste grens aangeven. Wij stellen dus

$$\beta < -\frac{dv}{dp} < \beta'$$

en

$$\gamma < \frac{dv}{dT} < \gamma',$$

waarbij ook β , β' , γ , γ' positief zijn.

Uit (5) volgt nu

$$\frac{c_p}{T} < \alpha + \frac{\gamma'^2}{\beta}$$

en uit (6) en (7), als dT positief is,

$$dp < \frac{\alpha + \frac{\gamma'^2}{\beta}}{\gamma} dt,$$

$$-dv < \frac{\alpha \beta'}{\gamma} dt.$$

Wij kunnen hieruit besluiten dat ook voor eindige veranderingen die geheel binnen het gebied A vallen, als wij ze in zoodanige richting nemen dat ΔT positief, en dus Δp eveneens positief, maar Δv negatief is, de ongelijkheden

$$\Delta p < \frac{\alpha + \frac{\gamma'^2}{\beta}}{\gamma} \Delta T,$$

en

$$-\Delta v < \frac{\alpha \beta'}{\gamma} \Delta T$$

gelden.

Hieruit zou de mogelijkheid volgen om, uitgaande van $T=0$ en van een willekeurigen druk, die in het interval p_1, p_2 op eindigen afstand ¹⁾ van de grenzen p_1 en p_2 ligt, eene eindige temperatuurverhoging ΔT door eindige veranderingen van druk en volume te doen ontstaan.

Kon men dat doen, dan zou men ook door de omgekeerde adiabatiscche verandering, dus uitgaande van den zooeven bereikten eindtoestand, met behulp van eindige veranderingen van druk en volume, tot het absolute nulpunt kunnen komen.

Om aan deze gevolgtrekking te ontsnappen, moet men het bestaan van eene boven o liggende, onderste grens γ van $\frac{dv}{dT}$ opgeven. Men moet dus aannemen dat $\frac{dv}{dT}$ — en daarmede de uitzettingscoëfficiënt — bij voortdurend dalen der temperatuur tot de limiet 0 nadert.

Daar dit, blijkens het bovengezegde voor elke waarde van den druk moet gelden, volgt uit (3) dat bij het absolute nulpunt de entropie onafhankelijk van den druk moet zijn.

Wij kunnen hier nog aan toevoegen dat niet alleen voor $T=0$

$$\lim \frac{dv}{dT} = 0$$

¹⁾ Deze bijvoeging is noodig omdat men, op oneindig kleinen afstand van p_1 of p_2 beginnende, met de adiabatiscche toestandsverandering buiten het gebied A zou kunnen komen voor eene eindige temperatuurverandering bereikt was.

moet zijn, maar dat het afnemen van $\frac{dv}{dT}$ snel genoeg moet plaats hebben. Stelt men n.l. den eisch dat men het absolute nulpunt niet door eene eindige adiabatische volumeverandering moet kunnen bereiken, dan moet voor $T = 0$ de coëfficiënt van dT in (7) tot in het oneindige en wel met voldoende snelheid ¹⁾ toenemen.

Daar wij nu hebben aangenomen dat $\frac{dv}{dp}$ eindig blijft, moet

$$\frac{C_v}{T} \frac{dv}{dT}$$

bestaande, aan eene adiabatistische volumeverandering onderwerpen. Daarbij blijft de totale entropie

$$m_1 \eta_1 + m_2 \eta_2$$

onveranderd, zoodat men heeft

$$\eta_1 dm_1 + \eta_2 dm_2 + \left(m_1 \frac{d\eta_1}{dT} + m_2 \frac{d\eta_2}{dT} \right) dT + \left(m_1 \frac{d\eta_1}{dp} + m_2 \frac{d\eta_2}{dp} \right) dp = 0$$

Hieruit volgt, als men de vergelijkingen (2), (3) en (8) in aanmerking neemt, en bedenkt dat $dm_2 = -dm_1$ is,

$$dm_1 = \left\{ -\frac{m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2}}{T(\eta_1 - \eta_2)} + \frac{m_1 \frac{dv_1}{dT} + m_2 \frac{dv_2}{dT}}{v_1 - v_2} \right\} dT, \quad (9)$$

welke vergelijking, als men $m_2 = m - m_1$ stelt, waarbij m de gezamenlijke massa der twee fasen voorstelt, den vorm

$$dm_1 = (Am + Bm_1) dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

anneemt.

Daar voor elke waarde van T de grootheden v_1 , η_1 , c_{p1} , $\frac{dv_1}{dT}$ enz. in (9) op den bij die temperatuur bestaanden evenwichtsdruk betrekking hebben, van welken wij aannemen dat hij voor $T = 0$ tot eene eindige limiet p_0 nadert, zijn de coëfficiënten A en B in (10) functiën van T alleen.

Het is nu gemakkelijk in te zien dat men met het door Nernst vooropgestelde beginsel in strijd komt als de coëfficiënten A en B tot $T = 0$ toe eindige waarden hebben. Stelt men zich n.l. voor dat men met $T = 0$ en een hoeveelheid m_{10} van de eerste component begint, dan vindt men door integratie der differentiaalvergelijking (10) voor de hoeveelheid der eerste component, die aanwezig is als men door de adiabatistische verandering een temperatuur T heeft bereikt,

$$m_1 = \left\{ m_{10} + m \int_0^T A e^{-\int_0^T B dT} dT \right\} e^{\int_0^T B dT}.$$

Zijn A en B steeds eindig, dan geeft dit voor elke waarde van T eene eindige waarde en door T niet te hoog te kiezen, kan men het zoo inrichten dat die waarde noch beneden 0, noch boven m komt. De zoo gekozen temperatuur T zou men dus door de omzetting van eene eindige hoeveelheid van de eene phase in de andere, van $T = 0$ af kunnen bereiken. Door de omgekeerde verandering zou men, van een eindige waarde van T uitgaande, tot het absolute nulpunt kunnen komen.

Onderstellen wij nu dat ook bij het absolute nulpunt de volumina v_1 en v_2 van elkaar verschillen, dan volgt uit (9), daar $\frac{c_{p1}}{T}$ en $\frac{c_{p2}}{T}$ tot 0 naderen, dat de coëfficiënten A en B alleen dan oneindig groot kunnen worden als voor $T = 0$

$$\eta_1 = \eta_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

wordt. Daarmede is het warmtetheorema van Nernst bewezen.

Er valt alleen nog op te merken dat het verschil $\eta_1 - \eta_2$ niet alleen tot 0 moet naderen, maar zelfs, en wel in voldoende mate, sneller moet afnemen dan $\frac{c_{p1}}{T}$ en $\frac{c_{p2}}{T}$, en eindelijk dat, hoewel in het voorafgaande de gelijkheid (11) alleen voor den evenwichts-druk p_0 bewezen is, zij steeds moet gelden, onverschillig onder welken druk men de fasen neemt.

Immers, wij hebben boven aangetoond dat voor elke phase op zich zelf bij $T = 0$ de entropie onafhankelijk van den druk moet zijn.

