

# CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

No. 34.

19 Augustus 1916.

13<sup>e</sup> Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Supplement 1917 van Chem. Jaarboekje 1915-'16. — Dr. P. J. MONTAGNE, Structuur-chemische problemen in de organische chemie. — Boekaankondigingen. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Nederlandsche Bibliografie 1915 en 1916. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

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

### *Adresveranderingen:*

Dr. J. A. RAS, assistent-scheikundige a/d. gemeentelijken keuringsdienst te Arnhem, Bakkerstraat 73.

Dr. F. VAN DER FEEN, Frederik Hendriklaan 32, 's-Gravenhage.

Dr. J. MULLER, Oostersingel 72<sup>ba</sup>, Groningen.

Ir. J. G. LE RÜTTE, scheik. ing., Verhulststraat 31, 's-Gravenhage.

Ir. H. G. VAN DER WAALS, scheik. ing. b/d. firma A. JURGENS, Oss.

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

Drift 14, Utrecht.

## Supplement 1917 van Chemisch Jaarboekje 1915-16.

Het voornemen bestaat, op 1 Januari 1917 te doen verschijnen een supplement 1917 van Chemisch Jaarboekje 1915-16. Dit supplement zal, behalve een kalender, een opgaaf van vacanties en een lijst van internationale atoomgewichten, de noodige *aanvullingen* en *verbeteringen* bevatten van de andere rubrieken. Men wordt nu verzocht *zoo spoedig mogelijk* op- en aanmerkingen nopens den inhoud van Chemisch Jaarboekje 1915-16 te willen zenden aan ondergeteekende.

Verbeteringen, van de ledenlijst gelieve men echter te zenden aan Dr. P. A. MEERBURG, Drift 14, Utrecht.

W. P. JORISSEN.

# STRUKTUUR-CHEMISCHE PROBLEMEN IN DE ORGANISCHE CHEMIE <sup>1)</sup>

DOOR

P. J. MONTAGNE.

---

In 't verleden, ligt het heden,  
In het nu, wat worden zal.

DALTON'S atoomhypothese leerde, dat het molecuul opgebouwd is uit atomen; men kon nu al spoedig aard en aantal bepalen, en stelde zich voor, dat ieder atoom de aantrekkingskracht van alle andere (ten minste van een zeer groot gedeelte) ondervond, en dat zoo de samenhang in het molecuul bewaard bleef. De verdere ontwikkeling van de chemie der koolstofverbindingen maakte het evenwel noodzakelijk deze voorstelling te laten varen, en in de plaats daarvan aan te nemen, dat ieder atoom slechts gebonden is aan het naastbijliggende. Onafhankelijk van elkaar werd deze theorie voor de koolstofverbindingen opgesteld door COUPER <sup>2)</sup> en door KEKULÉ (1857, 1858); tot op dezen dag vormt ze de grondslag van onze voorstelling. Hare ontwikkeling is in hoofdzaak aan KEKULÉ te danken.

Deze theorie, de „Atom-Verkettungstheorie” genoemd, neemt aan, dat de chemische aantrekkingskracht van atoom op atoom werkt; ieder koolstofatoom is gebonden aan het voorafgaande en bindt weer het volgende, zooals in een ketting de eene schakel gebonden is aan de andere. Geen schakel kan verwijderd worden zonder dat de keten breekt. Om met deze voorstelling een juist en scherp beeld te kunnen krijgen, is het bovendien noodzakelijk de constante valentie der atomen aan te nemen. KEKULÉ was zich hiervan volkomen bewust; COUPER daarentegen was de leer der wisselende valentie toegedaan, een leer door KEKULÉ heftig bestreden.

Op verschillende wijze werden deze voorstellingen in beeld gebracht; thans gebruikt men uitsluitend de ook toen ter tijd reeds gebruikelijke voorstelling, waarbij ieder atoom voorgesteld wordt door een letter (of door 2 letters) en iedere affiniteit door een streep, waardoor de algemeen bekende „structuur-formules” ontstaan.

---

<sup>1)</sup> Uit een lezing gehouden voor het Natuurkundig Gezelschap te Leiden op 11 Mei 1916.

<sup>2)</sup> OSTWALD'S Klassiker, No. 133.

Al spoedig bleek, dat deze theorie in hooge mate de ontwikkeling van de chemie der koolstof bevorderen zou. Ze was in staat verschijnselen te verklaren, die door de voorafgaande opvattingen niet in voldoende mate opgehelderd konden worden.

