

# CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 19.

8 Mei 1915.

12<sup>e</sup> Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Bibliotheekcommissie. — Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN, Vijftig jaar benzolonderzoek. — Dr. J. J. POLAK, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: Vergadering van 27 Maart 1915. — Boekaankondigingen. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

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

### *Aangenomen als Lid:*

Dr. H. VAN ERP, Leer. H. B. S., Haarlem,

### *Adresveranderingen:*

A. CATS, scheik. ing., Nieuwestad 2, hoek kl. Schavernek, Leeuwarden.

J. C. BERNTRUP, Saxenweimarlaan 42huis, Amsterdam.

Dr. J. W. VAN GEUNS, Balik Papan (O. K. Borneo).

H. GOUWENTAK, Leer. H. B. S., Lomanstraat 219, Amsterdam.

A. RUYS, scheik. ing. b/d. N.V. Utrechtsche Asphaldfabriek v/h. Stein en Takken, Stadhouderslaan 72, Utrecht.

Dr. G. H. LEOPOLD, Ossenmarkt 2, Groningen.

M. C. BASTER, scheik. ing., Mobilisatieadres: Sweelinckstraat 44, 's Gravenhage.

Dr. J. P. WIBAUT, Linnaeusparkweg 110, Watergraafsmeer.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,

Drift 14, Utrecht.

## Bibliotheekcommissie.

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

W. P. JORISSEN.

# VIJFTIG JAAR BENZOLONDERZOEK <sup>1)</sup>

DOOR

A. F. HOLLEMAN.

Op 11 Maart 1890 werd te Berlijn in de groote zaal van het Raadhuis door de Deutsche chemische Gesellschaft een schitterend feest gegeven. De keizer was uitgenoodigd, alsmede vele hoogwaardigheidsbekleeders; wel hadden hij en eenige anderen gemeld, verhinderd te zijn, maar velen waren er toch verschenen, waaronder de Cultusminister, talrijke Geheimräte, Medizinalräte, Geheim-Cabinetsräte en zelfs werkelijke Geh. Ober-Regierungsräte. Verder waren tal van chemische en andere professoren, onder welke mannen met de beroemdste namen, aanwezig.

Dit feest werd gevierd ter eere van AUGUST KEKULÉ, hoogleeraar



Fig. 1. AUGUST KEKULÉ.

te Bonn, en wel ter herdenking van het feit, dat hij vóór 25 jaar de structuurformule van het benzol had opgesteld. HOFMANN opende de vergadering, waarna de feestredenaar BAEYER, KEKULÉ's oudste leerling, het woord kreeg om hem hulde te brengen, waarbij eerstgenoemde gelegenheid had zijne toen nieuwe onderzoekingen over het benzol te bespreken. Daarop volgden toespraken en het aanbieden van adressen door vertegenwoordigers van andere landen; eindelijk kwam de jubilaris zelf aan het woord, om in eene interessante rede zijn dank voor de hem bewezen eer te betuigen. Nooit werd een scheikundige nog tijdens zijn leven zoo gehuldigd voor eene ontdekking.

<sup>1)</sup> Rede uitgesproken op 19 Maart in het Technologisch Gezelschap te Delft en op 27 Maart te Amsterdam in de Vereeniging voor geschiedenis der genees-, natuur- en wiskunde.

KEKULÉ was toen 51 jaar oud. Zijn vader, groszherzoglich Hessischer Oberkriegsrat, wilde hem aanvankelijk voor architect laten opleiden en inderdaad begon AUGUST aan de Universiteit te Giessen zijne studiën in dit vak. Maar LIEBIGS colleges deden hem besluiten, om de studie van den bouw van huizen tegen die van den bouw der moleculen te verwisselen. KEKULÉ, wiens vader met een schoonen titel, maar niet met aardsche goederen gezegend was, werd hierin gesteund door een familielid, dat hem de middelen verschafte om zijne studiën in Parijs voort te zetten. Daar kwam hij in aanraking met GERHARDT, wiens typentheorie hij leerde kennen uit het manuscript van diens beroemde *Traité de chimie*. KEKULÉ was daarna ca. anderhalf jaar privaat-assistent van VON PLANTA, die bij Chur op het kasteel Reichenau woonde. Vandaar ging hij naar London als privaat-assistent bij STENHOUSE, waar hij o. a. met WILLIAMSON in aanraking kwam. Na zich in 1856 als privaat-docent in Heidelberg gevestigd te hebben, werd hij op aanraden van STAS, den beroemden Belgischen scheikundige, in 1858, dus op 29-jarigen leeftijd, tot hoogleeraar in Gent benoemd. Daar was het, dat hij de valentietheorie opstelde, als gevolg daarvan zijn vermaard leerboek begon te schrijven (dat onvoltooid is gebleven) en in 1865 zijne benzoltheorie publiceerde. Niet lang zou hij daarna nog in Gent blijven. In 1867 werd hij naar Bonn beroepen en is daar tot zijn overlijden, in 1896 op 67-jarigen leeftijd, werkzaam gebleven.

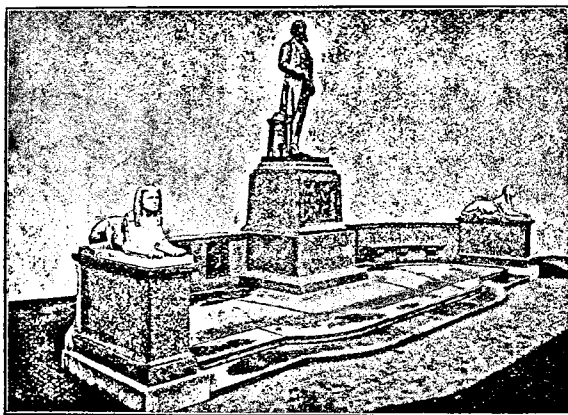


Fig. 2. Monument te Bonn.

In 1903 vinden wij wederom eene aanzienlijke schare hoogwaardigheidsbekleeders (onder welke prins EITEL FRIEDRICH) en beroemde chemici, thans te Bonn, bijeen. Het was voor de onthulling van het KEKULÉ-monument. Thans was zijn leerling en opvolger ANSCHÜTZ de

redenaar; ook thans was de chemische industrie vertegenwoordigd, en vele binnen- en buitenlandsche vereenigingen; Prof. FRANCHIMONT sprak namens de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Des avonds was er een fakkeloptocht der studenten, den volgende dag als slot van het feest eene vaart op den Rijn.

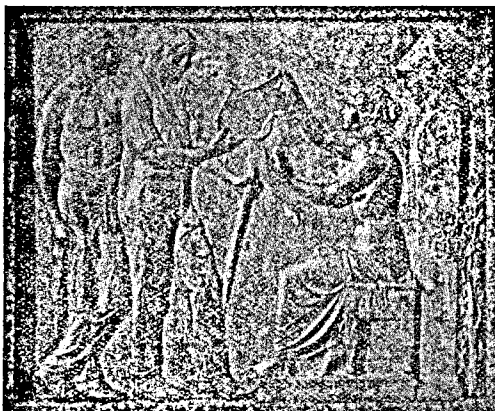


Fig. 3. Relief op het voetstuk van het monument. zich een bronzen relief, eene vrouwenfiguur voorstellende, die aan twee werklieden een zeshoek overhandigt, als symbool der gewichtige diensten, die KEKULÉ'S ontdekking voor de industrie heeft gehad.

25 jaar zijn nu sinds dien Berlijnschen feestavond verlopen. De bekoring, die van KEKULÉ'S persoonlijkheid uitging, door een zijner lofredenaars geschetst als iemand die „sich durch Jugendschönheit, ein natürliches, sicheres Benehmen und eine lebendige Unterhaltungsgabe auszeichnete” is weggefallen; zijn roem als academisch docent leeft nog slechts bij het oudere geslacht voort. Hoe staan wij thans tegenover zijne ontdekking, nu zij 50 jaar oud is?

Het antwoord op deze vraag luidt, dat wij de geniale gedachte ook nu nog blijven bewonderen van den geleerde, die eene theorie schiep, welke na 50 jaar nagenoeg ongerept is gebleven, niettegenstaande de verbazingwekkende vorderingen die de chemie in dat tijdperk heeft gemaakt. Ook thans kunnen wij nog geheel KÖRNER'S woorden uit 1866 onderschrijven: „Ein wichtiger Vorzug dieser Theorie liegt nach meiner „Meinung in der Erklärung, die sie von den Isomerie-erscheinungen „gibt . . . Auszerdem werden Stoffe, die bisher als vereinzelt Glieder, „ohne einen Platz in irgend welchem System einzunehmen, da standen, „nicht nur unter einander, sondern auch mit den bestbekanntesten „Stoffen in natürlicher Weise verknüpft”<sup>1)</sup>); alsmede LADENBURG'S uiting

1) Compt. rend. 63, 564 (geciteerd uit OSTWALD'S Klassiker p. 3).

in 1876: „KEKULÉ hat . . . eine Reihe von Hypothesen über die „Constitution der aromatischen Verbindungen ausgesprochen, die ein „unerwartetes Licht auf diese bis dahin ziemlich vernachlässigte „Körpergruppe warfen. Diese Hypothesen erlaubten nicht nur eine „Erklärung und Sichtung des vorhandenen Materials, sie gestatteten „die Prognose einer groszen Zahl von neuen Tatsachen, und auch „nach dieser Richtung hin haben sich diese Hypothesen als frucht- „bringend erwiesen.“

Dat is inderdaad KEKULÉ's benzoltheorie in al die 50 jaren gebleven. Bij duizendtallen zijn er nieuwe benzolderivaten ontdekt en telkens is gebleken, dat hunne structuur en de isomeriën, die er zich bij voordeden, door den benzolzeshoek te verklaren waren.

Ook in andere richting heeft KEKULÉ's theorie belangrijke gevolgen gehad. In het benzol had men het eerste voorbeeld van een gesloten atoomketen, van een „ringsysteem“. Sindsdien is dat aantal kolossaal vermeerderd; in de laatste uitgave van RICHTERS Lexicon der Kohlenstoffverbindungen vindt men er 367 vermeld, wier derivaten alle weer aan dezelfde wetten der isomerie onderworpen zijn, als de benzolderivaten. Als eene theorie van de verst strekkende beteekenis moet dus KEKULÉ's benzoltheorie worden beschouwd; er zijn nog niet de minste kenteekenen, dat zij terrein verliest en voor eene andere zoude moeten wijken.

Ziehier hoe KEKULÉ in zijne rede op het feest te Berlijn beschrijft, op deze gelukkige gedachte te zijn gekomen:

„Da sasz ich und schrieb an meinen Lehrbuch; aber es ging nicht „recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl „nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gankelten die „Atome vor meinen Augen . . . Mein geistiges Auge . . . unterschied „jetzt gröszere Gebilde mannichfacher Gestaltung. Lange Reihen, „vielfach dichter zusammengefügt; Alles in Bewegung, schlangenartig „sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der „Schlangen erfaszte den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das „Gebilde vor meinen Augen. Wie durch ein Blitzstrahl erwachte ich; „auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht um die Konse- „quenzen der Hypothese auszuarbeiten.“

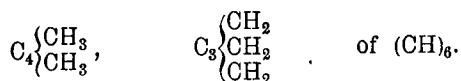
„Für mich war — zegt hij elders in die rede — diese Benzoltheorie „nur eine leidlich naheliegende Konsequenz der Ansichten, die ich mir „über den chemischen Wert der Atome gebildet hatte, also der An- „sichten, die wir jetzt als Valenz- und Strukturchemie zu bezeichnen

„gewohnt sind. „Was hätte ich mit den disponibel bleibenden Verwandtschaften anfangen sollen?“

KEKULÉ aarzelde evenwel, om met zijne theorie voor den dag te komen: „Die Benzoltheorie lag nahezu ein Jahr geschrieben in meinen „Papieren, bis die schöne Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe „von FITTIG und TOLLENS mich zur Veröffentlichung veranlaszte.“

Dit geschiedde in eene verhandeling, gedateerd 27 Januari 1865 <sup>1)</sup> in het Bulletin de la société chimique de Paris. Het jaar daarop volgde eene uitvoerigere publicatie in de Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 137, 129 en in datzelfde jaar 1866 verscheen het tweede deel van KEKULÉ'S leerboek, waarvan het gedeelte, handelende over de benzoltheorie, bijna geheel uit de Annalen is overgenomen; enkel is hier en daar iets toegevoegd of op sommige plaatsen iets weggelaten. Men mag aannemen, naar mij voorkomt, dat de definitieve vorm der theorie in het leerboek is te vinden; voor de motiveering der theorie zal men dus genoemd werk hebben te volgen.