OVER DE FORMULE DIE AANGEEFT, HOE DE WAARDE VAN DE GROOTHEID b DER TOESTANDSVERGELIJKING VERMINDERT MET VERKLEINING VAN HET VOLUME

DOOR

J. D. VAN DER WAALS.

Als een der oorzaken voor de omstandigheid dat de vergelijking $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ slechts in de hoofdtrekken den gang van een isotherme aangeeft, heb ik reeds onmiddellijk bij het opstellen dezer vergelijking er op gewezen, dat de grootheid b , welke bij oneindig volume gelijk is aan 4 maal het gezamenlijk volume der molekulen met de verkleining van het volume afneemt. Voor bolvormige molekulen is het volume dat zij innemen, als zij volkomen aan elkander raken, en als kogels in een kogelstapel geschikt zijn, gelijk aan $4r^3\sqrt{2}$ en dus de factor 4 is in dit uiterste geval verminderd tot $\frac{4\sqrt{2}}{\frac{4}{3}\pi} = 1.35$ of circa $\frac{4}{3}$.

In het verslag der Koninkl. Akademie van Wetensch., October 1896, heb ik een denkbeeld aangegeven, over de oorzaak dezer verkleining van b , en over de wijze, waarop deze verkleining zou kunnen berekend worden, en in het Verslag van October 1898, heb ik aangewezen, hoe dit denkbeeld zou kunnen leiden tot de berekening van een tweeden term voor deze vermindering van b . Deze berekening bleek echter zeer langwijlig en ingewikkeld te zijn — zoodat ik ze niet heb uitgevoerd. Weinig tijd later heeft Van Laar de groote moeite op zich genomen deze berekening ten einde te brengen.

De formule, waardoor de afhankelijkheid van het volume voor de grootheid b moet worden voorgesteld, bleek van de volgende gedaante te zijn:

$$b = b_g - \alpha \frac{b_g^2}{v} + \beta \frac{b_g^3}{v^2} - \gamma \frac{b_g^4}{v^3}$$

en de waarde van α en β , zooals die door deze berekeningen gevonden werden zijn $\alpha = \frac{17}{32}$ en $\beta = 0.0958$.

Al spoedig bleek mij echter dat de waarde van deze coëfficiënten te groot moest zijn; en daar ik geen fout in de berekening kon ontdekken, heb ik langen tijd gemeend, dat de afname van b op andere wijze zou moeten verklaard worden. Eerst in den allerlaatsten tijd ben ik tot de meening teruggekeerd, dat uit een principieel oogpunt de ingeslagen weg wel juist was, maar dat er ergens in de berekening een fout was begaan; of dat, als dat niet het geval was, de berekening onvolledig moest zijn. Dat de coëfficiënten te groot moeten zijn, ziet men reeds in als men de waarde van b_k wil berekenen. Bijv. met $v_k = 2 b_g$ zou men voor b_k de waarde van slechts circa $\frac{3}{4} b_g$ vinden — een waarde die echter veel te klein is.

Om deze zaak tot klaarheid te brengen heb ik vooreerst onderzocht of er fouten in de berekening van 1896 zouden bestaan, en of ik bij de berekening van α op een meer rechtstreeksche wijze dan ik toen heb gevolgd, misschien een andere uitkomst zou verkrijgen. Dezelfde wijze van berekening, die mij de waarde van den hoofdterm n.l. b_g had doen vinden, heb ik ook nu toegepast om de waarde van α te bepalen. Om b_g te vinden werd er alleen gelet op de mogelijkheid van botsingen van een molekuul met een enkel ander, en niet in aanmerking genomen, dat er ook mogelijkheid is voor botsingen van een molekuul met twee of meer anderen tegelijkertijd. Laat men die, ik zal ze maar noemen, meer gecompliceerde botsingen buiten beschouwing, dan is de uitkomst eenvoudig. Op het oogenblik der botsing is de afstand der middelpunten gelijk aan $2r$, en de grootheid b_g is dan de helft van een bol met $2r$ als straal, N maal genomen. Dit alles moet ik nu als bekend onderstellen.

Bij de botsing van een molekuul met 2 anderen tegelijkertijd, wordt dit alles iets minder eenvoudig, en de omstandigheden voor dat geval zullen wij in hoofdtrekken aangeven. De twee molekulen, die tegelijkertijd getroffen worden, mogen geen groo-teren middelpuntsafstand hebben dan $4r$ en natuurlijk geen kleineren dan $2r$. Voor de botsing met het eerste molekuul van het paar, moet het middelpunt van het aankomende molekuul zich bevinden op een bol oppervlak met $2r$ als straal om dat mole-

kuul, evenzoo voor de botsing met het tweede van het paar op een bol oppervlak met $2r$ als straal rondom dat tweede van het paar. Deze twee boloppervlakken snijden elkander — en de doorsnede staat loodrecht op de verbindingslijn van het paar. En terwijl voor de botsing van een enkel met een enkel molekuul een geheele sfeer met $2r$ als straal verkregen wordt die ons dienen moet om b_g te bepalen, hebben wij nu een sfeer met $2r$ als straal, waarvan een stuk afgesneden is. De grootte van dat weggefallen stuk hangt af van den afstand der middelpunten van het beschouwde paar. Die grootte is nul als de afstand der middelpunten gelijk $2s$ is, en is op het grootst als de afstand gelijk s is. Het platte vlak dat van elk der twee bollen met s als straal een stuk afsnijdt, ligt halverwege den afstand der middelpunten, en dus op een afstand gelijk $\frac{r}{2}$.

Nu moet de middelwaarde van dat stuk berekend worden, en doet men dit, dan vindt men dezelfde waarde, welke ik in 1896 op eenigszins andere wijze berekend had, n.l.:

$$\frac{4}{3} \pi s^3 \frac{17}{64} \frac{N}{v} \frac{4}{3} \pi s^3.$$

Volgens de hier gevolgde wijze van berekening is het duidelijk, dat dit sluit als men $s = 2r$ stelt, en ik heb daar ter plaatse dan ook voor s deze waarde aangenomen. Met andere woorden tot hiertoe is er op de berekening van 1896 geen aanmerking te maken.

Maar wat de interpretatie van deze waarde betreft, had ik nu ingezien, dat anders moet gehandeld worden, dan in mijn stuk van 1896 gehandeld is. Toen heb ik gedacht dat, evenals bij de botsingen van één molekuul met één enkel ander geschiedt, waarbij om b_g te vinden de helft genomen wordt van $N \frac{4}{3} \pi (2r^3)$, nu ook om b te vinden de helft zou moeten genomen worden van

$$N \left\{ \frac{4}{3} \pi (2r)^3 - \frac{4}{3} \pi (2r)^3 \frac{17}{64} \frac{N}{v} \frac{4}{3} \pi (2r)^3 \right\},$$

en dit is niet juist.