Na de ontwikkeling van DALTON's atoomtheorie meende men, daarin aanvankelijk door de waarnemingen gesteund, dat iedere stof evengoed door zijn samenstelling, als door zijn eigenschappen gekarakteriseerd was; m. a. w. dat stoffen met dezelfde (empirische) samenstelling dezelfde eigenschappen bezitten, en stoffen met dezelfde eigenschappen ook dezelfde samenstelling.

Van deze beide stellingen is alleen de tweede tot op heden juist gebleken: de eerste bleek al betrekkelijk spoedig niet meer met de feiten te kloppen. In 1825 had LIEBIG het knalkwik geanalyseerd, en voor de waterstofverbinding hiervan de formule HCNO gevonden. BERZELIUS merkte op, dat deze verbinding dezelfde samenstelling had, als het vroeger door WÖHLER gevonden cyaanzuur, en vermoedde, dat door een van beiden een vergissing bij de analyse was begaan. Dit bleek evenwel niet het geval geweest te zijn, en daar al spoedig het aantal dergelijke gevallen zich vermeerderde, kwam BERZELIUS op zijn oorspronkelijke meening, dat een vergissing in het spel moest zijn, terug, en verklaarde, dat het onderscheid tusschen verbindingen van gelijke samenstelling maar verschillende eigenschappen in een verschillende rangschikking der atomen in het molecuul moest gelegen zijn; hij voerde het begrip „isomeer” in met de beide onderafdeelingen: metameer en polymeer. Bij metamere verbindingen zijn de moleculair-gewichten even groot, bij polymere verschillend.

De ontdekking der metameren is voor de structuur-chemie van het allergrootste gewicht geweest. Zij heeft ons geleid tot meer begrensdde voorstellingen van de wijze, waarop de atomen in het molecuul voorkomen; zij leerde ons de voorstelling uitsluiten, dat de atomen in het molecuul, evenals de moleculen in een homogeen vloeistofmengsel, alle mogelijke liggingen ten opzichte van elkaar kunnen innemen, en dwong ons aan te nemen, dat tusschen de atomen in het molecuul zekere krachten werkzaam zijn, die deze atomen op hun plaats houden, zoodat, al naarmate zij zich op bepaalde wijze tot een molecuul verbinden, hun relatieve ligging een verschillende zijn kan.

Aanvankelijk bleef men bij de opstelling der formules bij een voorstelling in het platte vlak, natuurlijk zonder dat men daarmede de meening te kennen wilde geven, dat de atomen in het molecuul inderdaad in één vlak zouden liggen. Men wilde, voorloopig althans,

alleen de volgorde nagaan, waarin de verschillende atomen met elkaar verbonden waren; of liever nog: men wilde met behulp van deze voorstellingen een beeld geven van vormingswijzen en eigenschappen. Het waren reactie-, geen constitutie-formules, d. w. z. zij gaven een beeld van het chemische gedrag der verschillende stoffen, maar gaven niet de werkelijke ligging der atomen in het molecuul aan.

KEKULÉ<sup>1)</sup> zegt dit zeer duidelijk: „Man muss natürlich im Auge behalten, dass die rationellen Formeln nur Umsetzungsformeln, aber keine Constitutionsformeln sind, dass sie nichts anderes sind als Ausdrücke für die Metamorphosen der Körper, und Vergleiche der verschiedenen Substanzen untereinander; dass sie aber in keiner Weise die Constitution, d. h. die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung ausdrücken sollen. Dies verdient ganz besonders hervorgehoben zu werden, weil merkwürdigerweise manche Chemiker noch jetzt der Ansicht sind, man könne aus dem Studium der chemischen Metamorphosen die Constitution der Verbindungen mit Sicherheit herleiten, und man könne diese, also die Lagerung der Atome, in der chemischen Formel ausdrücken.”