Tot eene juiste waardeering dier motiveering is het wenschelijk, zeer in het kort uiteen te zetten, hoe thans de benzolformule wordt bewezen. Men gaat daarbij van twee stellingen uit: 1°. de zes H-atomen van benzol zijn gelijkwaardig; 2°. er bestaan slechts drie isomere disubstitutieproducten. De gelijkwaardigheid der zes H-atomen kan door drie formules worden uitgedrukt:



Nu kunnen de eerste twee slechts rekenschap geven van twee isomere disubstitutieproducten en zijn dus te verwerpen, zoodat enkel de formule  $(CH)_6$  overblijft. Zullen echter in deze alle zes H-atomen gelijkwaardig zijn, dan moeten de zes CH-groepen eene gesloten keten vormen, want bij een open keten zou men eind- en middenstandige H-atomen hebben en ware dus de gelijkwaardigheid niet aanwezig.

KEKULÉ schrijft nu in zijn Lehrbuch der organischen Chemie <sup>2)</sup> als volgt:

„Wenn man sich von der atomistischen Constitution der aromatischen „Verbindungen Rechenschaft geben will, so musz man den folgenden „Tatsachen Rechnung tragen:

„1. Alle aromatische Verbindungen, selbst die einfachsten, sind an „Kohlenstoff verhältnismäszig reicher als die entsprechende Verbindun- „gen aus der Klasse der Fettkörper.

1) Bull. soc. chim. Paris 1, 98 (1865).

2) Deel II, 494 vlgg. Hier en daar iets ingekort.

„2. Unter den aromatischen Substanzen giebt es, ebenso wie unter den Fettkörpern, zahlreiche homologe Substanzen.

„3. Die einfachsten aromatischen Substanzen enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff.

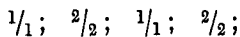
„4. Alle Umwandlungsproducte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit; sie gehören selbst der Gruppe der aromatischen Substanzen an. Bei tiefer eingreifenden Reaktionen wird zwar häufig ein Teil der Kohlenstoffatome, in Form einer Verbindung aus der Klasse der Fettkörper eliminiert, aber das Hauptprodukt ist stets aromatisch, und es enthält mindestens sechs Atome Kohlenstoff. Die Zersetzung hält bei der Bildung dieser Produkte ein, wenn nicht vollständige Zerstörung der organischen Gruppe stattfindet.

„Diese Tatsachen berechtigen zu der Annahme, dass in alle aromatischen Verbindungen eine und dieselbe Atomgruppe oder, wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten sei, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht. An diesen Kern können sich dann weitere Kohlenstoffatome anlagern, und zwar in derselben Weise und nach denselben Gesetzen, wie dies bei den Fettkörpern der Fall ist; so erklärt sich die Existenz der homologen Verbindungen.

„Man muss sich also zunächst von der Constitution dieses Kerns Rechenschaft geben. Es gelingt dies leicht durch folgende Hypothese, die sich in so einfacher Weise aus der jetzt allgemein angenommenen Ansicht, der Kohlenstoff sei vieratomig, herleitet, dass eine ausführlichere Erörterung kaum nötig ist.

„Wenn sich mehrere C-atome mit einander verbinden, so kann dies zunächst so geschehen, dass sich je *eine* Verwandtschaftseinheit des einen Atoms gegen *eine* Verwandtschaftseinheit des benachbarten Atoms bindet.

„Man kann dann weiter annehmen, dass sich mehrere C-atome so aneinander reihen, dass sie sich stets durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Man kann ferner die Annahme machen, die Bindung erfolge abwechselnd durch je *eine* und durch je *zwei* Verwandtschaftseinheiten. Die erste Art der Aneinanderreihung der C-atome erklärt die Homologie und ausserdem die Constitution aller Fettkörper. Die Annahme der Aneinanderreihung nach dem Symmetriegesetz



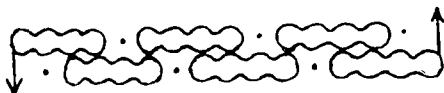
„etc. führt zur Erklärung der Constitution der aromatischen Substanzen, oder wenigstens des Kerns, der aller diesen Substanzen gemeinsam ist.

„Nimmt man nämlich an, *sechs* C-atome seien nach diesem Sym-

„metriegesetz aneinander gereiht, so erhält man eine Gruppe, die wenn man sie als *offene Kette* betrachtet, noch *acht* nicht gesättigte Verwandtschaftseinheiten enthält. Macht man dann die weitere Annahme, die zwei C-atome, welche die Kette endigen, seien unter einander



Offene Kette.



Geschlossene Kette.

Fig. 4. KÉLULÉS eerste benzolformule.

„durch je eine Verwandtschaftseinheit gebunden, so hat man eine *geschlossene Kette* (einen symmetrischen Ring) die noch *sechs* freie *Verwandtschaftseinheiten* enthält.

„Von dieser geschlossenen Kette leiten sich nun alle die Verbindungen ab, die man gewöhnlich als aromatische Substanzen bezeichnet.“

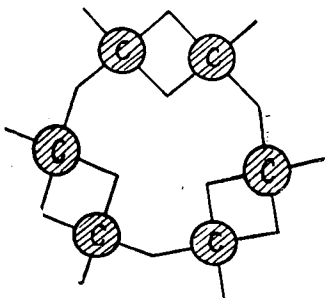


Fig. 5. KÉKULÉS benzolformule in anderen vorm door hem voorgesteld.

Ook indien wij ons voorloopig enkel bepalen tot de argumenten van KÉKULÉ voor de zeshoekformule, zonder nog op de verdeling der enkele en dubbele bindingen te letten, moeten deze ons thans als geheel onvoldoende voorkomen. Voor eene verbinding  $C_6H_6$  toch laten zich verscheidene structuurformules, op grond der tetravalentie van de koolstof afleiden; men denke aan de twee, boven reeds gegevene, en aan HENRY'S dipropargyl. En feitelijk is die tetravalentie de eenige grondslag, waarop de structuur van de kern door KÉKULÉ is gebouwd, daar men terstond inziet, dat de vier boven geciteerde „Tatsachen” daarvoor onbruikbaar zijn. Deze zijn ook enkel aangevoerd, om aan te toonen, dat de aromatische verbindingen allen met benzol samenhangen.

Maar daarin is juist het geniale der formule te zoeken, dat KÉKULÉ op grond van onvoldoende gegevens toch het rechte wist te treffen. Dit blijkt vooral, indien men de benzolformules van zijn tijdgenoot



LOSCHMIDT daarmee vergelijkt. Deze was volstrekt niet de eerste de beste. Hij was een verdienstelijk physicus, van wiens werken BOLTZMANN zegt: „sie bilden eine mächtige Ecksäule, weithin sichtbar, so lange es eine Naturwissenschaft geben wird”. LOSCHMIDT publiceerde in 1861 een werkje, getiteld „chemische Studien”, waarbij hij voor een groot aantal organische verbindingen „Constitutionsformeln” opstelt, op grond van de tetravalentie van het koolstofatoom. Hij neemt daarbij, evenals KÉKULÉ, enkele en dubbele koolstofbinding te hulp. Omtrent de aromatische verbindingen zegt LOSCHMIDT: „Es gibt eine „grosze Gruppe chemischer Verbindungen, welche unvollstellige (on-„verzadigde) Kerne enthalten, die aber das Gemeinsame haben, das „ihnen allen 8 Stellen zur Vollstelligkeit fehlen ( $C_6H_{14}$  hexaan;  $C_6H_6$  „benzol). Man pflegt dieses ganze Gebiet mit der Bezeichnung aromatischer „Säuren zu umfassen. Die hierher gehörige Abteilung jener groszen „Gruppe bildet die Phenylreihe.” En verder: „Das Benzol ist in der „Phenylreihe, was das Sumpfgas in der Methylreihe ist”. LOSCHMIDT beschikte dus reeds in 1861 over vrijwel dezelfde gegevens als KÉKULÉ in 1865. Vergelikt men echter de benzolformules van den eerste met die van den laatste, dan is terstond duidelijk, dat LOSCHMIDT met zijne

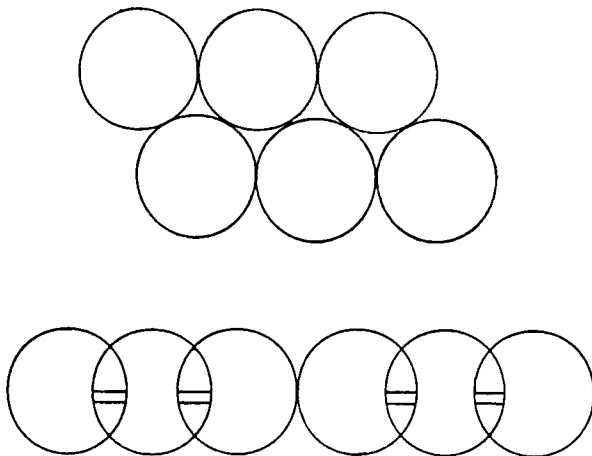


Fig. 6. Benzolformules van LOSCHMIDT.

formules niets kon aanvagen, evenmin als hij tusschen zijne formules, in fig. 6 afgebeeld, een keuze wist te doen, die hij overigens ook onnoodig achtte: „wir können unsere Entscheidung um so mehr in „suspensio halten, als unsere Constructionen (formules) davon unab-„hängig sind.” Hij stelt daarom de atoomgroep  $C_6$  eenvoudig als een cirkel voor, op welks omtrek de 6 H-atomen als kleine cirkels

zijn aangebracht. Gevolgtrekkingen als die van het verschijnsel der plaatsisomerie lieten deze formules niet toe.

Bij de opstelling zijner formule heeft KEKULÉ *geen* gebruik gemaakt van de gelijkwaardigheid der H-atomen van het benzol, hoewel hij vermeldt, dat er van chloorbenzol of van benzoëzuur geene isomeren bestaan. Integendeel, hij voert die gelijkwaardigheid als eene nieuwe hypothese in: „Wenn man in allen aromatischen Verbindungen die „geschlossene Kette  $C_6A_6$  als gemeinschaftlichen Kern annimmt, so „wirft sich sofort eine weitere Frage auf, die für alle aromatische „Verbindungen von grösster Wichtigkeit ist. Es ist die folgende: sind „die sechs noch freien Verwandtschaftseinheiten dieser Kette gleich- „wertig oder besitzen sie vielleicht, veranlaszt durch ihre Stellung zu „den Kohlenstoffatomen, verschiedene Werte. Im Nachfolgenden ist der „ersteren Hypothese der Vorzug gegeben worden, weil sie die ein- „fachste ist und weil dermalen noch keine Tatsachen bekannt sind, „welche die zweite kompliziertere Hypothese wahrscheinlicher er- „scheinen laszen.”<sup>1)</sup>

KEKULÉ toont nu verder in een veertiental bladzijden van zijn leerboek aan, hoe de structuur der belangrijkste aromatische verbindingen door middel zijner formule te verklaren is en eindigt dit betoog met de opmerking: „Es mag schliesslich noch erwähnt werden, dasz „die im Vorgehenden entwickelte Theorie nicht nur die Existenz „zahlreicher, bis jetzt nicht dargestellter Verbindungen andeutet, „welche dermalen bekanten Substanzen näher verwandt sind; sie „lässt ausserdem die Existenz ganzer Kategorien neuer Verbindungen „voraussehen, die dermalen nicht einmal durch einzelne Repräsentanten „vertreten sind; und sie deutet die Wege an, auf welche solche „Substanzen voraussichtlich erhalten werden können.

<sup>1)</sup> KEKULÉ is in zijn leerboek op dit punt positiever dan in zijne verhandeling, Lieb. Ann. 137, 129, vermoedelijk kort te voren geschreven. Hij discussieert daar twee hypothesen: a) alle 6 H-atomen zijn gelijkwaardig; b) zij zijn in twee groepen van drie te verdeelen.