Neemt men de helft dezer uitdrukking, dan vindt men, zooals ik toen vond $b = b_g - b_g \frac{17}{64} \times \frac{2b_g}{v}$ en dus voor α de waarde $\frac{17}{32}$. Maar die waarde zou alleen juist zijn, als een aankomend

molekuul geen andere kon treffen, dan zulke die op kleinere afstanden van de overige verwijderd zijn dan $2s$. En zelfs dan nog is een omstandigheid over het hoofd gezien, waarop ik nu wil wijzen; en die mij gebleken is in hooge mate mede te werken tot het kleiner maken van den factor $\frac{17}{32}$.

Nemen wij het aantal molekulen $= N$. Om den druk te vinden denken wij een bewegend molekuul herleid tot een punt, en al de overige tot bollen met 2 maal grooteren straal $= s$, en vragen nu naar de grootte van het volume, dat dan voor de beweging overblijft. Dan zou het punt zich bewegen in een ruimte V verminderd met 8 maal het volume der molekulen; maar dat getal 8 moet tot 4 teruggedbracht worden, omdat men door deze beschouwing bij elke botsing voor elk der molekulen een volumevermindering in rekening brengt, die slechts voor het paar zou gelden. Verdeelen wij nu de molekulen in zulke die verder dan $2s$ van de overige verwijderd zijn, in zulke die op kleineren afstand van de overige verwijderd zijn dan $2s$, en dus door een aankomend molekuul gelijktijdig getroffen kunnen worden, en trachten wij ook voor dit geval de grootte te vinden, waarmede het volume v verminderd moet worden. Voor de eerste groep is dat natuurlijk evengroot, n.l. $\frac{1}{2} \frac{4}{3} \pi s^3$, voor de tweede groep zou dat volgens de aanwijzingen in Verslag K. A. v. W. (1896—1897) kunnen gevonden worden, echter aangevuld met een factor, waarop ik eerst nu opmerkzaam ben geworden, en welke ik hier wil aanwijzen.

De punten, waarin het bewegende punt moet aankomen, opdat er twee bollen tegelijk getroffen worden, liggen in een cirkel loodrecht op de lijn, welke de middelpunten van die bollen vereenigt en wel halverwege. Er bestaat dus een gelijkbeenige driehoek met opstaande zijden $= s$ en basis $= r$ (r = afstand der middelpunten).

Trekken wij in hetzelfde vlak twee cirkels met s als straal, van uit de middelpunten der gelijktijdig aangeraakte bollen, dan zijn de twee snijpunten dezer cirkels, punten, waarheen het bewegende punt gericht moet zijn, en dat bereikt moet kunnen worden. Maar dat punt kan slechts bereikt worden, als de richting der beweging ligt in den tweevlakken hoek, waarvan de snijlijn loodrecht staat op het vlak der beide cirkels, en welke een richting heeft, die ligt tusschen de twee raaklijnen aan de genoemde cirkels.

Om de grenzen te vinden, waartusschen de richtingen moeten liggen, nemen wij de uiterste gevallen.

1°. Is $r = 2s$, dan is de tweevlakken hoek 0 en 2°. is $r = s$, dan is de tweevlakken hoek gelijk $\frac{1}{3} \pi$. In het algemeen, als θ de waarde is van den hoek aan den basis van den gelijkbeenigen driehoek, dan is 2θ de hoek van den tweevlakken hoek. De fractie $\frac{2\theta}{\pi}$ stelt dus, wat de richtingen aangaat, de fractie voor, voor zooveel deze richtingen betreft voor de mogelijkheid, dat het bewegende punt een punt bereikt, waarin het twee molekulen tegelijk kan treffen. De waarde van θ is gelijk 0, als de afstand der tegelijk getroffen molekulen gelijk is aan $2s$, en 60° , als de afstand der tegelijk getroffen molekulen gelijk is aan s , gelijk volgt uit de betrekking $\cos. \theta = \frac{1}{2} \frac{r}{s}$.

Zij N het aantal der molekulen en $N\varphi_1$, $N\varphi_2$ enz. het aantal groepen, waarbij de afstand van 2 molekulen ligt tusschen r_1 en $r_1 + dr$, of tusschen r_2 en $r_2 + dr$, dan zou, als de trefkans niet verschillend was

$$2b = N \left(1 - 2\Sigma \varphi \right) \frac{4}{3} \pi s^3 + \Sigma \varphi N \frac{4}{3} \pi s^3 (1 - k) 2$$

of $\frac{b}{b_g} = \left(1 - 2\Sigma \varphi \right) + 2\varphi \Sigma (k - 1)$, en zouden wij de tot hiertoe gegeven formule, met $\alpha = \frac{17}{32}$ terug bekomen.

De waarde van φ_1 is n.l. $\frac{1}{2} \frac{N 4 \pi r_1^2 dr}{V}$ en daar elke groep uit 2 enkele molekulen bestaat, is het totale aantal molekulen, dat op grooter afstand dan $2s$ van andere verwijderd is, gelijk aan

$$N \left\{ 1 - \Sigma \frac{N}{V} 4 \pi r^2 dr \right\}$$

Het volume van elke groep van 2 molekulen, waar het bewegende punt niet kan binnen dringen, is gelijk aan

$$\frac{4}{3} \pi s^3 \left\{ 1 - \frac{1}{8} \left(4 - 3 \frac{r}{s} + \frac{1}{4} \frac{r^2}{s^2} \right) \right\}$$

Zoo dat wij dan vinden:

$$\frac{b}{b_g} = 1 - 2\Sigma \varphi k \text{ of } 1 - \Sigma \frac{N 4 \pi r^2 dr}{V} \frac{3}{8} \left(4 - 3 \frac{r}{s} + \frac{1}{4} \frac{r^2}{s^2} \right)$$

$$\text{of } \frac{b}{b_g} = 1 - \frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi s^3 \left(\frac{r}{s} \right)^2 d \frac{r}{s} \frac{3}{8} \left(4 - 3 \frac{r}{s} + \frac{1}{4} \frac{r^3}{s^3} \right)$$

$$\text{of } \frac{b}{b_g} = 1 - \frac{b_g}{v} \int \frac{3}{4} \frac{r^2}{s^2} d \frac{r}{s} \left(4 - 3 \frac{r}{s} + \frac{1}{4} \frac{r^3}{s^3} \right)$$

Maar als men ook in aanmerking neemt dat het punt, waarin een bewegend punt twee molekulen tegelijk ontmoet, slechts voor het $\frac{2\theta}{\pi}$ gedeelte van alle richtingen te bereiken is, moet de grootheid

φ met $\frac{2\theta}{\pi}$ vermenigvuldigd worden en moet berekend worden:

$$\frac{b}{b_g} = 1 - \frac{b_g}{v} \frac{3}{4} \int \frac{2\theta}{\pi} \frac{r^2}{s^2} d \frac{r}{s} \left(4 - 3 \frac{r}{s} + \frac{1}{4} \frac{r^3}{s^3} \right)$$