Stemmen als deze weerklinken nog heden. Wel zijn er ook nu nog chemici, die de meening zijn toegedaan, dat onze structuur-formules, zoo al niet een scherp beeld, dan toch wel een afschaduwing van de werkelijkheid geven, maar hun stemmen klinken minder luid, klinken bescheidener dan die van hen, welke verkondigen, dat onze formules zijn reactie-formules en niets meer. Zoo zegt BENRATH<sup>2)</sup>: „In Wirklichkeit ist das, was wir Erforschung der Konstitution eines Stoffes nennen, nichts anderes als die Bemühung, durch möglichst erschöpfende Untersuchungen das dem jeweiligen Stand der Wissenschaft entsprechende Symbol für ihn aufzusuchen. In dem Maasse, wie sich unsere Kenntnisse erweitern, werden wir auch das Symbol ändern müssen.” „Es kann überhaupt nicht genug darauf hingewiesen werden, dass die Formeln nur Beschreibungen des Verhaltens, keine Bilder der Stoffe sind, dass sie über Gestalt der Moleküle und Lagerung der Atome gar nichts aussagen, und dass sämtliche moderne stereochemischen Theorien im Grunde nichts anderes vorstellen als Vorschläge zur Vervollkommerung der Formelsprache.”

Al spoedig bleek, dat de formule in het platte vlak niet toereikend was om alle isomerie-verschijnselen te verklaren; daartoe was een uitbreiding in de ruimte noodzakelijk. Aan VAN 'T HOFF en LE BEL is deze uitbreiding te danken, al waren zij ook de eersten niet, die

1) Lehrb. d. org. Chem. I, 92, 157 (1867).    2) Chem. Ztg. 1908, 219.

er de noodzakelijkheid van inzagen. Zelfs de voorstelling van het tetraëder-model, in de handen van VAN 'T HOFF tot iets grootsch geworden, was reeds eerder ter sprake gebracht.

VAN 'T HOFF nam aan, dat de vier affiniteiten van het koolstof-atoom gericht waren naar de hoekpunten van een tetraëder, terwijl het koolstofatoom zelf zich in het midden daarvan bevond. Met behulp van deze voorstelling verklaarde hij in de eerste plaats het voorkomen van die isomeren, die zich onderscheiden door hun gedrag tegenover den gepolariseerden lichtstraal.

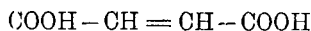
VAN 'T HOFF merkte op, dat al deze verbindingen ditzelfde punt gemeen hadden, dat ze een C-atoom bevatten, waaraan vier verschillende atomen of groepen gebonden zijn. Inderdaad zijn, wanneer men den tetraëdrischen vorm aanneemt, die vier groepen op twee verschillende wijzen aan te brengen, waardoor dus twee verschillende vormen ontstaan, beschikbaar voor twee isomere verbindingen. (Welke formule aan de rechtsdraaiende, welke aan de linksdraaiende moet toegekend worden, is niet aan te geven).

Doordat vier verschillende atomen of groepen aan één koolstof-atoom gebonden zijn, wordt de geheele verbinding asymmetrisch; het structuurbeeld bezit geen symmetrie-vlak; het is niet dekbaar met zijn spiegelbeeld. Alle oorzaken, die maken, dat aan deze voorwaarden voldaan is, moeten verbindingen geven, die optisch-actief zijn. Dit is ook inderdaad in tal van gevallen gevonden (zoo bij ringvormige verbindingen: inosiet, trimethyleendicarbonsuur e. a.).

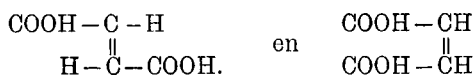
Dit probleem, dat ook kristallographisch van groot belang is, belooft in de toekomst resultaten op te leveren, die een juister verband zullen brengen tusschen constitutie en optische activiteit, ook wat de grootte der draaiing betreft.

Dat de optische activiteit volstrekt niet alleen aan verbindingen met asymmetrische C-atomen gebonden is, is na het besprokene wel duidelijk.

Ook het voorkomen van twee isomere vormen bij bepaalde aethyleenderivaten vindt door deze voorstelling een verklaring. Neemt men den tetraëder-vorm van het koolstofatoom aan, dan kunnen bepaalde aethyleenderivaten op twee verschillende wijzen geconstrueerd worden; zoo is het mogelijk voor het fumaar- en het maleïne-zuur, die beide de formule



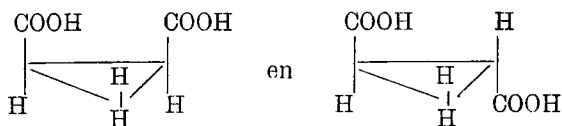
bezitten, twee formules te construeeren, die in de bekende projectie op het platte vlak voorgesteld worden door:



Door de aanwezigheid van den dubbelen band is de vrije draaibaarheid van de beide C-atomen opgeheven; en zoo is deze isomerie bij lichamen met dubbelen band mogelijk, in tegenstelling met verbindingen zonder dubbelen band, waar deze theoretisch niet mogelijk is, en ook niet is waargenomen. (Zie evenwel pag. 934).