Hij merkt nu op, dat in dit laatste geval er meer isomeren zijn dan in het eerste; men zal dus, door dit aantal te bepalen, tusschen beide hypothesen eene beslissing kunnen treffen:

„Ein Problem der Art könnte auf den ersten Blick völlig unlösbar erscheinen; ich glaube indessen doch, dasz seine Lösung durch das Experiment gegeben werden kann. Man musz nur, nach so viel wie möglich abgeänderten Methoden, eine möglichst grosze Anzahl von Substitutionsprodukte des Benzols darstellen, sie sorgfältigst in bezug auf Isomerie vergleichen, die beobachteten Modificationen zählen und namentlich die Ursache der Verschiedenheit aus der Art der Bildung herzuleiten suchen, und man wird sicher das Problem zu lösen in Stande sein.

„Nun kennt man zwar schon jetzt eine nicht unbedeutende Anzahl von Substitutionsprodukte des Benzols, aber die Anzahl dieser Körper ist nicht grosz genug und einige derselben sind überdies zu unvollständig untersucht, als dasz man auf die vorliegenden Angaben sichere Schlüsse bauen könnte.”

Evenmin als van de gelijkwaardigheid der waterstofatomen, heeft KEKULÉ bij de afleiding zijner formule van het feit gebruik gemaakt, dat er drie isomere reeksen van dissubstitutieproducten bestaan. Hij *kon* — of althans *durfde* stellig niet — dat aantal isomeren ook als grondslag gebruiken, omdat er van de meeste verbindingen  $C_6H_4AB$  ook waarin  $A = B$  is nog slechts twee isomeren bekend waren. Er waren b.v. nog slechts twee phenyleendiaminen, phtaalzuren en amidobenzoëzuren gevonden. Van de trihydroxybenzolen waren enkel pyrogallol en phloroglucine bekend. Anderzijds moet worden erkend, dat er ook geene gevallen waren, waarin meer isomeren bestonden, dan uit zijne formule zouden volgen.

Ter verdere waardeering van KEKULÉ's verdiensten moet ook nog worden opgemerkt, dat er te zijner tijd eenige feiten bekend waren, die met zijne theorie in strijd schenen te zijn. Zoo werd van eenige zijden het bestaan van een lager homolog van benzoëzuur of van benzol voor waarschijnlijk gehouden. Maar ook hier wist hij het juiste van het onjuiste te onderscheiden.

Een der eerste vraagstukken, die zich na de opstelling der benzol-formule voordeden, was om uit te maken of een gegeven biderivaat de structuur 1,2; 1,3 of 1,4 heeft. KEKULÉ zelf hield dit voor zeer moeielijk; „Es ist bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnis kaum „möglich die Orte, an welchen sich die, den Wasserstoff des Benzols „ersetzenden Elemente oder Radicale befinden, auch nur mit einiger „Sicherheit zu bestimmen.” Wel daarentegen om uit te maken of verschillende stoffen tot eene zelfde reeks behooren. Zoo wist hij b.v., doordien zij uit elkander te bereiden zijn, dat chloorsalylzuur (o-Cl-benzoëzuur), salicylzuur en anthranilzuur tot dezelfde reeks behooren. De uitwerking en oplossing van dit vraagstuk heeft men voornamelijk aan KEKULÉ's leerling en assistent KÖRNER te danken; hijzelf heeft daaromtrent slechts enkele hypothesen geuit, zoo b.v. dat het vaste dibroombenzol wel de 1,4-verbinding zal zijn, omdat „ein zweites in „das Monobrombenzol eintretende Bromatom die Nähe des schon vor- „handenen Broms möglichst vermeiden wird.”<sup>1)</sup> Merkwaardigerwijze heeft hij ook dit wederom juist ingezien, hoewel de argumenteering alles te wenschen overliet, want toen reeds was bekend, dat in aethyl-bromide een tweede Br-atoom juist aan dat koolstofatoom treedt, dat ook het eerste bindt. Er moesten dus betere bewijzen worden bijgebracht en in de eerste plaats, wat men thans absolute plaatsbepalingen

1) Lehrbuch II, 553 (1866).

2) Lieb. Ann. 140, 306 (1866).

noemt, worden verricht. Daarvoor kon ook BAEYERS hypothese omtrent de symmetrische structuur van mesityleen<sup>2)</sup>, op grond der vorming dezer verbinding uit aceton, nog nauwelijks gerekend worden, al is ook later bewezen, dat BAEYER juist gezien had.

Inderdaad, eerst KÖRNER kwam met volkomen afdoende bewijzen voor den dag. In 1867<sup>1)</sup> maakt hij er op attent, dat eene verbinding  $C_6H_3X_3$  de asymmetrische structuur 1, 2, 4 moet bezitten, als zij uit alle drie verbindingen  $C_6H_4X_2$  door invoering van X kan worden verkregen.

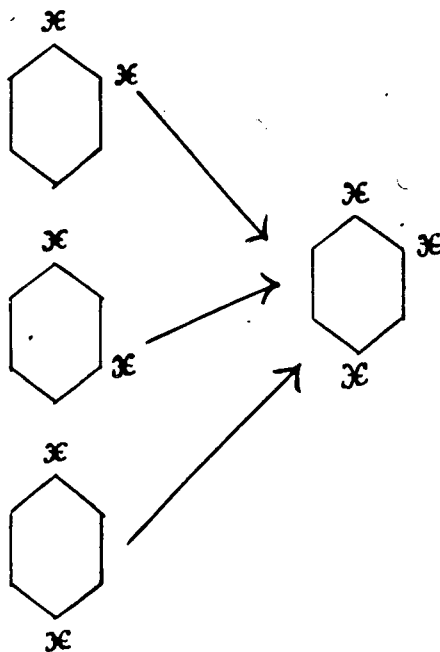


Fig. 7.

In 1869 gaf hij in een zeer weinig bekend tijdschrift, *Giornale di scienze naturali ed economiche di Palermo*, een overzicht van KEKULÉ'S theorie, maar tevens een experimenteel bewijs, hoewel zeer omslachtig, van de gelijkwaardigheid der zes H-atomen van het benzol en voert hierbij de benamingen ortho, meta, para in. Eindelijk, in 1874, volgt zijne groote verhandeling in de *Gazzetta chimica italiana*<sup>2)</sup>, waarin hij het algemeen bekende en naar hem genoemde beginsel der absolute plaatsbepaling opstelt, dit op 126 nieuw door hem bereide

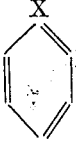
1) Bull. de l'acad. roy. de Belg. [2] 24, 3.


2) Gazz. chim. ital. 4, 305-446 (1874).

benzolderivaten en op talrijke reeds bekende doch opnieuw door hem onderzochte verbindingen toepast en door dit bewonderenswaardige werk de plaatsbepaling, absolute zoowel als relatieve, voor benzolderivaten op een vasten grondslag heeft gezet.

Ook van andere zijde werd het vraagstuk der plaatsbepaling ijverig bestudeerd. Voor de ortho-reeks gaf GRAEBE <sup>1)</sup> in 1869 eene absolute plaatsbepaling, waarbij tevens de structuur van naphthaline werd opgehelderd. Voor de meta-reeks leverde LADENBURG <sup>2)</sup> in 1875 eene absolute plaatsbepaling door het strenge bewijs der symmetrische formule van mesityleen, dat door zijne oxydatie tot mesityleenzuur en daaropvolgende destillatie met kalk in het gewone xylol kon worden overgevoerd, waarvoor dus de m-structuur was vastgesteld. Voor de para-reeks leverde insgelijks LADENBURG in 1869 een absoluten grondslag door het bewijs der p-structuur voor het bij 210° smeltende hydroxybenzoëzuur, zich daarbij steunende op de experimenteele gegevens van HÜBNER en PETERMANN. Zoo kan men dus zeggen, dat het in 1866 onoplosbaar schijnende vraagstuk der plaatsbepaling binnen 10 jaar in zijne hoofdtrekken tot oplossing was gebracht, waaraan behalve de reeds genoemden ook GRIESS belangrijke studiën wijdde; opmerkelijk is het, dat KEKULÉ zelf daaraan geen deel genomen heeft.

Veel moeilijker is het geweest, den inwendigen bouw van het benzol vast te stellen; zelfs zoo, dat men daarin ook thans nog niet volledig is geslaagd. KEKULÉ zelf had de bekende formule met afwisselend enkele en dubbele bindingen voorgesteld. Ook uit een oogpunt van symmetrie verdiende deze formule volgens hem de voorkeur boven andere. Maar reeds in 1868 heeft BAEYER <sup>3)</sup> er de aandacht op gevestigd, dat er met deze formule meer dan drie isomere dissubstitutieproducten

mogelijk zijn; zijn de substituenten gelijk, dan moet  ongelijk

zijn aan ; het aantal isomeren komt dus op 4; zijn zij on-

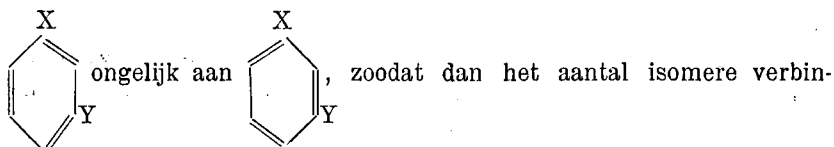
gelijk dan wordt, zooals KÖRNER <sup>4)</sup> in 1869 opmerkte, ook nog

1) Lieb. Ann. 149, 20 (1869).

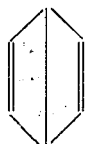
2) Ibid. 179, 163 (1875).

3) Zeitschr. f. Chem. 1868, 120.

4) Giornale di scienze nat. ed ec. di Palermo 5, 237. Zie ook OSTWALDS Klassiker blz. 36.



dingen  $C_6H_4XY$  zelfs 5 moet zijn. Om deze en andere redenen, o. a. dat benzol veel moeilijker halogeen addeert dan onverzadigde ali-phatische verbindingen, werden er andere benzolformules opgesteld, waarvan onderstaanden de voornaamsten zijn:



DEWAR 1867.



CLAUS 1867.



LADENBURG 1869.

Terwijl DEWARS formule weinig instemming vond, en die van CLAUS bijna alleen door hemzelf werd gebezigd, heeft LADENBURGS prisma-



Fig. 8. ALBERT LADENBURG.

formule het meest de aandacht getrokken en is gedurende verscheidene jaren zoo al niet bevoorrecht, dan toch als van gelijke waarde als KEKULÉS formule beschouwd. R. MEYER<sup>1)</sup> zegt b.v. in 1882: „Nach „alledem ist es gegenwärtig kaum „möglich, zwischen der Formel „KEKULÉS und dem Prisma endgültig „zu entscheiden“; en FRANCHIMONT neemt in den eersten druk van zijn voortreffelijken „Leiddraad bij de studie van de Koolstof en hare verbindingen“, in 1878 verschenen, KEKULÉS formule aan, in den tweeden druk van 1881 daarentegen de prismaformule.

Ziehier hoe LADENBURG<sup>2)</sup> zelf haar afleidt.

Hij toont eerst aan, dat de benzolformule  $(CH)_6$  moet zijn; het bewijs op blz. 444 hiervoor gegeven, vindt men hier voor het eerst, waarbij

1) In zijne voortzetting van ERLNMEYERS Lehrb. der org. Chem. II, 102.

2) Theorie d. arom. Verb. 1876.

nog de opmerking wordt gevoegd, dat deze formule de eenige is, die met BERTHELOTS synthese van benzol uit acetyleen is te rijmen. Er blijven dus aan ieder C-atoom drie bindingseenheden over, die tot binding der zes C-atomen onderling kunnen gebruikt worden. Daar echter de C-atomen, wegens de gelijkwaardigheid der H-atomen, allen op dezelfde wijze moeten gebonden zijn, kan dit geschieden, 1<sup>o</sup>. doordien ieder C-atoom aan drie anderen is gebonden; 2<sup>o</sup>. aan twee anderen. Aan de eerste voorwaarde zou — theoretisch gesproken — op twee wijzen kunnen voldaan worden:

a) de drie C-atomen zijn niet onderling verbonden. Men krijgt zoo de formule van CLAUS. In deze kunnen slechts twee isomere disubstitutieproducten zijn, n.l.  $ab = ad = af$  en  $ac = ae$ , want voor de eerste drie zijn de C-atomen  $b, d, f$ , direct aan  $a$  gebonden, moeten dus ten opzichte van  $a$  gelijkwaardig zijn. Later is daarbij nog als argument gevoegd, dat men van  $a$  uit naar  $b$  en  $f$ , maar ook naar  $d$  op vier verschillende wijzen kan komen, telkens van het eene C-atoom over twee anderen naar het tweede gaande. <sup>1)</sup>

b) Twee dezer drie C-atomen zijn ook nog direct aan elkander gebonden, maar niet aan het derde. Dit is de prismaformule, zooals uit de figuur blijkt.