Met de betrekking tusschen θ en $\frac{r}{s}$, n.l. $\cos. \theta = \frac{r}{s}$, kan bijv. $\frac{r}{s}$ in θ worden uitgedrukt, en dan vinden wij:

$$\frac{b}{b_g} = 1 - \frac{b_g}{v} \frac{24}{\pi} \int_{\cos. \theta = \frac{1}{2}}^{\cos. \theta = 1} \theta \cos.^2 \theta d \cos. \theta \left(2 - 3 \cos. \theta + \cos.^3 \theta \right)$$

$$\text{Noemt } \int \theta \cos.^2 \theta d \cos. \theta = A,$$

$$\int \theta \cos.^3 \theta d \cos. \theta = B,$$

$$\int \theta \cos.^5 \theta d \cos. \theta = C,$$

$$\text{dan is } \frac{b}{b_g} = 1 - \frac{b_g}{v} \frac{24}{\pi} (2A - 3B + C)^+$$

$$\text{Nu is } A = \frac{\theta \cos.^3 \theta}{3} - \frac{1}{3} \sin. \theta + \frac{1}{9} \sin.^3 \theta$$

$$B = \frac{\theta \cos.^4 \theta}{4} - \frac{3}{32} \theta - \frac{\cos.^3 \theta \sin. \theta}{16} - \frac{3}{32} \cos. \theta \sin. \theta$$

$$C = \frac{\theta \cos.^6 \theta}{6} - \frac{5}{96} \theta - \sin. \theta \left\{ \frac{\cos.^5 \theta}{6 \cdot 6} + \frac{5 \cos.^3 \theta}{4 \cdot 6 \cdot 6} + \frac{5 \cos. \theta}{4 \cdot 4 \cdot 6} \right\}$$

Voor de bovenste grens, n.l. $\theta = 0$, $\cos. \theta = 1$ en $\sin. \theta = 0$ en A, B en C = 0. Voor de benedenste grens, n.l. $\theta = \frac{\pi}{3}$,

$$\cos. \theta = \frac{1}{2} \text{ en } \sin. \theta = \sqrt{\frac{3}{4}}, \text{ is } A = \frac{\pi}{72} - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{4}} \text{ en}$$

$$\text{dus } A_-^+ = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{4}} - \frac{\pi}{72}.$$

B is voor deze grens gelijk aan $-\frac{\pi}{3} \left(\frac{3}{32} - \frac{1}{64} \right) - \sqrt{\frac{3}{4} \left(\frac{7}{128} \right)}$
 en dus $B_-^+ = \frac{\pi}{3} \frac{5}{64} + \frac{7}{128} \sqrt{\frac{3}{4}}$.

C is voor de benedenste grens gelijk aan
 $-\frac{\pi}{3} \left(\frac{5}{96} - \frac{1}{384} \right) - \sqrt{\frac{3}{4} \frac{1}{32}}$ en dus $C_-^+ = \frac{\pi}{3} \frac{19}{384} + \frac{1}{32} \sqrt{\frac{3}{4}}$.

Wij vinden dus voor $(2A - 3B + C)_-^+$ de waarde

$$\frac{\pi}{3} \left\{ -\frac{1}{12} - \frac{15}{64} + \frac{19}{384} \right\} + \sqrt{\frac{3}{4} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{21}{128} + \frac{1}{32} \right\}},$$

en dit levert als factor van $\frac{b_g}{v}$

$$8 \left\{ \frac{-32 - 90 + 19}{384} \right\} + \frac{\sqrt{\frac{3}{4}}}{\pi} 24 \left\{ \frac{64 - 21 + 4}{128} \right\}$$

of
$$-\frac{103}{48} + \frac{0.866}{3.1416} \frac{141}{16} = 0.2838.$$

Dan vinden wij:

$$\frac{b}{b_g} = 1 - \frac{b_g}{v} 0.2838 \quad . \quad . \quad . \quad \text{enz.}$$

De waarde der coëfficiënten van $\left(\frac{b_g}{v} \right)^4$ en $\left(\frac{b_g}{v} \right)^3$ kunnen
 waarschijnlijk op soortgelijke wijze berekend worden.

Amsterdam, Juni 1913.

EEN VERGETEN UITVINDER

(Bijdrage tot de geschiedenis der Gistfabricage),

DOOR

F. G. WALLER.

Gaarne voldoe ik aan een verzoek, door uwe Redactie tot mij gericht, om bij gelegenheid van het 10-jarig bestaan der Nederlandsche Chemische Vereeniging een bijdrage te leveren voor haar tijdschrift, al moet ik mij in verband met den disponibelen tijd beperken tot de bespreking van een zaak, waarover ik reeds eenigen tijd geleden materiaal verzamelde.

Het betreft de prioriteitsrechten op de uitvinding van de zoo-genaamde luchtgistmethode, die thans in een zeer groot aantal fabrieken wordt toegepast, welke gist ten behoeve van het bakkersbedrijf vervaardigen.

In het verleden jaar verschenen uitvoerige „Handbuch der Presshefenfabrikation” van Dr. Wilhelm Kiby, zegt de schrijver, dat in het jaar 1886 in Engeland voor het eerst „in greifbarer Form die Lufthefefabrikation auftrat” en verder „von Engeland kam die Lufthefefabrikation zu Deutschland über Schweden und Dänemark, wo sie Bruun fabriekmässig mit Erfolg durchgeführt haben soll”.

Deze voorstelling van den loop der zaken is geheel onjuist, zooals ik nader hoop aan te toonen.

Tot goed begrip der zaak zal ik mij veroorloven, een kort geschiedkundig overzicht te geven van de wijzigingen, die de gistfabricage in den loop der tijden heeft ondergaan. Door de meeste schrijvers wordt aangenomen, dat de bakermat der fabricage van gist ten gebruike in de broodbakkerijen, in Holland is te zoeken. Zeker is, dat in het begin der negentiende eeuw in de Hollandsche branderijen reeds gist werd geproduceerd, welke aan bakkers werd verkocht. De grootste hoeveelheid brood werd echter gebakken met gist uit de bierbrouwerijen met bovengisting, of wel met zoogenaamd zuurdeeg.

Bij de Hollandsche methode van gistfabricage werd gemalen

gerstmout en rogge in water bij een temperatuur van pl.m. 66° C. met elkander vermengd, met roerspanen krachtig doorgeroerd of, zooals de technische term luidt, beslagen. Zooals bekend komt dan onder inwerking der diastase een groot deel van het graan in oplossing, onder vorming van maltose en diverse niet nauwkeurig bekende dextrinen. Tevens komt een deel der eiwitachtige lichamen in oplossing en ondergaat een meer of min ingrijpende inwerking van nog weinig bekende enzymen, die de eiwitmoleculen in eenvoudiger verbindingen splitsen.