Deze isomerie-verklaring is ook uitgebreid voor verbindingen met den dubbelen band tusschen C en N, en eveneens voor ringvormige verbindingen.

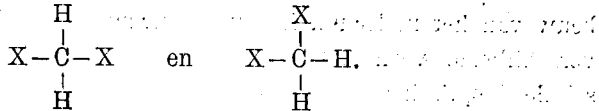
Feitelijk behooren de aethyleenderivaten en ringvormige verbindingen tot eenzelfde klasse; de aethyleen-verbindingen kunnen beschouwd worden als derivaten van den eersten term der ringvormige verbindingen, waarin dus de ring uit twee C-atomen bestaat. Hierbij sluiten de ringen van drie, vier enz. C-atomen zich aan. Stellen wij ons voor, dat de atomen, die den ring vormen, in het vlak van teekening liggen, dan liggen de daaraan gebonden atomen voor de helft boven het vlak, voor de andere helft er onder. Zijn nu minstens twee verschillende atomen of groepen ingevoerd, dan kan de ligging in de ruimte verschillend zijn, zooals gevonden is bij de trimethyleen-dicarbonzuren:



Bij grootere ringen en meerdere, verschillende substituenten moet natuurlijk het aantal mogelijke isomeren zeer toenemen. Komen in het molecuul meerdere dubbele banden, of ringen gecombineerd met dubbele banden voor ('t zij in den ring of daarbuiten), dan wordt het isomerie-beeld ingewikkeld, en betreden wij een gebied, dat nog zoo goed als braak ligt; ontzaggelijk veel werk valt hier nog te doen.

De voorstelling van de ligging der atomen in de ruimte is niet alleen een gewenschte uitbreiding geweest, ze was ook een verbetering van de oude voorstelling van de ligging der vier valenties in het platte vlak, in dien zin, dat ze een noodzakelijke beperking bracht. Nemen wij als eenvoudigste geval aan een symmetrische verdeling

der affiniteiten:  $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ , dan zouden twee isomere verbindingen van den vorm  $\text{CH}_2\text{X}_2$  mogelijk zijn, n.l.:



Een dergelijk isomerie is nooit geconstateerd. En bij een onsymmetrische ligging der affiniteiten :



zou een isomerie reeds bij een mono-gesubstitueerd methaan mogelijk zijn. Ook deze isomerie is nooit gevonden. Integendeel, door HENRY is eenzelfde mono-gesubstitueerd methaan bereid, waarbij de substituent achtereenvolgens de plaats 1, 2, 3 en 4 innam; de vier zoo verkregen verbindingen waren volkomen identiek <sup>1)</sup>. Neemt men daarentegen aan, dat de vier affiniteiten in de hoekpunten van een tetraëder liggen (bij 4 gelijke substituenten een regelmatige tetraëder), dan is slechts één mono- en één di-gesubstitueerd methaan mogelijk, in overeenstemming met de waarneming.

Was de uitbreiding van onze structuur-formules in de ruimte een groote stap voorwaarts ter verklaring der isomerie-verschijnselen — voldoende is ze niet. Er blijven nog isomeriën over, die niet in dit systeem te plaatsen zijn. Het is een sedert jaren bekend verschijnsel, dat verscheiden stoffen in vasten toestand in verschillenden vorm voorkomen; deze verschillen verdwijnen in oplossing en in dampvorm. Ter verklaring van dit verschijnsel (polymorphie) zou men kunnen aannemen, dat deze verschillende vormen een verschillend moleculair-gewicht bezitten; dat ze dus eigenlijk zouden behooren tot de polymereen. Nog een andere veronderstelling is mogelijk, n.l. dat de moleculen in de verschillende kristallen op verschillende wijze gerangschikt zouden zijn. De isomerie zou dan een physische niet een chemische zijn; deze isomerie zou dan niet in verband staan met den bouw van het molecuul. Voorloopig blijft dit vraagstuk onopgelost; toch behoeven wij de hoop niet op te geven, dat de toekomst ook dit probleem tot een bevredigende oplossing zal brengen.