De boven onder 2 genoemde voorwaarde voert tot KEKULÉS formule, die door LADENBURG op de aangegeven gronden wordt verworpen.

De prismaformule, die ook wel in den vorm van fig. 9 wordt geschreven, geeft inderdaad rekenschap van het feit, dat er geene isomere verbindingen  $C_6H_5X$  zijn, en drie isomeren

$C_6H_4XY$ ; om de ortho-, meta- en para-plaatsen te vinden, kan men het best van KÖRNER'S beginsel gebruik maken, waaruit blijkt, dat de substituenten dan moeten worden geplaatst als in onderstaande figuren is aangegeven:

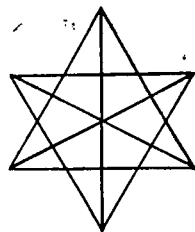
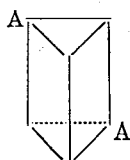
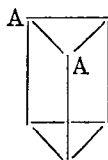


Fig. 9. Prismaformule, waarbij het bovenvlak 180° is gedraaid en op het benedenvlak is geprojecteerd (Davidskruis).



ortho



meta



para

Ook de gevallen van isomerie bij hooger gesubstitueerde benzol-

1) V. MEYER und JACOBSON, Lehrb. d. org. Chem. II, 53.

derivaten worden door haar even goed als door KEKULÉ'S formule weergegeven. Daar zij geene dubbele bindingen bevat, verdwijnt het verschil tusschen de beide ortho-verbindingen; ook de moeilijker additie vindt door haar eene uitdrukking. Zoo schenen door deze nieuwe formule op eenvoudige wijze de moeilijkheden tot oplossing te zijn gebracht. Daarbij kwamen nog twee andere argumenten. JULIUS THOMSEN had de verbrandingswarmte van een groot aantal organische verbindingen gemeten en zijne gegevens nu omgekeerd gebruikt, om uit die warmte hunne structuur af te leiden, doordien hij voor de enkele, dubbele en drievoudige binding bepaalde bedragen aan calorisch effect berekende. Uit de verbrandingswarmte van benzol leidde hij af, dat er negen enkele C-bindingen in moeten voorkomen, zooals in LADENBURG'S formule. Mochten er al pessimisten gevonden worden, die THOMSEN'S conclusie nog niet zoo grif wilden aanvaarden, BARTH deed in 1881 eene zuiver chemische ontdekking, die allen twijfel scheen weg te nemen. Bij de inwerking van salpeterigzuur op pyrocatechine had hij n.l. een zuur verkregen, en wel in goede opbrengst, dat bij verwarming zeer gemakkelijk  $\text{CO}_2$  ontwikkelde en daarbij tartronzuur gaf. Aan dit zuur, het carboxytartronzuur genaamd,

werd daarom de structuurformule  $\text{HO}-\overset{\text{CO}_2\text{H}}{\underset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}}}-\text{CO}_2\text{H}$  toegeschreven; de

aanname dat het uit de afbraakproducten van de uiteengevallen benzolkern door opbouw zoude ontstaan, scheen door zijne ontleedbaarheid onwaarschijnlijk; een zuur van deze structuur kon echter enkel uit een benzol met de prismaformule, niet met de ringformule gevormd worden.

De overwinning leek volkomen. Zooals het menigmaal dan gaat,

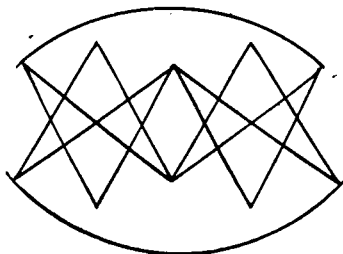
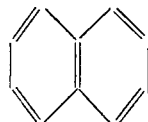


Fig. 10. Naphtaline volgens LADENBURG.



Volgens KEKULÉ.

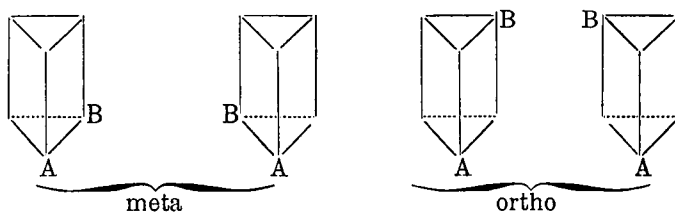
men luisterde niet meer naar bezwaren. Er waren chemici, die de opmerking maakten, dat in de prismaformule de ortho-standige groepen



zoo ver mogelijk van elkander verwijderd, metastandige direct naast elkander staan, hoewel de laatsten niet, de eersten dikwijls op elkander inwerken. Ook de naphthalineformule en die van andere hoogere koolwaterstoffen met gecondenseerde ringsystemen baarden bij de toepassing der prismaformule moeilijkheden; maar men vond eene oplossing, voor naphthaline b.v. vorenstaande formule, al was die ook veel minder fraai dan de naphthalinestructuur, afgeleid uit KÉKULÉ'S formule.

Evenmin had eene poging van KÉKULÉ<sup>1)</sup> zelf, uit 1872, om het bezwaar van het grooter aantal isomeren  $C_6H_4XY$  te ondervangen, veel indruk gemaakt, hoewel het door zijn beroemden naam gesteund werd. Hij beproefde n.l. aan de moeilijkheid te ontkomen, door eene mechanische verklaring der valentie in te voeren, volgens welke de valentie van een element wordt bepaald door het relatieve aantal botsingen, die het in de tijdseenheid door andere atomen ondergaat. Zijn twee atomen met ééne bindingseenheid vereenigd, dan botsen zij in de tijdseenheid eens tegen elkander, dubbel gebonden atomen tweemaal. Door toepassing van dit denkbeeld op benzol komt hij tot het besluit, dat b.v. in het tijdsdeeltje 1 ieder koolstofatoom met het eene naburige, in de daaropvolgende tijdseenheid met het andere tweemaal botst, m.a.w. dat de dubbele binding zich voortdurend tusschen de atomen 1, 2 en 6 verplaatst, waardoor dan het verschil tusschen de ortho-plaatsen 1,2 en 1,6 zoude komen te vervallen.

Nog minder indruk maakte een argument, dat door den 24-jarigen leeraar aan de Rijksveeartsenijschool te Utrecht, VAN 'T HOFF<sup>2)</sup> tegen LADENBURG'S formule in 1876 werd ingebracht. Eerstgenoemde veroorloofde zich n.l. de opmerking, dat ook bij de prismaformule zoowel de twee ortho- als de twee m-plaatsen, bij bezetting door ongelijke substituenten, tot ongelijke producten voeren:



want deze figuren zijn niet tot bedekking te brengen, zoodat daardoor een der voordeelen der prismaformule zou komen te vervallen.

Deze opmerking viel niet in goede aarde. VAN 'T HOFF'S „voorstel

1) Lieb. Ann. 162, 87 (1872).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1881 (1876).

tot uitbreiding der formules in de ruimte", in 1874 gedaan, werd nog voor weinig meer dan een hersenschim gehouden; en karakteristiek is dan ook het antwoord van LADENBURG <sup>1)</sup>. Als een berisping van een meester aan een schooljongen klinkt het: „VAN 'T HOFF trägt in „die Formeln etwas hinein, welches ich und die meisten Chemiker mit „mir absichtlich daraus fernhalten. Ich meine räumliche Vorstellungen. „Das was ich unter einer Formel verstehe und was ich dadurch ver- „stehen will, habe ich an verschiedenen Orten, besonders aber in der „von VAN 'T HOFF citierten Schrift: Theorie der aromatischen Verbin- „dungen ausgesprochen: Durch die Formel soll Rechenschaft gegeben „werden von Zusammensetzung, Molekulargröße und der Bindungs- „weise der Atome.

„VAN 'T HOFF *wird zugeben müssen*, dass von diesem Standpunkt „aus die 2 obigen Formeln <sup>2)</sup> *absolut gleich* sind und dass also für „mich und für alle Chemiker, welche durch die Formeln der Bindungs- „weise ausdrücken wollen, die Prismaformel wirklich das leistet, was „ich von ihr behauptet habe.

„Es ist nicht meine Absicht zu untersuchen, in wie weit es einst- „weilen überhaupt möglich oder berechtigt ist, Formeln zu räumlichen „Vorstellungen zu benutzen, doch möchte ich mir noch eine kurze „Bemerkung erlauben. Wenn VAN 'T HOFFS räumliche Anschauungen „ihm wirklich nicht gestatten, die beiden obigen Formeln für identisch „zu erklären, so bitte ich ihn, sich für seine Spezialzwecke einer anderen „Benzölformel zu bedienen, welche von mir neben dem Prisma auf- „geführt wurde und für mich allerdings mit diesem identisch ist. Es „ist das sogenannte Davidskrenz.

„Auch VAN 'T HOFF wird die 2 nebenstehenden Formeln absolut „identisch finden müssen.”

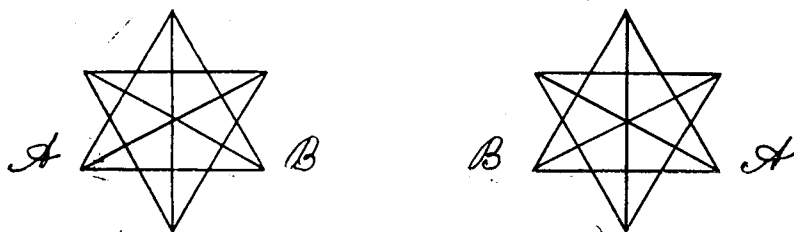


Fig. 11.

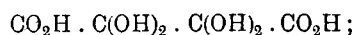
Toch zou de prismaformule, zij het dan met of zonder Davidskruis,

<sup>1)</sup> Ber. der deutsch. chem. Ges. **10**, 1154 (1877).

<sup>2)</sup> Voor m-derivaten, zie blz. 455.

geen stand houden; alhoewel zij niet ten val kwam door VAN 'T HOFFS denkbeelden omtrent de ligging der atomen in de ruimte, daar deze eerst ingang begonnen te vinden, toen het pleit al beslecht was.

KEKULÉ <sup>1)</sup> zelf, die ook gedurende eenigen tijd van meening was, dat de formules van CLAUS en van LADENBURG „eine besondere Wahrscheinlichkeit” hadden, o.a. daarom, omdat hem de ligging der 6 C-atomen in een plat vlak minder waarschijnlijk voorkwam dan eene ligging in de ruimte, maar die door chemische overwegingen weder tot zijne oorspronkelijke formule was teruggekomen, bracht aan de prismaformule in 1883 de eerste belangrijke stoot toe, door te bewijzen <sup>2)</sup>, dat de formule van BARTH voor het carboxyatartronzuur onjuist is. Hij maakte vooreerst de opmerking, dat de heeren, die in de vorming van dit zuur uit pyrocatechine zulk een belangrijken steun voor LADENBURGS prisma zien, wel eens hadden mogen bedenken, dat benzol bij oxydatie kleine hoeveelheden benzoëzuur oplevert, door intermediaire vorming van een weinig diphenyl en dat de vorming van diphenylderivaten uit hydroxybenzolen nog veel gemakkelijker geschiedt; door welke aanname dan de vorming van carboxyatartronzuur uit pyrocatechine zeer wel te verklaren ware geweest. Maar het nauwkeurige onderzoek van BARTH's zuur leverde verder als resultaat, dat aan dit zuur de formule van tetrahydroxybarnsteenzuur toekomt:



KEKULÉ komt hierdoor tot de conclusie: „[Es] ist wohl kaum „zu verkennen, dasz sich die „Bildung der Dioxyweinsäure „(d. i. bovenstaand zuur) aus „Brenzkatechin leichter erklä- „ren lässt wenn für das Benzol „die Sechseckformel, als wenn „man die Prismenformel annimmt.”



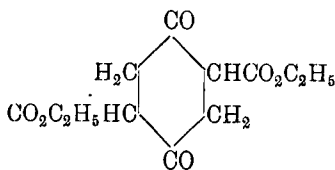
Fig. 12. ADOLF BAEYER.

Was door dit onderzoek het vertrouwen in de prismaformule al aan het wankelen gebracht, de genadeslag werd er aan toegebracht

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 162, 77 (1872).