Wanneer het versuikeringsproces voltooid was, werd bovengenoemd graanbeslag met koud water vermengd, waardoor gelijktijdig verdunning en afkoeling intrad. Na eenigen tijd bezonk uit deze vloeistof alles wat er van het graan niet was opgelost (in hoofdzaak dus de cellulose der graanzemelen en onopgeloste eiwitten). Kort na daarna werd gedecanteerd en de betrekkelijk heldere vloeistof afgelaten op vlakke bakken, waarna zij met gist, in den regel afkomstig uit bovengistingsbierbrouwerijen, werd aangesteld. De gistgroei, welke gelijktijdig met de gisting plaats had, manifesteerde zich door een schuimlaag aan de oppervlakte der vloeistof en door een afzetting van gist op den bodem van den gistingbak. Door gebruikmaking van eenvoudige hulpmiddelen werd vervolgens de tusschen het gist-schuim en de bezonken gistlaag zich bevindende vrij heldere vloeistof afgetapt en weer gevoegd bij het bij de eerste decantatie overgebleven gedeelte van het beslag, dat, zooals boven gezegd, de graanzemelen enz. bevatte. Ten einde ook de vergistbare suiker, welke nog in dit overgebleven deel van het beslag voorhanden was, om te zetten, had men reeds vroeger ook daaraan een weinig gist toegevoegd. Het uitgegiste mengsel werd vervolgens ter verkrijging van den zoogenaamden moutwijn aan een distillatieproces onderworpen. De in den distilleerketel achterblijvende vloeistof liet men in bakken bezinken, waarbij zij zich in twee deelen scheidde, waarvan het eene, de zoogenaamde boerenspoeling, al de onopgeloste stoffen bevatte en voor veevoeder werd verkocht, terwijl de bovendrijvende bijna heldere lichtbruine vloeistof, spoelingdun genaamd, in den regel in het bedrijf werd teruggebracht door haar in plaats van water te gebruiken voor de verdunning en afkoeling van het uit rogge en mout verkregen beslag. Door het gebruik van spoelingdun werd een hooger rendement verkregen, omdat bij het distillatieproces nog zetmeel in oplossing komt, dat

bij de versuikering aan de inwerking der diastase is ontsnapt, terwijl ook een deel der stikstofhoudende bestanddeelen gedurende het kookproces nog veranderingen ondergaat, waardoor zij tot de gistvoeding bijdragen.

Vanuit Holland verbreidde zich langzamerhand deze fabricatie, meer of minder gewijzigd, over het overige deel van Europa, met name Duitschland en Oostenrijk, maar gedurende de eerste helft van de negentiende eeuw kreeg deze industrie toch slechts geringe beteekenis, hetgeen niet te verwonderen is, als men in aanmerking neemt, dat gist een sterk aan bederf onderhevig artikel is en de verkeersmiddelen toendertijd nog te weinig ontwikkeld waren, om snelle verzending op grooten afstand mogelijk te maken.

Bovendien was de aldus verkregen gist slechts weinig beter geschikt voor het gebruik in de broodbakkerij dan het uit de bovengistingbierbrouwerijen afkomstige product. Toen echter langzamerhand in de bierbrouwerijen meer en meer het systeem van ondergisting werd ingevoerd, en het bleek, dat de daarbij gewonnen gist voor de broodbakkerij weinig geschikt was, o.a. omdat zij bij de hooge temperaturen van den bakkersoven hare werkzaamheid zeer spoedig staakte, werd de behoefte grooter aan een gistsoort, in het bijzonder geschikt voor het bakkersbedrijf. Zoo kwam de Weener bierbrouwer A. I. Mautner op de gedachte, de fabricatie van gist speciaal voor dit doel ter hand te nemen en vond hij na veel proefnemingen een methode (de zoogenaamde Weener methode), die nog heden ten dage in verschillende fabrieken in gebruik is. Ook hij ging uit van de versuikering van gerstmout en rogge (later ook mais), maar in plaats van, zooals bij de Hollandsche methode, een decantatieproces toe te passen, werd het versuikerde beslag na verdunning met water of spoelingsdun in zijn geheel in gisting gebracht. De gist verzamelt zich dan in een schuimlaag aan de oppervlakte van den gistingsbak, welk schuim met vlakke lepels wordt afgeschept, daarna met water wordt vermengd, welk mengsel vervolgens een fijne zeef passeert ter verwijdering van de onopgeloste bestanddeelen van het graan. De in suspensie zijnde gist laat men bezinken, men verwijdt door decantatie de bovenstaande vloeistof en verwijdt het overtollige water uit de bezonken gistbrij in hydraulische of filterpersen.

Hoe eenvoudig de zaak oogenschijnlijk ook is, het heeft een zeer langen tijd geduurd voor men met dit bedrijf eenigszins regelmatige uitkomsten verkreeg.

In het licht der moderne bacteriologische wetenschap is het eigenlijk in hooge mate verwonderlijk dat het ten slotte gelukte een bedrijf te scheppen, waarbij vrij regelmatige uitkomsten werden verkregen. Immers het vraagstuk, dat moest worden opgelost, laat zich aldus formuleeren: zoodanige voorwaarden van voeding, temperatuur enz. te scheppen, dat in de *niet gesteriliseerde* vloeistof slechts één bepaald microörganisme met uitsluiting van alle andere tot ontwikkeling komt. Bovendien moet dit organisme voortdurend ongeveer dezelfde samenstelling hebben en zoo zuiver zijn, dat het steeds opnieuw voor uitzaai gebruikt kan worden, zonder dat degeneratie intreedt.

Door het volgen van zeer bepaalde werkwijzen en gebruik van bepaalde toestellen, is het evenwel mogelijk gebleken aan dezen eisch te voldoen en te verkrijgen, wat Delbrück later heeft genoemd „eine natürliche Reinzucht”.

Het is hier niet de plaats over deze fabricatiemethode meer in bijzonderheden te treden, slechts wil ik er nog op wijzen dat één van de moeilijkheden gelegen is in het feit, dat alleen die gist gewonnen wordt, die als schuim aan de oppervlakte verschijnt. Terwijl volgens de oude Hollandsche methode ongeveer 7 à 8 kilogram gist van geringe duurzaamheid per 100 kilogram verwerkte grondstof werd verkregen, steeg het rendement volgens de Weener methode tot 9 à 10, later zelfs tot 13 à 14 % en was de gist geschikt om over groote afstanden te worden verzonden.

Zoo stonden de zaken, toen Pasteur zijn beroemde onderzoekingen over den invloed van de zuurstof op den gistgroei publiceerde, en de stelling verdedigde, dat de gistgroei bevorderd wordt door sterken luchttoevoer. Deze epoquemakende ontdekking trok natuurlijk in de kringen der technici de aandacht. Wijlen de heer J. C. van Marken, die de eerste was, die het Weener gistprocédé in ons land invoerde, trachtte reeds door inblazing van lucht gedurende de gisting, de productie van gist te vergrooten, evenwel zonder succes. Wel nam de gistgroei toe, maar de gevormde gist kwam niet in den vorm van schuim aan de oppervlakte en was dus technisch verloren.¹⁾

Intusschen werd door onderzoekingen van Brefeld, Rasmus, Petersen van het Carlsberger Laboratorium en vele anderen,

¹⁾ Later is gebleken, dat ook bij de Weener gistfabricatie, zij het ook in geringe mate, het gistrendement door luchttoevoer kan worden verhoogd.

Pasteur's waarneming omtrent de bevordering van den gistgroei door aanwezigheid van zuurstof volkomen bevestigd.

Het is nu een onbetwistbare verdienste van Eusebius Bruun, dat hij de eerste is geweest, die een technisch bruikbaar procédé voor de fabricatie van gist heeft weten te vinden, waarbij van Pasteur's ontdekking partij werd getrokken.