Rekenen wij dus het geval der polymorphie tot de twijfelachtige, die wij niet als een tekortkoming van onze theorie mogen beschouwen, andere gevallen, evenmin met de totnogtoe ontwikkelde theoriën te verklaren, zijn wel met zekerheid terug te brengen tot verschil in

<sup>1)</sup> Wat betreft de waarde van dit bewijs, zie pag. 946.

bouw van het molecuul. Zoo vond HANTZSCH <sup>1)</sup>, dat nitranilinen in verschillende vormen kunnen optreden. Daar deze in oplossing verschillend optisch gedrag vertoonen, moet het verschil in de moleculaire structuur gelegen zijn. Ter verklaring van dit verschijnsel heeft men o. a. beschouwingen te hulp geroepen, aan het valentie-probleem ontleend, en wel aan dat gedeelte, dat het vraagstuk der constante of variabele valentie omvat. Wij hebben reeds gezien, dat KEKULÉ voor zijn theorie het aannemen der constante vierwaardigheid van het koolstofatoom noodzakelijk achtte. Aan die vierwaardigheid durfde men niet goed tornen, in de overtuiging, dat zij een der onmisbare grondslagen der structuur-chemie is. Toch won langzamerhand de overtuiging veld, dat het aannemen van de starre indeeling der affiniteit in vier gelijke krachten op den duur onhoudbaar was.

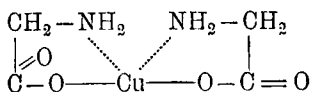
Men meende in de eerste plaats, dat bij een chemische vereeniging der atomen niet, althans niet altijd, de geheele affiniteit verbruikt zou worden, maar dat een grooter of geringer deel vrij zou blijven.

Het duidelijkst komt dit uit bij de dubbele banden. Deze toch zijn niet tweemaal zoo stevig als de enkelvoudige, maar zwakker, zoodat juist dit punt het aangrijpingspunt voor chemische werkingen is.

THIELE stelt zich voor, dat bij de dubbele band valentieresten overblijven, die hij door stippellijnen voorstelt:  $R_2C=CR_2$ . Aan de vrije, partiaal-valenties kan nu additie plaats grijpen: het begin van een chemische reactie.

Deze opvatting, dat bij den dubbelen band niet alle affiniteit verbruikt wordt, leidde consequent tot de veronderstelling, dat ook in de z.g. verzadigde verbindingen niet alle affiniteit gebonden was, maar dat ook hier nog rest-valenties in vrijen toestand voor zouden komen. Dit geldt natuurlijk niet alleen voor de koolstof, maar voor alle andere elementen eveneens.

Met behulp van deze bijvalenties is het nu mogelijk nog verschillende isomeren te construeeren; door HANTZSCH bijv. is van dit beginsel gebruik gemaakt o. a. bij de reeds genoemde nitranilinen. Ook andere verbindingen worden op deze wijze geformuleerd, zoo bijv. bepaalde koperverbindingen. Aan het koperzout van het glyocol kent men op verschillende gronden deze formule toe:



Het is evenwel niet te ontkennen, dat, speciaal in de org. chemie,

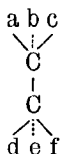
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 43, 1672 (1910).



het vraagstuk der restvalentie nog veel onzekers bevat, en tot willekeurige toepassing aanleiding kan geven — en dit ook doet. Toch zal stellig, wanneer dit probleem eens goed aangepakt wordt en systematisch onderzocht, de leer der restvalenties voor onze structuuropvattingen van het allerhoogste belang blijken te zijn.

Met deze voorstelling der bijvalenties hebben wij nu niet alleen den grondslag van de constante waardigheid, ook die van de constante vierwaardigheid van de koolstof ondermijnd. Maar ook een andere grondslag van onze structuur-chemie, de „Atom-Verkettungstheorie”, is van zijn absoluteitheid beroofd. En dit is een voordeel; niet alleen ter verklaring van isomerie-verschijnselen, maar ook nog in andere opzichten.