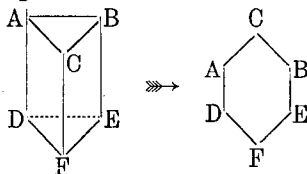
<sup>2)</sup> Ibid. 221, 230 (1883).

door BAEYERS <sup>1)</sup> uitvoerige en geniale benzolonderzoekingen. Eenige jaren te voren was door HERMANN de succinylbarnsteenzure ester, door condensatie van twee moleculen barnsteenzure ester, ontdekt. Deze verbinding diende als uitgangspunt voor de experimenteële behandeling van het volgende denkbeeld.

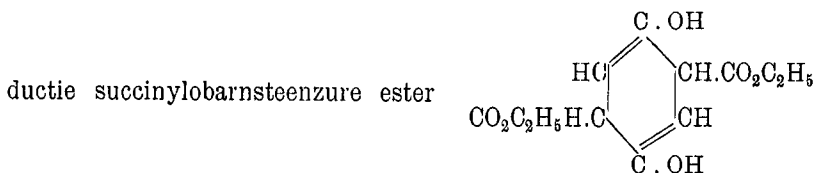
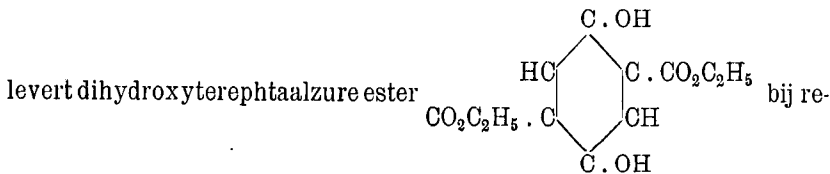


Reduceert men een benzolderivaat tot een cyclohexaanderivaat, dan blijven de o-, m- en p-plaatsen, bij aannahme van KEKULÉS formule behouden. Bij de prismaformule

kan de overgang in cyclohexaanverbinding slechts hebben als de verbindingen AB, DE en CF worden verbroken. Hierbij zijn echter de p-verbindingen AD en BE in o-verbindingen overgegaan.



Kan men dus bewijzen, dat bij de reductie van een benzol- tot een cyclohexaanderivaat twee p-plaatsen behouden blijven, dan is daarmee de prismaformule veroordeeld. Inderdaad liet zich dit bewijs op verschillende wijzen bijbrengen. Zoo

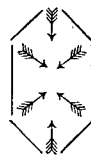


(tautomere vorm). Phtaalzuur geeft door opname van 6 H-atomen een zuur, dat even gemakkelijk als dimethylbarnsteenzuur een anhydride geeft, terwijl het reductieproduct van isophtaalzuur dit niet doet. In hexahydrophtaalzuur moeten de twee carboxylen dus nog op o-plaatsen staan, die echter in de prismaformule m-plaatsen zijn.

BAEYERS onderzoek heeft zich niet bepaald tot de definitieve verwerping der prismaformule, maar nog omtrent een ander belangrijk punt opheldering gegeven. Volgens KEKULÉS formule komen er in benzol drie dubbele bindingen voor. Toch gedraagt het zich niet als

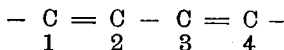
<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 1797 (1886); Lieb. Ann. 245, 103 (1888); Ibid. 251, 257 (1888); Ibid. 258, I, 145 (1890); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1235 (1890); Lieb. Ann. 269, 145 (1892); Ibid. 276, 255 (1893).

een sterk onverzadigd lichaam. Er moest dus onderzocht worden of in gesloten atoomketens, die geen benzolderivaten zijn, de dubbele bindingen in aard gewijzigd zijn. Door een uitvoerige studie der partieel gereduceerde phtaalzuren bleek dit niet het geval te zijn. Zesringen met een en twee dubbele bindingen gedragen zich geheel als onverzadigde stoffen. Zoodra er echter een derde dubbele binding in den ring zou moeten ontstaan, verdwijnen de onverzadigde eigenschappen en krijgt men echte benzolderivaten. Dit verschijnsel dient door eene benzoltheorie verklaard te worden. Hiertoe voert BAEYER de *centrische formule* in, die moet uitdrukken, dat de zes CH-groepen met een zeer groote vastheid aan elkander gebonden zijn. Nu merkt hij echter op, dat die vastheid van binding sterk kan varieeren; als voorbeeld voert hij het phloroglucine aan, dat zich bijna geheel als een onverzadigde aliphatische verbinding gedraagt. Anderzijds nadert het benzol zelf tot het „ideale benzol” der centrische formule, waarbij de vierde binding van ieder koolstofatoom voor onze waarneming verdwijnt. BAEYER komt derhalve tot het besluit dat er twee grenstoestanden zijn aan te nemen voor de kern in de aromatische verbindingen, waarvan de eene door KEKULÉS, de andere door de centrische formule wordt voorgesteld.



In de centrische formule bestaat niet meer het verschil tusschen twee o-plaatsen; door de bijzondere bindingswijze der C-atomen, die in de aliphatische reeks niet voorkomt, wordt van het „aromatische” karakter rekenschap gegeven; zoo scheen dus thans aan alle eischen te zijn voldaan.

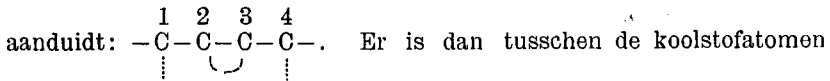
Toch werd een nieuw gezichtspunt omtrent het benzolprobleem ongeveer 13 jaar later door J. THIELE <sup>1)</sup> geleverd, en wel naar aanleiding daarvan, dat men de bindingseenheden niet langer als ondeelbaar was gaan beschouwen. Men was tot het begrip der partieele valenties gekomen, voornamelijk door hetgeen er geschiedt als addities aan een zoogenaamd geconjugeerd systeem van dubbele bindingen



plaats vinden. Hierbij heeft n.l. additie aan de C-atomen 1 en 4 plaats, terwijl er tusschen de atomen 2 en 3 eene dubbele binding ontstaat. THIELE verklaarde dit door aan te nemen, dat bij de dubbele binding de bindingseenheden der C-atomen niet geheel in werking zijn getreden. Daarbij vereenigen zich dan de partieele bindingen van de atomen

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 306, 125 (1899).

2 en 3, terwijl die van 1 en 4 vrij blijven, zooals het volgende schema



2 en 3 eene *latente dubbele* binding aanwezig. Bij addities worden de partieele vrije valenties aan 1 en 4 verzadigd en de latente dubbele binding tusschen 2 en 3 gaat in eene gewone over. In benzol zijn nu volgens KÉKULÉ drie dubbele bindingen aanwezig; volgens het bovenstaande moeten de partieele valenties zich daarin allen binden. Benzol

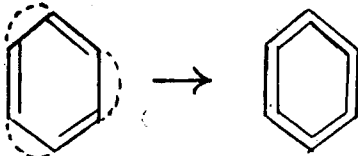


Fig. 13. Formule van THIELE.

is dus volgens deze voorstelling eene verzadigde verbinding. Daar door de vereeniging der partieele valenties ook de oorspronkelijke drie dubbele bindingen inactief zijn geworden kan men hen van de drie latente dubbele bindingen

niet meer onderscheiden en dient benzol dus als een gesloten atoomketen met 6 inactieve dubbele bindingen te worden beschouwd. Het verschil tusschen de twee o-plaatsen bestaat dus ook niet meer. Worden er echter twee of vier H-atomen aan benzol geaddeerd, dan moet een deel der partieele valenties weder vrij blijven, waardoor onverzadigde verbindingen moeten ontstaan, zooals de ervaring leert. Daar ook het geringere addeerend vermogen door deze formule tot uitdrukking komt, was hiermede alles bereikt wat men redelijkerwijze mocht wenschen, zoodat de akten omtrent deze lastige quaestie gesloten konden beschouwd worden, wanneer zich niet wederom eene moeilijk had voorgedaan, die van ernstigen aard lijkt.

De nieuwe kink in den kabel wordt veroorzaakt door WILSTÄTTERS <sup>1)</sup> cyclo-octotetraëen van geheel dezelfde structuur als benzol, maar met geheel andere eigenschappen. Het is eene gele vloeistof, die aan de

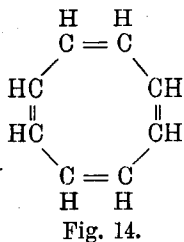


Fig. 14.

WILSTÄTTERS  
cyclo-octotetraëen.

lucht amorphe vlokken afzet, en zich sterk onverzadigd gedraagt. Indien de structuur dezer verbinding werkelijk zoo is, wordt ook THIELES formule onhoudbaar. Naar mij echter voorkomt, is die structuur nog niet volkomen afdoende bewezen; er is in het geheel nog slechts 2.5 gr. van verkregen en een nader onderzoek zal hier licht moeten brengen.

Dat men ook door physico-chemisch onderzoek het benzolprobleem heeft trachten op te lossen, is haast

1) Ber. d. deutsch chem. Ges. **44**, 3423 (1911).

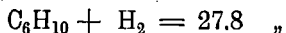
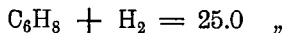
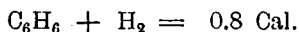
van zelf sprekend. Van de talrijke pogingen, in die richting gedaan, zal ik er slechts twee vluchtig beschouwen: de thermochemische en de refractometrische.

Ik vermeldde reeds, dat THOMSEN indertijd uit zijne metingen, omtrent de verbrandingswarmte van benzol meende te mogen besluiten, dat er in die verbindingen geen dubbele bindingen, maar 9 enkele aanwezig zijn. Eenige jaren later kwam hij echter tot het tegenovergestelde resultaat. Door STOHMANN <sup>1)</sup> zijn in 1893 nadere proefnemingen gedaan, die aanzienlijk tot klaring dezer aangelegenheid hebben bijgedragen.

Door BAEYER was experimenteel aangetoond, dat dihydrobenzol en tetrahydrobenzol, met hunne derivaten, zich als sterk onverzadigde verbindingen gedragen, maar dat dit karakter verdwijnt, als men eene derde dubbele binding in den ring brengt. STOHMANN onderzocht nu aan geheel zuiver materiaal, dat hij van BAEYER verkreeg, de verbrandingswarmte van zulke partieel gehydeerde benzolen. Hij verkreeg o.a. hierbij de waarden, in onderstaande tabel samengevat; het zijn de verbrandingswarmten voor 1 mol. bij constante drukking.

	Verbr.w.	Vershil
$C_6H_6$	779.8	} 68.2
$C_6H_8$	848.0	
$C_6H_{10}$	892.0	} 44.0
$C_6H_{12}$	933.2	
		} 41.2

Bij de opname van het eerste H-paar is het verschil in verbrandingswarmte dus veel grooter dan bij de volgende paren. Bedenkt men, dat de verbrandingswarmte voor  $H_2 = 69.0$  Cal. is, dan kan men het verkregen resultaat ook nog aldus voorstellen:

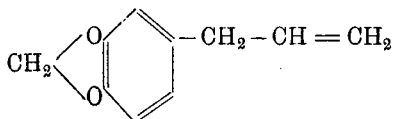


waardoor nog duidelijker blijkt, dat bij de opname van het eerste paar H-atomen iets geheel anders gebeurt, dan bij de volgende. STOHMANN komt dan ook tot het resultaat, dat in benzol geen drie gelijkwaardige dubbele bindingen aanwezig kunnen zijn. Hij komt dus tot de centrische formule; het is evenwel duidelijk, dat zijne proeven evenzeer als bewijs van THIELES formule kunnen dienen.