Alvorens hiervoor de bewijzen bij te brengen, meen ik, dat een korte uiteenzetting van Bruun's vinding hier op haar plaats is.

In afwijking van de Weener methode begon hij bij de lucht-gistmethode met helder gefiltreerd graanextract te bereiden. Eigenlijk dus een terugkeer tot de oude Hollandsche methode, waar eveneens met heldere vloeistof werd gewerkt. Bruun heeft waarschijnlijk deze methode echter niet gekend, maar ging ter school bij het zusterbedrijf, de bierbrouwerij. Daar immers wordt eveneens, nadat de diastase hare werking heeft verricht, door filtratie in de klaringskuip (Läuterbottich) een helder extract verkregen. Als grondstof bezigde Bruun evenwel niet het geëeste gerstmout der bierbrouwerij maar gebruikte ongedroogde gekiemde gerst, zoogenaamd groenmout en geplette rogge, welke twee grondstoffen hij in waterige oplossing op de versuikerings-temperatuur bracht en daarna in de klaringskuip filtreerde. In dit heldere extract werd gist uitgezaaid van een vorige operatie afkomstig en daarna door de vloeistof een krachtige luchtstroom gevoerd, waarbij zorg werd gedragen, dat de temperatuur op een bepaalde hoogte werd gehouden. Nadat de gistgroei had plaats gehad en de gisting was afgelopen, werd de gevormde gist van de vloeistof gescheiden en de gistbrei ten slotte in filterpersen van het overtollige water bevrijd.

Zoo eenvoudig dit alles ook schijnt, zoo moeilijk bleek de uitvoering te zijn en het is zeker wel merkwaardig, dat, nadat reeds omtrent 1880 dit procédé industrieel werd toegepast, Dr. Kiby in zijn bovenaangehaald werk terecht verklaart „dass Anfang „der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts die obenerwähnten „Herren (verschiedene technici) noch nicht festen Fuss gefasst „hatten auf dem neuen Boden und noch tief im Versuchen und „Probieren steckten. Erst so gegen Mitte der 90er Jahre des „verflossenen Säkulums konnte man davon sprechen, dass die „Lufthefenfabrikation feste verlässliche Normen angenommen und „die zur befriedigenden Durchführung der Arbeit nöthigen maschi- „nellen, technischen Einrichtungen zur Verfügung hatte.”

Men moet echter niet vergeten, dat bij het begin van Bruun's werkzaamheid Koch's methode van de culturen op de vaste gelatine nog niet was gevonden en van reinculturen voor de techniek nog geen sprake was, zoodat o. a. het verkrijgen van een goede moedergist uitermate bezwaarlijk bleek te zijn. Verder bleek, dat gist, welke eenige malen met een overmaat van lucht was gecultiveerd, langzamerhand geheel degenereerde, of wel, dat sommige gistvariteiten, die in brooddeeg geen gisting veroorzaakten, in groote hoeveelheden waren geproduceerd geworden. Een andere groote moeilijkheid bleek verder gelegen te zijn in de scheiding van vloeistof en gist, nadat de gisting was afgelopen. Bruun heeft al vroegtijdig bedacht, hiervoor centrifuges te gebruiken, maar deze toestellen waren toen nog te onvolmaakt en zijn eerst veel later tot een voldoende graad van perfectie gekomen. Er bleef dus niets anders over, dan de gist door bezinking van de groote overmaat van vloeistof te scheiden. Door dezen eisch te stellen was echter een nieuwe moeilijkheid geschapen, die verzeleken kan worden met die van het Weener procédé. Daar toch is het, zooals wij zagen, niet genoeg, dat er nieuwe gist gevormd is, zij moet bovendien aan den eisch voldoen, om als schuim aan de oppervlakte te treden. In het nieuwe procédé nu kon alleen die gist gewonnen worden, welke binnen redelijken tijd wilde bezinken. Duurt het proces namelijk te lang, dan treedt bacteriëngroei op, waardoor de gist wordt bedorven. Wanneer men nu weet, dat Dr. H. P. Barendrecht later vond, dat het bezinken afhankelijk is van de aanwezigheid van een bepaalde bacterie, *lactococcus agglutinaris*, dan is het begrijpelijk welke moeilijkheden te overwinnen waren om tot een technisch bruikbaar resultaat te komen.

Het is dan ook niet te verwonderen, dat toen in het jaar 1889 een afgevaardigde van Bruun zich tot de Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek te Delft richtte, om met haar een contract te maken voor de uitvoering van Bruun's systeem, het spoedig bleek, dat hetzelfde nog niet in concurrentie kon treden met de toen gevolgde fabricatiemethodes. Er werd daarom besloten, een proef-fabriek te bouwen, ten einde te trachten op grond van den ongetwijfeld juiste grondslag het geheel tot meerdere technische volmaking te brengen en er zijn bijna drie jaren van harden arbeid noodig geweest, voordat besloten kon worden tot den bouw van een luchtgistfabriek, welke in het begin van 1894 in bedrijf kwam.

Ik moet thans nog een oogenblik aandacht vragen voor de, naar ik meen, onomstootelijke bewijzen, die ik in handen heb gekregen omtrent de prioriteit van Bruun's vinding. Het is mij in de eerste plaats gelukt, in Denemarken op te sporen een der vroegere medewerkers van Bruun. Van dezen medewerker ontving ik onder dato 3 October 1912 de volgende verklaring:

„Der Unterzeichnete Diplomingenieur J. B. Bruun, Vorsitzender der Elektrizitäts-Kommission, Mitglied der Patent-Kommission, war. während der Jahre 1881—1883 bei den von Herrn Fabrikant Leutnant Eusebius Bruun errichteten Hefefabriken beschäftigt und kann folgende Aufklärung über die Erfindung der Luftheife geben.

„Der vorerwähnte Fabrikant E. Bruun kam im Jahre 1868 durch Heirat in den Besitz des Landgutes „Möllehusene“ bei Roskilde zu dem eine altmodische Branntweinbrennerei gehörte, für die Bruun sich sehr interessierte und die er in eine moderne Spiritusfabrik umzuwandeln suchte. Wegen ungenügendem Kapital musste Bruun sich indessen aus dem Geschäft zurückziehen und Anderen überlassen, seine Gedanken durchzuführen. Die Spiritusfabrik „Möllehusene“ ist gegenwärtig ein ausgezeichnetes Geschäft. Bruun warf sich nun auf das Studium der Hefephysiologie in der Hoffnung, eine Methode zu finden, die es ermöglichte, Hefe zu gewinnen unter Vermeidung der Bildung von Alkohol, da dieser Letztere damals in Dänemark nicht nach der Höhe der Spiritusproduktion, sondern nach der Grösse der Maische-Bottiche verzollt wurde. Er arbeitete mit diesen Versuchen in den Jahren 1877/79 und er erreichte zuletzt das Ziel, dadurch, dass er der zuckerhaltigen Flüssigkeit während der Gährung reichlich Luft zuführte. Im Jahre 1879 gründete er eine Gesellschaft, die unter dem Namen Hefefabrik „Anker“ (siehe Firmenregister der Stadt Kopenhagen), diese Methode ausnutzen sollte und zu diesem Zwecke im selben Jahre eine kleine Fabrik auf dem Grundstück Blegdams Vej No. 114 Kopenhagen errichtete.