Het refractometrische onderzoek scheen aanvankelijk tot de formule

1) Journ. f. prakt. Chem. (2) 48, 452 (1893)

van KĒKULĒ met drie dubbele bindingen te leiden; want de moleculaire refractie, voor benzol gevonden, stemt geheel overeen met de waarde, die men uit de atoomrefracties kan berekenen, als men in benzol drie dubbele bindingen aanneemt. Gevonden was n.l. voor  $C_6H_6$ ;  $M_D = 25.99$ ; ber. 26.09. Nu heeft evenwel v. ROMBURGH een koolwaterstof  $C_6H_8$  bereid, het hexatrien, waaraan ongetwijfeld de structuur  $H_2C = CH - CH = CH - CH = CH_2$  toekomt. Berekent men voor deze verbinding de moleculaire refractie (de drie dubbele bindingen natuurlijk in rekening brengende) dan verkrijgt men:  $M_D = 28.52$ ; maar de waarneming geeft de veel hogere waarde  $M_D = 30.59$ ; er is dus een exaltatie van + 2.07. Daar in benzol volgens KĒKULĒ dezelfde opvolging van enkele en dubbele bindingen te vinden is, ware dus ook hier eene hooge exaltatie te verwachten geweest. Dat deze er niet is, kan niet aan de ringsluiting worden toegeschreven; want voor cyclohexaan is de berekende moleculaire refractie 27.71, de gevondene 27.70. Het uitblijven der exaltatie vindt echter wederom zijne verklaring in THIELES formule, omdat men daarin de „neutrale conjugatie” heeft, zooals boven is uiteengezet. Deze verklaring vindt steun in waarnemingen, die aan enkele benzolderivaten met onver-



verzadigde zijketens zijn gedaan. Zoo vindt men b.v. voor safrol de moleculaire refractie  $M_D = 45.9$ , ber. 45.8.

Voor het isosafrol echter, waarin een geconjugeerd systeem van dubbele bindingen tusschen de zijketen en de kern mogelijk is, en men dus geene neutrale conjugatie meer aantreft, is voor  $M_D$  gevonden 47.6, maar berekend 45.8;

waarbij dus weder eene exaltatie te voorschijn komt.

Vergelijkt men eindelijk de moleculaire refractie van benzol met

Formule	Mol. refr. $M_D$	Vershil.
$C_6H_6$	26.13	} 0.38
$C_6H_8$	26.51	
$C_6H_{10}$	27.01	} 0.50
$C_6H_{12}$	27.45	



die zijner hydreringsproducten, dan blijkt uit vorenstaand tabelletje, dat ook hier het verschil in moleculaire refractie voor de opname van het eerste paar H-atomen van dat voor de volgende afwijkt.

Ten slotte is nog iets over *benzolformules in de ruimte* te zeggen. Reeds in 1869 heeft KÖRNER, met de atoommodellen van KEKULÉ, zoodanige formule gegeven. Hierbij liggen de koolstoftetraëders beurtelings boven en onder het vlak van een zeshoek. Zij heeft echter vele gebreken. De meta-waterstofatomen staan daarbij in elkanders nabijheid, de o-H-atomen daarentegen ver van elkander verwijderd. Isophtaalzuur zou dus een anhydride moeten geven, phtaalzuur niet. Ook zouden de o- en m-disubstitutieproducten van de formule  $C_6H_4XY$ , als kunnende vormen twee niet tot bedekking te brengen spiegelbeelden, in optische isomeren moeten splitsbaar zijn.

Legt men de koolstof-tetraeders aan denzelfden kant van het vlak van den zeshoek, dan krijgt men de sterische voorstelling van de centriscche en van de diagonaalformule. Voor deze geldt ook het daareven genoemde optische bezwaar, maar ook dat de formules van naphthaline en andere gecondenseerde kernen er moeilijk door worden voor te stellen, wat overigens ook tegen KÖRNER'S formule is aan te voeren.

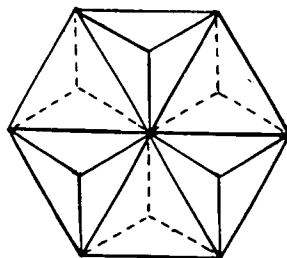


Fig. 15.  
Ruimtemodel van KÖRNER.

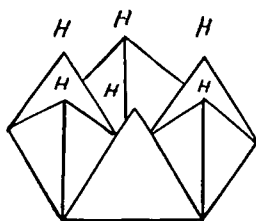


Fig. 16.  
Ruimtemodel der centriscche formule.

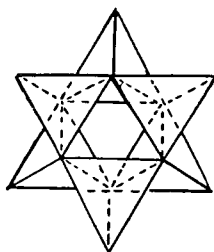


Fig. 17.  
Ruimtemodel van SACHSE.

De ruimteformule van SACHSE <sup>1)</sup> heeft veel van zich doen spreken en heeft nog wel aanhangers. Men verkrijgt het model op de volgende wijze: Van een regelmatig octaëder worden twee parallele vlakken verwijderd; op elk der overblijvende zes vlakken wordt vervolgens

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2530 (1888); Ibid. 23, 1363 (1890).

een regelmatige tetraëder geplaatst. Inderdaad heeft deze formule ook vele voordeelen. De gewone isomerieverschijnselen zijn er zeer goed mede te verklaren; de vorming van gecondenseerde ringsystemen is er mede mogelijk; de stabiliteit van benzol wordt er voortreffelijk door uitgedrukt; men heeft er geene isomere ortho-verbindingen in. Aan bijna alle eischen wordt dus voldaan. Daar staat echter tegenover, dat verbindingen  $C_6H_4XY$  wederom optische isomere zouden moeten vertoonen. Het zou natuurlijk toevallig kunnen zijn, dat de pogingen om zulke stoffen in optische componenten te splitsen, op niets zijn uitgelopen. Maar daar men ook in de natuur vele stoffen van dit type kent (salicylzuur, enz.) die steeds bleken optisch inactief te zijn, moet men wel tot het besluit komen, dat inderdaad die verbindingen geene racemische producten voorstellen. Ook is tegen SACHSE's formule in te brengen, dat men er even goed wisselwerking tusschen metaal tusschen ortho-substituenten mede zoude kunnen verwachten. Eindelijk is tegen deze formule ingebracht, dat ook nu te verwachten zoude zijn, dat eene verbinding  $C_8H_8$  zeer bestendig moest zijn, waarbij op alle 8 vlakken van den octaëder een tetraëder is geplaatst, maar dat een zoodanig lichaam nooit is waargenomen. Hoe vernuftig dus ook bedacht, moet men tot het besluit komen, dat ook dit ruimte-model niet het ware kan zijn.

De mogelijkheid van optische isomerie der verbindingen  $C_6H_4XY$  is enkel te omgaan door de aanname, dat alle zes C-atomen met alle 6 H-atomen in een zelfde platte vlak gelegen zijn. Deze aanname, die op het eerste gezicht zeer onwaarschijnlijk lijkt, vindt niettemin in KEKULÉ's formule, in de ruimte voorgesteld, eenen voortreffelijken en ongedwongen vorm, die nagenoeg onveranderd kan blijven als men er THIELES wijziging aanbrengt.

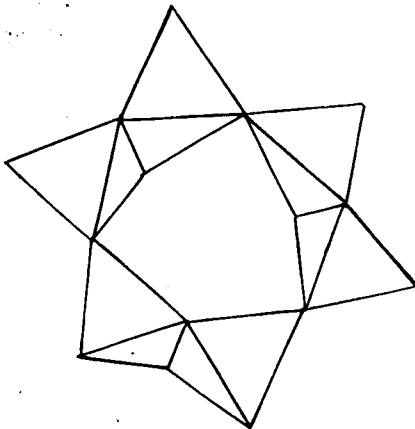


Fig. 18. KEKULÉ's benzolformule in de ruimte voorgesteld.

Wij zien dus, dat de formule van KEKULÉ (met THIELES wijziging) ook thans nog beter dan alle andere voorgestelde formules met de feiten in overeenstemming is. Maar wat vóór 50 jaar enkel

een geniale gedachte was, is thans door den onvermoeiden arbeid van velen tot den stevigen grondslag der aromatische chemie geworden.

---

**Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.**  
**Vergadering van 27 Maart 1915.**

---

ERNST COHEN EN W. D. HELDERMAN. „*De metastabiliteit onzer metaal-wereld als gevolg van Allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physica en Techniek.*” IV. „*De noodzakelijkheid van de herziening der gegevens der thermochemie.*” I.

De tot dusver bepaalde reactiewarmten van metalen zijn geheel toevallige waarden, daar steeds verschillende modificaties naast elkaar aanwezig waren. Dit geldt in het bijzonder van vroegere bepalingen der reactiewarmte tusschen kadmium en HCl. Evenzoo is dit het geval met gegevens aangaande de latente smeltwarmte der metalen, bij welke bepalingen nooit rekening gehouden werd met de samenstelling van metaal en smelt. Dit blijkt uit gegevens uit de litteratuur betreffend K, Pb, Na, Sn, waarbij onderlinge afwijkingen van 10–80 % voorkomen.

ERNST COHEN. „*De Allotropie van Bismuth.*” II.

Dilatometrisch blijkt, dat de ligging van het vroeger gevonden overgangspunt van bismuth afhankelijk is van de voorgeschiedenis van het metaal. Hieruit wordt besloten, dat meer dan twee modificaties naast elkaar kunnen optreden.

A. W. K. DE JONG. „*Inwerking van zonlicht op de kaneelzuren.*”

$\beta$ -truxillzuur werd verkregen door belichten van allokaneelzuur, waarbij smelten van het zuur of toevoegen van benzoëzuur,  $\alpha$ - of  $\beta$ -truxillzuur aan het allozuur nadeelig, vermengen met kaneelzuur voordeelig is voor de vorming van het  $\beta$ -truxillzuur. Dit laatste is te verklaren door aan te nemen, hetzij dat  $\beta$ -truxillzuur uit 1 mol. allozuur en 1 mol. normaal kaneelzuur gevormd wordt, hetzij dat het allozuur niet direct, maar slechts over het normaal kaneelzuur het  $\beta$ -truxillzuur oplevert. Deze laatste verklaring is de juiste, blijkens bepaling van de hoeveelheden  $\alpha$ - en  $\beta$ -truxillzuur, gevormd na gelijken belichtingstijd uit normaal-, allo-, of normaal + allozuur.

Gepoederd kaneelzuur levert alleen  $\alpha$ -truxillzuur; kristallen van kaneelzuur leveren zoowel  $\alpha$  als  $\beta$ .

F. M. JAEGER. „Onderzoekingen over PASTEUR'S beginsel omtrent het verband tusschen moleculaire en fysieke asymmetrie." I.

Ook zonder aanwezigheid van asymmetrische koolstofatomen kan spiegelbeeldisomerie optreden; bij gelijke groepen, maar verschillend in ruimtelijke groepeeringswijze, kan reeds voldoende moleculaire asymmetrie voorhanden zijn om optische activiteit mogelijk te maken.

Dit is b.v. het geval bij de WERNER'sche verbindingen, waarvan de luteo-triaethyleendiamine-kobaltizouten  $\{Co(Aein)_3\} X_3$  (bromiden, jodiden, nitraten, perchloraten, rhodaniden) door Schr. nader onderzocht zijn. Uitvoerige bepalingen van de rotatie dezer zouten in oplossing en van hun buitengewoon sterke rotatiedispersie werden bij verschillende temperaturen en concentraties verricht, waarbij de overwegende invloed van het complexe kation blijkt. Is dus het verschil in ruimtelijke groepeeringswijze der chemisch identieke groepen hier voldoende voor het veroorzaken van sterke optische activiteit — in kristallografisch opzicht was weinig of geen verschil tusschen rechts en links draaiende kristallen te bespeuren.

Voor het optreden van kristal-enantiomorfie is blijkbaar chemische ongelijksoortigheid der verschillende molecuulgroepen een voorwaarde.

J. J. P.

---

### Boekaankondigingen.

The Metallography of Iron and Steel, by ALBERT SAUVEUR. New York, Mc. Graw Hill, 1912, 417 pp.

In veertien „lessen" heeft SAUVEUR het groote gebied van ijzer- en staal-metallografie uiteengezet op eene wijze, die treffend is door duidelijkheid, pakkend door de critische opmerkingen en bevredigend door de logische conclusiën.

Het was geen gemakkelijke taak; de ijzer- en staaltheorie lijdt namelijk aan te groote belangstelling van te veel menschen, die ongeveer gelijkwaardig hoog staan, zoodat er te weinig autoriteit is of te veel, net zooals men het nemen wil.

Onder de meer bekende autoriteiten noemen wij alfabetisch: ARNOLD, ROBERTS AUSTEN, BAUER, BENEDICKS, CAMBELL, CARPENTER, CARTAUD, LE CHATELIER, EDWARDS, GOERRENS, GUILLET, HADFIELD, HEYN, HOWE, KEELING, MARTENS, MARS, OSMOND, BAKHUIS ROOZEBOOM, ROSENHAIN, SANITER, SAUVEUR, SORBY, STEAD, WUEST. Dat is rijkelijk veel, althans het resultaat van zooveel werk in dezelfde richting is geweest een chaos van tegenspraken, ont-

kenningen en verwarringen, waartoe diverse omstandigheden het hunne hebben bijgedragen.

Hoe meer een buitenstaander leest over het onderwerp, des te verder raakt hij van de wijs.

SAUVEUR heeft met volkomen kennis van het onderwerp, en een critische blik wat orde gebracht in de overmaat van gegevens.

Laten wij even zeggen, dat SAUVEUR is professor in de metallurgie en metallografie in Harvard University; vandaar wellicht de indeeling van het boek in lessen, een methode die een eenvoudiger stijl veroorlooft.

Na een inleiding betreffende voor metallografische studie noodige apparaten, krijgen wij achtereenvolgens: pure metals, pure iron, wrought iron, low carbon steel, medium high and high carbon steel, impurities in steel, the thermal critical points of iron and steel, their occurrence, their causes, their effects, cast steel, the mechanical treatment of steel, the annealing of steel, the hardening of steel, the tempering of hardened steel, theories of the hardening of steel, the cementation and case hardening of steel, special steels, cast iron, impurities in cast iron, malleable cast iron, constitution of metallic alloys, equilibrium diagram of iron carbon alloys, the phase rule, nomenclature of the microscopic constituents.

Ziedaar voorwaar een interessante collectie onderwerpen, verduidelijkt door een groot aantal diagrammen, lijnvoorstellingen en fraaie microgrammen, alles op glad papier.

Het is een bij uitstek goed boek over het onderwerp, dat een bevredigd lezer achterlaat als het uit is, al mogen wij dan wel nog het gevoel hebben, dat het een zwevende bevrediging is, omdat er nog zooveel ongedecideerds is en nog zooveel tegenspraak tusschen de geleerden onderling. A. V.

Sewage Purification and Disposal by G. BERTRAM KERSHAW, M. Inst. C. E. etc. (Cambridge Public Health Series). Cambridge at the University Press, 1915, 340 pp., 12 s. net.

Een welverzorgd werk, met groote kennis van 'zaken geschreven, mag het hier aangekondigd boek zeker genoemd worden. Zonder een leerboek te zijn in den eigenlijken zin des woords, zal het ongetwijfeld door hen, die van de afvalwaterreiniging nader op de hoogte wenschen te komen, met vrucht kunnen worden gebruikt. Door de vele technische bijzonderheden, de duidelijke en beknopte uiteenzettingen der hygiënische factoren, door het opnemen van vele, in de praktijk verkregen resultaten, alsmede door overzichtelijke indeeling, zal het voor ingenieurs en hygiënisten een aanbevelenswaardig werk zijn. De vele gegevens, ook op financieel gebied, zullen tot de bruikbaarheid van het werk zeker bijdragen, hoewel het voor velen minder gemakkelijk is, dat zij alle in engelsche maten zijn uitgedrukt.

Wat de inhoud betreft, verdient vooral het uitvoerige hoofdstuk V betreffende de slibverwijdering de aandacht, daar toch juist het slibvraagstuk een der groote moeilijkheden vormt en dit onderwerp zeer goed is behandeld. Dit is eveneens het geval met de landbehandeling, terwijl ook de kunstmatige biologische reiniging uitvoerig is besproken.

Naast de vele opmerkingen van practischen aard, zouden eenige meer theoretisch beschouwingen hier wel op hun plaats geweest zijn. Zeer lezenswaard is ook hoofdst. II. „Conservancy methods”; een behandeling hiervan blijft meestal of achterwege of is te beknopt. KERSHAW heeft zich evenwel aan dit euvel niet schuldig gemaakt en er een goed overzicht van gegeven. Hygiënisten, in 't bijzonder voor dorpen en kleine steden, zullen daar dankbaar voor mogen zijn.

Ook over de sterilisatie van het gereinigd water wordt een en ander medegedeeld, doch vnl. wordt aangetoond, dat het nut van deze steriliseering in geen verhouding tot de kosten staat.

Het laatste hoofdstuk behandelt het industrieel afvalwater; het beperkt zich slechts tot hoofdzaken.

De drie uitvoerige registers (van onderwerpen, auteurs en geciteerde plaatsnamen) verhoogden de bruikbaarheid. Over het algemeen heeft de engelsche practijk der afvalwaterreiniging KERSHAW als grondslag voor zijn werk gediend; de continentale en amerikaansche resultaten zijn evenwel ook, alhoewel meestal niet uitvoerig, vermeld. A. C.

• •

Physikalische Chemie und Patentrecht von VICTOR SAMTER†. Stuttgart, Verlag von F. ENKE. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; 17 pp., M. 1.50.

There are more things in heaven and earth, Horatio, than are dreamt of in our philosophy.

Dat spreekt ook uit dit scherpzinnig geschreven kleine boekje, dat met eenige voorbeelden aantoot, hoe wetenschap en techniek telkens ontgroeien aan 'de voor haar gekozen rechtsnormen, en hoe een telkens opnieuw pas-klaar gemaakte octrooiwet toch altijd hiaten zal vertoonen en voor bepaalde quaesties niet berekend zijn.

Heeft de Duitse wet een tijd lang voldaan met haar artikel, dat „Stoffe die auf chemischem Wege hergestellt sind” van rechtstreeksche octrooi-bescherming uitsluit, hierbij blijkt nu niet gerekend te zijn op de kolloïdale metalen, door verstuuving (dus langs physischen weg) verkregen, noch op nieuwe aggregaatstoestanden (gesmolten koolstof), allotrope modificaties, (wolframdraden in gloeilampen) enz.

De physische chemie, ordenend optredende in menigen chaos van feiten, wijzigt de kansen op octrooi-verleening. Stond vroeger iedere nieuwe vinding vrijwel onafhankelijk naast de oudere, een algemeene regel maakt thans het nieuwe feit vanzelfsprekend, en geen „uitvinding” meer. Hoe veel omvattend een octrooi kan zijn, dat op een nieuw gevonden wet een algemeen opgaande werkwijze baseert, laat zich denken. Besproken wordt, in hoeverre die octrooien recht van bestaan hebben.

De schrijver wijdt dan enkele woorden aan de belangrijke rol der physische chemie als leidraad om fantastische aanvragen tot haar juiste waarde te herleiden en de uitvoerbaarheid van octrooien en aangevraagde octrooien te toetsen.

Ten slotte betoogt de schrijver, dat (in Duitschland) een nieuwe vorm van energie als zoodanig vatbaar is voor octrooieering, wat, indien het zoover gekomen was, bijv. RÖNTGEN het uitsluitende recht tot opwekken van en werken met zijn stralen verzekerd zou hebben. Ook ten dezen is de wet niet berekend op de dagelijks voorkomende nieuwe prestaties der wetenschap.

Vele der beschouwingen, door SAMTER hier over de Duitse wet gegeven, gaan, mutatis mutandis, ook in ons land op. A. J. C. D. W.

Die chemische Konstitution der Eiweisskörper von R. H. A. PLIMMER, D. Sc., Dozent der physiologische Chemie an der Universität London, University College, nach der II<sup>e</sup>. Auflage des Englischen Originals Deutsch herausgegeben von J. MATULA, Assistent am Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie der Universität Wien. Zwei Teile in einem Band. Mit 5 Abbildungen. Dresden u. Leipzig, THEODOR STEINKOPFF, 1914, 276 pp., 8 M., geb. 9 M.

Dit werk legt een verblijdend getuigenis af van den vooruitgang, dien de eiwitchemie, steunend op de fundamenteele onderzoekingen van E. FISCHER, in de laatste 15 jaren heeft gemaakt.

Het is een boek, dat men met genoegen van het begin tot het einde doorwerkt. Voor hen, die zich met de studie der eiwitten bezig houden, is het, naast het bekende werk van COHNHEIM, zeer aan te bevelen.

In het eerste deel behandelt de schrijver de hydrolyse der eiwitstoffen en de isoleering en quantitative bepaling der aminozuren. De verschillende syntheses der aminozuren worden uitvoerig beschreven.

In het tweede deel wordt de synthese der polypeptiden en de toepassing dezer lichamen o. a. voor de studie der fermenten uiteengezet.

Aan het einde is een uitvoerig literatuurregister opgenomen.

Het is te hopen, dat de schrijver in een volgende uitgave ook de nucleïne-zuren, op welk gebied in den laatsten tijd, dank zij de onderzoekingen vooral van LEVENE en EMIL FISCHER, ook het licht begint te komen, zal behandelen. Tevens moge dan de formoltitratie volgens SÖRENSEN kort vermeld worden. R. A. W.

De kern der scheikunde voor het eindexamen der H. B. S. 5 door M. L. VAN DER SCHAAFF, Hoogezand, J. J. SMEDES, 1915, 152 pp., f 1.10.

In dit boekje heeft schr. getracht samen te brengen de scheikunde-theorie, voor zoover noodig en nuttig voor den eindexamen-candidaat en ook misschien voldoende voor den oud-gymnasiaat voor zijn medisch-propaedeutisch examen.

Het werkje heeft enkele goede kwaliteiten. Sommige hoofdstukken geven aardige samenvattingen, b.v. het 5<sup>e</sup> over verwante elementen, het 11<sup>e</sup> over de wisselende valentie, het 12<sup>e</sup> over het neg. karakter der metalen. Maar tegenover het goede staat te veel, dat niet goed is. Of het terugtitreren, anorganische structuurformules, waardebepalingen van bruinsteen en chloor-kalk, kaliumferriet e. a. in een dergelijke kern thuis hooren, schijnt twijfel-

achtig. Het boekje geeft verder blijken van weinig doordachte en nonchalante bewerking. Uit de vele onnauwkeurigheden en onjuistheden doe ik slechts een greep: bij de natuurkundige verschijnselen veranderen de stoffen niet van „aard” 1) (p. 5); de woorden *stoffen* en *lichamen* worden als synoniemen gebruikt (p. 6, 7); het feit, dat de gewichtsverhouding, waarin Fe en S zich vereenigen, onafhankelijk is van de mengverhouding, wordt gegeneraliseerd tot „iedere andere reactie” (p. 7); „het mengsel kan *iedere* gewichtsverhouding hebben” (p. 8); dissociatie noemt schr. het verschijnsel, dat de moleculen  $J_2$  e. a. neiging hebben om bij verhooging van de temp. in kleinere moleculen uit een te vallen (p. 23); theoretisch is iedere reactie omkeerbaar (p. 26 en 77); de „hydrolytische ontleding” is de ontleding van zouten door water „in de twee bestanddeelen, waaruit zij zijn opgebouwd n.l. base en zuur” (p. 44); op enkele plaatsen wordt gesproken van sterke en zwakke zuren en basen met slechts vage aanduidingen van hetgeen er door bedoeld wordt (p. 44, 46, 48); totdat eindelijk (p. 63) een poging wordt gewaagd dit begrip nader te omlijnen, de dissociatiegraden der zuren worden dan vergeleken van *aequimoleculaire* hoeveelheden opgelost „in” een zelfde vol. water; uit het feit dat „wij moeten verhitten” schijnt te volgen, dat de reactie  $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$  endotherm is (p. 84); er wordt van kwikzouten gesproken, waar de nadere aanduiding mercurio-noodzakelijk was (p. 86); er wordt vele malen gesproken van: sterke concentratie” en ook van „sterke onoplosbaarheid”.

In het voorwoord wordt vermeld, dat schr. aan een helper vele redactieverbeteringen dankt. Recensent meent, dat deze verbeteringen nog met zeer vele moeten vermeerderd worden, voordat het werkje geheel geschikt is voor degenen voor wie het bedoeld is.

A. J. B.

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

Bij Kon. besl. van 27 April is benoemd tot lector in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Groningen, om onderwijs te geven in de mathematische physica en de theoretische mechanica, Dr. F. ZERNIKE, onlangs gepromoveerd tot doctor in de scheikunde.

Bij Kon. besl. van 24 April is, met ingang van 1 Mei, benoemd tot adjunct-inspecteur van den arbeid de Heer J. F. CARRIÈRE, scheik. ing., assistent aan de Technische Hoogeschool te Delft. Hij is met ingang van denzelfden datum toegevoegd aan den directeur-generaal van den arbeid ter standplaats 's Gravenhage.

In het Pharm. Weekbl. van 1 Mei treft men een belangwekkend opstel aan van Prof. WEFERS BETTINK over vitaminen en Meidranksen. Daarop laat Prof. VAN DER WIELEN een mededeeling volgen over de bereiding van vitaminehoudend moutextract (vitamaltose, vitamoutextract, vitakindermeel, enz.).