„In dem ersten Jahre nachdem diese Fabrik ihre Wirksamkeit begonnen hatte, wurde die Luftzufuhr noch in recht primitiver Weise vorgenommen, indem die Maische gezwungen wurde während der Gährung in einem flachen Becken von zirka 4 Meter Durchmesser zu zirkulieren. Der Maische wurde durch ein Paar horizontale Flügelräder von der Länge des Radius des Beckens die drehende Bewegung erteilt. Um eine wirksamere Belüftung und damit eine höhere Hefeaussbeute zu erreichen, wandte Bruun

im Jahre 1880 ein kräftiges Gebläse an und ersetzte das flache Becken durch einen Zylinder geringeren Durchmessers, aber 4 bis 5 Meter Höhe. Der Boden des Zylinders wurde aus Kupfer und durchlocht hergestellt und die Luft von unten eingeblasen. Ferner war im inneren ein spiralförmiges Kühlrohr angebracht durch welches andauernd Wasser hindurch geleitet wurde um der Temperatursteigung entgegen zu wirken.

„Im Sommer 1881 errichtete die Gesellschaft in Gemeinschaft mit dem Proprietär Ebbensgaard eine weitere Hefefabrik bei Ebbensgaard's Besitztum „Handbjerg Hougaard“ bei Struer. Es war hier beabsichtigt die Maische als Viehfutter zu verwerten. Da beinahe die ganze Hefeproduktion nach England und nach Schweden verkauft wurde, entschloss die Gesellschaft sich im Jahre 1882 zur Errichtung je einer Fabrik in diesen Ländern. Da die Firma jedoch nicht über das hierfür erforderliche Kapital verfügte, wurde bezüglich des englischen Geschäftes eine neue Gesellschaft „The Anglo-Danish Yeast Co.“ gegründet, die aus der Dänischen Gesellschaft und den Englischen Hefehandlungsfirmen Mawson Swan & Company, Newcastle on Tyne, sowie J. & J. Willan, Durham, bestand. Für Schweden liierte man sich mit dem Hefehändler O. B. Joensson. Die Englische Fabrik wurde in der Stadt Carlisle in der Grafschaft Cumberland errichtet und in dieser Fabrik führte Bruun die wesentliche Verbesserung ein, dass die Hefe mittelst Zentrifugen aus der ausgegohrenen Maische herausgeschleudert wurde, im Gegensatz zu der früheren Methode der Sedimentierung in grossen flachen Becken.

„Die Schwedische Fabrik wurde unmittelbar ausserhalb Linköeping errichtet und nachdem sie im Sommer 1882 in Betrieb genommen war, wurde die Mutterfabrik in Kopenhagen niedergelegt.

„Bruun hat niemals um Patentschutz für seine Erfindung nachgesucht, weil er deren Veröfentlichung vermeiden wollte.“

In hetzelfde schrijven worden verder nog uitvoerige inlichtingen gegeven over een Deen A. W. Houmann (niet Howman) die van Bruun's methode kennis had gekregen en daarna in 1883 in compagnie met een zekeren heer Broechner, een kleine gistfabriek in Hull heeft gebouwd, welke fabriek door J. B. Bruun werd bezocht en een getrouwe copie bleek te zijn van Bruun's Kopenhager fabriek.

J. B. Bruun eindigt zijn schrijven met den volgende passus :

„Ich kann unter Eid bezeugen, dass er (Houmann) es *nicht* ist,

da er zu der Zeit als Bruun die Erfindung machte sich noch niemals mit der Hefe-erzeugung beschäftigt hatte und erst als er von den guten Resultaten der Bruun'schen Erfindung hörte, begann sich mit der Sache zu befassen."

Toen deze verklaring eenmaal in mijn bezit was, heb ik mij in verbinding gesteld met de oude belangrijke firma Mawson Swan & Company te Newcastle, die mij de volgende mededeelingen deed.

"In looking up some old documents we find that Mr. Eusebius Bruun entered into a partnership with Mawson Swan & Company of Newcastle and J. Willan & Company of Durham on the 24th day of January 1882. The partnership was for the manufacture of Yeast under the airprocess. A large warehouse was taken in Carlisle consisting of 2 or 3 floors and this was fitted up as a factory for manufacturing this particular yeast. I don't believe the business was a success, at any rate, it was discontinued after a trial of between one and two years. I conclude therefore it did not show any profit, and there must have been difficulties in the way that at the moment could not be overcome. Most of the matter concerning that date has already been destroyed. I still however have a few figures by me referring to the percentages of grain and also the percentages of yeast obtained, etc."

Het meest waardevol, wat ik van de firma Mawson Swan & Company ontving, waren wel de laatstgenoemde gegevens, bestaande uit een extract van het bedrijfsjournaal van het jaar 1882 en '83, waaruit blijkt dat Bruun reeds toen geheel werkte volgens de beginselen der nieuwe methode. Hij verkreeg gemiddeld circa 22 % gist, berekend op het gewicht der gebruikte grondstoffen, maar er zijn dagen geweest, waarop dit cijfer tot 12 % daalde, en, daar de kwaliteit van het verkregen product zeker veel te wenschen moet hebben overgelaten, is het begrijpelijk, dat deze fabriek geen succes had.

Deze mededeelingen, welke aan duidelijkheid niets te wenschen overlaten, verklaren hoe Dr. Kiby er toe is kunnen komen de oorsprong der luchtgistfabricage in Engeland te zoeken, en de verbreiding van daar uit over Zweden en Denemarken waarschijnlijk te achten.

Schrijver dezes heeft het voorrecht gehad, eenmaal Bruun te spreken, maar deze was op dat oogenblik lichamelijk reeds geheel gebroken en nagenoeg blind. Toch heeft Bruun bij hem een sterken indruk achtergelaten van een man van buitengewone gaven, die

met een onuitbluschbare energie getracht heeft nieuwe methodes te vinden. Ook de memorie, die hij bij gelegenheid van de overeenkomst, waarvan boven sprake is, aan de Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek overhandigde, getuigde van een scherpe opmerkingsgave en een groot vernuft.

Al moet nu ook erkend worden, dat het Bruun niet gelukt is, een in alle deelen bruikbaar procédé te vinden, zoo staat het toch ongetwijfeld vast, dat hij de grondlegger is geweest van de lucht-gistfabricatie, en alle anderen, die daaraan hebben gewerkt, meer of minder gebruik hebben gemaakt van de door hem verkregen ervaringen, en zijn naam dus zeer zeker een eereplaats toekomt in de annalen der chemische industrie.

Delft, 23 Juni 1913.

PERSONALIA.

Dr. W. STORTENBEKER. Gisteren, 11 Juli 1913, was het 25 jaar geleden, dat Dr. W. Stortenbeker (geb. 18 Mei 1862 te 's-Gravenhage) aan de Leidsche Universiteit promoveerde op eene dissertatie „Over de verbindingen van Chloor met Jodium”¹⁾ (zie ook Rec. trav. chim. 7, 152; 1888 en Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 11; 1889). De resultaten, daarin vermeld, vormen met het werk van Bakhuis Roozeboom uit dien tijd het verdienstelijke pionnierswerk op het gebied van de phasenleer.

In 1893 verscheen zijn eerste stuk over mengkristallen, welk onderwerp hem jarenachtereen stof leverde voor theoretische en experimenteele verhandelingen, waarin hij een antwoord zocht op de vraag: Komt mengbaarheid in gekristalliseerden toestand enkel voor bij die stoffen, die groote overeenkomst vertoonen zoowel in chemisch als in kristallografisch opzicht, — ofwel is zij een meer algemeene eigenschap, zooals uit de theorie der vaste oplossingen van Van 't Hoff schijnt voort te vloeien?

In zijn onderzoek over de mengbaarheid van zouthydraten vond S. steun voor eerstgenoemde meening.

Maar ook in andere opzichten achtte hij de vergelijking van kristallijne mengsels met oplossingen van twijfelachtige waarde. Partieele mengbaarheid komt b.v. in den gekristalliseerden toestand niet of bijna niet voor. Verschillende andere onderzoekingen sloten zich hierbij aan: over de isomorfie dan wel isodimorfie van kalium- en thalliumzouten; — over de zure sulfaten dier metalen, waarbij het vraagstuk der stabiliteit en oplosbaarheid van zure zouten de aandacht trok; — over de beide modificatiën van rubidiumbichromaat, die schijnbaar gelijktijdig stabiel zijn; — over het al of niet onderbroken zijn van de isomorfe mengingsreeksen van fluostannaat en fluosilikaat van zink, enz., enz.

Deze zuiver wetenschappelijke studies werden afgewisseld door de beschrijvingen van leven en werken van H. W. Bakhuis Roozeboom en van J. W. Retgers, terwijl wij S. in het Album der Natuur ontmoeten met artikelen over „de theorie der vlam” en over „lederbereiding en wetenschap”.

Reeds in 1887, dus vóór zijne promotie, was Stortenbeker leeraar aan de H. B. S. te Goes, en daarna aan de Zuid-Holl. Leerhoeve voor Zuivelbereiding te Oudshoorn, wat hem aanleiding gaf tot eene studiereis naar Denemarken en Sleeswijk-Holstein, ter bestudeering van „de wijze waarop wetenschappelijk onderzoek dienstbaar kan zijn voor de zuivelbereiding”. Na het overlijden van den stichter der inrichting, Mr. Visser van Hazerswoude, wat het opheffen der Zuivelschool ten gevolge had, vinden we S. in Delft als leeraar aan het Gymnasium aldaar (1892).

In 1896 had zijne toelating plaats als privaats-docent voor de Elektrochemie aan de Leidsche Hoogeschool, terwijl hij gedurende de jaren 1895—1897 op verdienstelijke wijze het Lectorschap vervulde aan het Bataafsch Genootschap en in 1903 als onder-voorzitter van het Natuur- en Geneeskundig Congres fungeerde.

Sints 1898 is Stortenbeker docent aan de Hoogere Krijgsschool te 's-Gravenhage, ook heeft hij jarenlang zitting gehad in de examen-commissies van de Polytechnische School (Examens B en C) en van de Technische Hoogeschool (Propaedeut. ex.).

Met onverzwakte werkkraft zien wij hem, blijkens achterstaande lijst van verhandelingen, voortgaan met wetenschappelijk onderzoek, ondanks zijn vele en vermoeiende ambtsbezigheden.

Wij hopen, dat Stortenbeker nog lang aan Maatschappij en Wetenschap zijne krachten moge blijven wijden, en wenschen hem op dezen 11 Juli hartelijk geluk.

¹⁾ Deze verhandeling lag, in het Fransch opgesteld, voor het Rec. trav. chim. des Pays-Bas gereed, toen Stortenbeker spoedig wenschte te promoveren. Op voorstel van zijn promotor (Prof. van Bemmelen) en met goedvinden der faculteit, werd zij nu ook in het Fransch als dissertatie afgedrukt.

- Verslag studiereis Denemarken. Maandbl. Holl. Mij. v. Landb. 23 Nov. 1890.
- Zur Bestimmung des Jods in seinen Verbindungen. Zeitschr. f. anal. Chem. **29**, 272 (1890).
- Ueber die Chlorjodverbindungen, namentlich in Beziehung zum Raoult'schen Gesetz. Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 183 (1892).
- Over de kleurveranderingen in de oplossing van chloorkobalt. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **1**, 160 (25 Febr. 1893).
- Over mengkristallen van mangaan- en cobaltchloruur. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **2**, 100 (30 December 1893); Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 250 (1895).
- Over de oplosbaarheid van sommige mengkristallen. Handel. Natuur- en Geneesk. Congr. 1895, 107.
- Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen. Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 643 (1896).
- Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen. II. Ibid. **22**, 60 (1897).
- Elektrolytische Trennung von Cadmium und Eisen. Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 409 (1897—98).
- La vie et les travaux de Jean-Guillaume Retgers. Rec. trav. chim. **17**, 102 (1898).
- Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen. III. Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 108 (1900).
- Sur les sulfates thalleux. Rec. trav. chim. **21**, 87 (1902).
- Sur les sulfates de potassium. Ibid. **21**, 399 (1902).
- Ueber Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen. Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 629 (1903).
- Sur l'isomorphisme des sels thalleux et potassiques. Rec. trav. chim. **24**, 53 (1905).
- Sur la recherche de l'iodoforme. Ibid. **24**, 66 (1905).
- Lederbereiding en wetenschap. Alb. d. Natuur 1906, 261.
- Menging van isomorfe stoffen. Handel. Natuur- en Geneesk. Congr. 1907, 235.
- Sur le polymorphisme du bichromate de rubidium. Rec. trav. chim. **26**, 240 (1907).
- Notes sur les sels thalleux. Ibid. **26**, 248 (1907).
- Henri Guillaume Bakhuis-Roozeboom. Ibid. **27**, 360 (1908).
- Sur le bichromate de rubidium. Bull. soc. chim. de France (4) **3**, 481 (1908).
- De theorie der vlam. Alb. d. Natuur 1908, 313.
- Ueber Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen. II. Zinkfluor-silikat und Zinkfluorstannat. Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 618 (1909).
- Dr. W. F. Koppeschaar. In Memoriam. Chem. Weekbl. **6**, 641 (1909).
- Bewegingsverschijnselen bij kwikelectroden. Chem. Weekbl. **7**, 43 (1910).
- Vershil in concentratie tusschen eene oplossing en hare grenslaag. Ibid. **7**, 264 (1910).
- Over een zuur kaliumsulfaat. Gedenkboek Van Bemmelen, 329 (1910).
- Over het stellen van normaaloplossingen. Chem. Weekbl. **9**, 565 (1912).
- Isomorfisme. Ibid. **10**, 361 (1913).