Leidsche Chemische Kring. Vergadering op 11 Mei 1915 des avonds om 8 uur in het organisch-chemisch laboratorium, Vreewijk. Onderwerpen: 1. Mej. H. H. DE WOLFF, iets over mijnen. 2. A. W. FRENTZEN,

1) Deze en volgende cursiveeringen zijn van mij.



Inleiding tot het bezoek aan de Nederl. Rotogravure-Maatschappij. 3. Kleine mededeelingen. Op Woensdag 12 Mei bezoek aan genoemde Maatschappij en gemeenschappelijk noenmaal.

Rector en Senaat der Universiteit te Utrecht hebben o. a. de volgende prijsvraag uitgeschreven:

De faculteit der wis- en natuurkunde wenscht een monografie over een element of een verbinding (resp. groep van verbindingen), organisch of anorganisch; met dien verstande, dat twijfelachtige punten door eigen onderzoek tot klaarheid worden gebracht.

Zooals men weet zijn in Schotland waarnemingen gedaan, volgens welke in districten, waar zwavelhoudende turf wordt gestookt, meer kanker voorkomt dan in die, waar niet of weinig zwavelhoudende turf als brandstof dient. GREEN merkt nu op (Edinb. Medic. Journ. Dec. 1914), dat in de Franche departementen, waar met hout wordt gestookt, weinig kankersterfte voorkomt. Die sterfte neemt echter toe, naarmate het zwavelgehalte van de brandstof stijgt.

Dat onder schoorsteenvegers veel kanker voorkomt is bekend.

Al deze waarnemingen maken het tot een plicht voor gasfabrikanten te streven naar een zooveel mogelijk zwavelvrij lichtgas.

Het Stbl. No. 209 bevat een Kon. besl. van 29 April, waarbij de uitvoer van steenkoolteer is verboden van den dag der afkondiging van dit besluit.

„Handelsberichten” van 29 April bevat een algemeen overzicht van de artikelen, waarvan de uitvoer uit Nederland verboden is krachtens de onderscheidene ingevolge de wet van 3 Augustus 1914 (Staatsblad No. 344) uitgevaardigde voorschriften. Het overzicht is bijgewerkt tot 29 April 1915.

Afzonderlijke afdrucken van deze lijst zijn bij de Afdeling Handel van het Ministerie van L., N. en H. verkrijgbaar tegen betaling van f 0.10 per stuk.

Door de Vereeniging van hoofden van particuliere laboratoria is het volgende adres gericht aan den Minister van Binnenlandsche Zaken:

Geven met verschuldigten eerbied te kennen, ondergeteekenden, H. BAUCKE, chemisch ingenieur, Voorzitter, Dr. E. VAN DE STADT Kz., Secretaris, handelende in opdracht van de Vereeniging van hoofden van particuliere laboratoria, goedgekeurd bij Koninklijk Besluit van 29 Mei 1911, No. 70, domicilieerende Keizersgracht 693, Amsterdam,

dat zij met belangstelling hebben kennis genomen van de voorgestelde herziening der Wet van 1 Juni 1865 (Staatsblad No. 61), en regelende de uitoefening der Artsenijbereidkunst,

dat zij in het wetsontwerp hebben gemist het begrip, dat naast apothekers en apothekersbedienden als deskundigen voor den omgang met vergiften, ook in aanmerking komen scheikundigen voorzien van voldoende diploma's of andere bewijzen van bevoegdheid, terwijl de belangen van de chemische laboratoria en de chemische industrie, waaraan ook de hunne zeer eng zijn verbonden, in het ontwerp niet voldoende worden behartigd,

dat o. a. toch in het wetsontwerp wordt gemist eene regeling, waarbij chemische laboratoria hunne behoeften aan chemicaliën (waaronder vergiften) op bruikbare wijze kunnen dekken. Genoemde laboratoria toch zijn gewend hunne chemicaliën (waaronder ook vergiften) uit den groothandel hier te lande of direct uit het buitenland te betrekken in afwisselende, vaak zelfs zeer geringe hoeveelheden, terwijl toch het geheel hunner bestellingen van talloze verschillende stoffen jaarlijks aanzienlijke bedragen vordert. De verplichting, al deze stoffen in apotheken, welke de gewenschte stoffen vaak niet in voorraad hebben, te köopen, zou niet alleen zeer belemmerend werken door het, daarmee gepaard gaande, tijdsverlies maar ook het bedrijf der chemische laboratoria duurder maken,

dat voorts krachtens het ontwerp van Uwe Excellentie aan sommige laboratoria, welke zich ook bezig houden met het vervaardigen van chemische stoffen en verkoop in kleine hoeveelheden aan wetenschappelijke laboratoria (scheikundige, hygiënische en medische), evenals aan fabrieken deze verkoop zal worden ontzegd, een verbod hetwelk dit bedrijf geheel onmogelijk zoude maken, waardoor de opkomst van scheikundige fabrieken zou worden bemoeilijkt.

Redenen waarom zij Uwe Excellentie dringend verzoeken rekening te houden met hunne belangen, zoodat:

1<sup>o</sup>. Zij niet door beperkende administratieve bepalingen erin zullen worden belemmerd zich op elk oogenblik op snelle en goedkoope wijze te verzeeken van de, voor den gang van hun bedrijf benoodigde, chemicaliën (waaronder vergiften).

2<sup>o</sup>. Hun de mogelijkheid blijve geopend, gelijk voorheen, hunne aankopen bij den groothandel of direct in het buitenland te doen.

3<sup>o</sup>. Hun eveneens de mogelijkheid blijve openstaan op gemakkelijke wijze aan wetenschappelijke laboratoria en fabrieken de voor deze bedrijven benoodigde chemicaliën (waaronder vergiften) te leveren.

Ondergeteekenden verklaren zich gaarne bereid mondeling een en ander op een, door Uwe Excellentie aan te geven dag en uur toe te lichten.

### Verzoek en aanbod (Gratis).

*Te koop gevraagd:*

agar-agar †  
 aluminium †  
 aluminiumsulfaat (dubbel gezui-  
 verd, ijzervrij) †  
 ammoniak (vloeib., watervrij) †  
 ammoniumphosphaat †  
 aniline †  
 antimoon (regulus) †  
 antipyrine †  
 asbestpoeder †  
 bariumchloride †  
 bariumnitraat †  
 beendervet †  
 bitteramandelolie (kunstm.) †  
 broomwaterstofzuur (verdund) †  
 bruinsteen (poeder) †  
 cade-olie †  
 celluloidafval †  
 ceresine †  
 citroenzuur †  
 cobaltoxyde †  
 consistentvet †  
 dimethylaniline †  
 formaline †  
 galnoten †  
 galnotenextract †  
 geelhout (quercitronbast) †  
 hemlockschors †  
 houtolie (Chineesche) †  
 kastanje-extract †  
 katoenolie †

kopersulfaat (98—99%, gegranul.,  
 Ned. fabr.)  
 kristalkwarts †  
 kwartzsand (wit, ijzervrij) †  
 kwikcyanide  
 lavendelolie †  
 lood †  
 machine-olie †  
 magnesiumchloride (pur.)  
 mastic gom †  
 minerale olie (ongezuiverde,  
 vaselinehoudende) †  
 monazietzand †  
 natriumsulfaat †  
 nikkel †  
 palmolie †  
 paraffine (vast) †  
 phenacetine †  
 phosphor (amorphe) †  
 phosphorzuur †  
 platina (zie adv.)  
 platina-afval †  
 quebracho-extract (vloeib.) †  
 ricinusolie †  
 rijstolie  
 sesamololie †  
 soyaboonenolie †  
 suikerrietmelasse †  
 tin †  
 tindioxyde (Ned. fabr.) †  
 vaniline †  
 vaseline-olie †

vischolie †  
 vlokkengrafiet †  
 wolframerts †  
 wijnsteen †  
 ylang-ylang-olie †  
 zilver †

zinkchloride †  
 zoutzuur (chem. zuiver)  
 zwavelantimoon (poeder) †  
 zwaveligzuur †  
 zwavelzuur (chem. zuiver)  
 zwavelzwart †

*Te koop aangeboden:*

aether †  
 asbest †  
 asphalt (Amer.) †  
 bemestingszouten (zie adv.)  
 bestrijdingsmiddelen van planten-  
 ziekten en veeziekten (zie adv.)  
 chemikaliën en grondstoffen voor  
 de chemische industrie (zie adv.)  
 chemikaliën voor analytische, medi-  
 sche en techn. doeleinden (zie adv.)  
 chloorzinkloog (zie adv.)  
 eiwit †  
 filtreerpapier (zie adv.)  
 galenische praep. (zie adv.)  
 gom Borneo †  
 gom Damar †  
 grafiet †  
 hars †  
 kanangasolie †  
 lijnolie †  
 magnesiumsulfaat †

marmerkalkverhardingspoeder (zie  
 adv.)  
 natriumsulfaat †  
 normaai vloeistoffen (zie adv.)  
 pepermuntolie †  
 platina (zie adv.)  
 quassia-zeep (zie adv.)  
 reagentia (zie adv.)  
 retortengrafiet (zeer fijn gemalen)  
 salpeterzuur (zie adv.)  
 schelpkalk (zie adv.)  
 teer †  
 terpentijn †  
 tin †  
 was †  
 waterstofperoxyde †  
 zink  
 zinkwit †  
 zout †  
 zoutzuur (zie adv.)  
 zwavelzuur (zie adv.)

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

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

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

**Ontvangen boeken, brochures, enz.**

Mededeelingen van het Proefstation voor thee, No. XXXIV: Verslag van het proefstation over 1914; No. XXXV: De theezaadvlieg en hare bestrijding. Een boorvlieg welke klemend theezaad aantast (1915).

Ons land: een nationaal tijdschrift onder redactie van Mr. H. VAN DE RIVIERE, afl. 1 (15 April).

Verslag van den Gemeentelijken Keuringsdienst te Dordrecht over het jaar 1914.

Verslag van den Keuringsdienst van eet- en drinkwaren in Suriname over de maanden October, November en December 1914.

**Ingekomen verhandelingen.**

A. SMITS, De passiviteit van ijzer.

F. H. VAN DER LAAN, Het osmotisch evenwicht tusschen bloed en melk.

**Correspondentie.**

De aandacht van belanghebbenden worde gevestigd op een advertentie in deze aflevering betreffende een leeraarsvacature te Almelo.

Men wordt verzocht figuren, welke moeten dienen ter toelichting van verhandelingen, geheel gereed voor fotografische reproductie (verkleining) in te zenden.

De bespreker van het bedoelde boek zal het vermoedelijk wel aan U willen leenen.

J. te L. Zie voor zure en milde humus: E. RAMANN, Bodenkunde, Berlin, 1911, blz. 155, 159, 160.

R. te 'sG. Zie bijv. S. W. PARR and H. F. HADLEY, The Analysis of Coal with Phenol as a Solvent; Bulletin No. 76 (Nov. 1914) Engineering Exp. Station, Univ. of Illinois, Urbana (U. S. A.). Deze brochure kost F. 0.625 en is verkrijgbaar bij CHAPMAN & HALL, Ltd., London.

S. te E. Zie over hydrosulfiet: K. JELLINEK, Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten, Stuttgart, 1911, en K. JELLINEK, Das Hydrosulfid II, Anorganische, organische und technische Chemie des Hydrosulfits, Stuttgart, 1912. (Vergelijk Chem. Weekbl. 1911, 896 en 1912, 386).

De aandacht van fabrikanten zij gevestigd op de advertentie in deze aflevering, waarin een chemicus met kapitaal zich aanbiedt als deelgenoot.

Welke fabriek hier te lande bereidt kopervitriool?

*Ter bespreking zijn ontvangen:*

E. STUDY, Die realistische Weltansicht und die Lehre vom Raume, Braunschweig, 1914, 145 pp.

O. JENSEN, De bacteriologie in de zuivelbereiding, vertaald door J. J. OTT DE VRIES, Doetinchem, z. j. (1915), 187 pp.

S. VAN DISSEL, Leiddraad der natuurlijke historie met betrekking tot de herkomst der grondstoffen (bewerkt naar het Duitsche boek van K. HASSACK), Groningen, 1914, 291 pp.

Leden der Nederl. Chem. Ver., die deze boeken e e r s t d a a g s w e n s c h e n te bespreken, gelieven zich te wenden tot den Redacteur. De boeken worden het eigendom van de besprekers.