Denken wij ons een derivaat van het aethaan in de ruimte opgesteld:



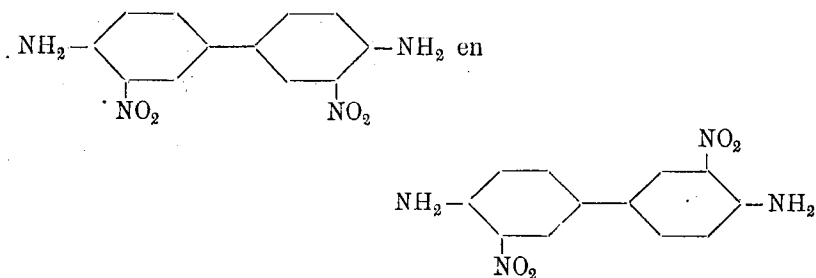
dan kunnen wij ons tal van isomeren voorstellen, naarmate het eene C-atoom ten opzichte van het tweede om hun verbindingsas min of meer gedraaid wordt. De ondervinding heeft nu evenwel geleerd, dat dergelijke isomeren niet voorkomen. Ter verklaring van dit ontbreken

kan men zich voorstellen, dat de beide  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$  zich voortdurend om hun gemeenschappelijken band draaien, zoodat alle mogelijke isomeren voortdurend in elkaar overgaan, en door ons niet waargenomen kunnen worden. Maar wij kunnen ons ook voorstellen, dat de atomen (of groepen) a . . . f nog affiniteit bezitten, die niet door de C's gebonden is; tengevolge hiervan kunnen de atomen a . . . f een zoodanige attractie op elkaar uitoefenen, dat één stand de stabiele zal zijn, en deze dus de structuur van het molecuul is.

Maar — deze stabiele stand behoeft nog niet de eenige bestaanbare te zijn. Ook een labiele vorm (de ervaring leert dit onophoudelijk) kan voorkomen en zelfs schijnbaar zeer bestendig zijn. De vraag doet zich dus hier voor: kan, afhangende van den aard der groepen

en atomen, aan de rest  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$  gebonden, een dergelijke verbinding voorkomen in twee (of meer) isomere vormen, en kunnen wij dus bij de aethaanderivaten een isomerie verwachten, analoog aan die, bij de aethyleenverbindingen waargenomen? Dit probleem verdient zeer zeker, groote belangstelling, te meer, daar men reeds in één geval

gemeend heeft, ter verklaring van het voorkomen van een verbinding in twee isomere vormen, een dergelijke isomerie te moeten aannemen. Het m. m'-dinitro-benzidine <sup>1)</sup> komt voor in twee geheel verschillende isomere vormen, waarbij fysische isomerie buitengesloten is. Men heeft nu ter verklaring hiervan aangenomen, dat de vrije draaibaarheid opgeheven zou zijn, zoodat de beide kernen een vasten stand ten opzichte van elkaar zouden innemen, en kon zoo twee formules construeeren :



Op dit eene voorbeeld is nog geen nieuwe theorie of uitbreiding van de bestaande te baseeren, temeer waar nog niet is aangetoond, dat de waargenomen isomerie zóó en niet anders verklaard moet worden; maar ook hier zal, indien dit eenmaal de aandacht der onderzoekers getrokken heeft, het aantal gevallen, dat onder dezelfde rubriek is te rangschikken, zeker toenemen. Dan zal uitgemaakt moeten worden, of inderdaad de verklaring op de hier aangegeven wijze gezocht moet worden, dan wel of men nog naar een andere verklaring moet uitzien. Want dit geval staat niet alleen; nog in tal van andere gevallen doen zich isomerieverschijnselen voor, die wij met onze tegenwoordige structuurleer niet kunnen formuleeren. In verband hiermede heeft men den laatsten tijd nog een geheel nieuw soort isomerie voorgesteld. Men meent, gegrond op de elektronen-voorstelling, ook isomeren te mogen aannemen, die zich van elkaar onderscheiden door een verschillende verdeling van de elektrische ladingen in het molecuul. Men noemt deze elektromeren. Het is volstrekt niet ondenkbaar, dat deze voorstelling in de toekomst nog een groote rol zal spelen; voorloopig zijn dergelijke voorstellingen echter nog te weinig scherp omljnd om ze met vrucht te kunnen toepassen.

Door het aannemen van de rest-valenties is een der grondslagen van het stelsel van de „Atom-Verkettungstheorie” ondermijnd, doch reeds voor dien was het noodzakelijk gebleken dit stelsel niet in al zijn

<sup>1)</sup> CAIN, COULTHARD a. MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. 101, 2298 (1912).

consequenties door te voeren. KEKULÉ moest bij zijn benzolformule aannemen, dat de dubbele banden daarin voortdurend van plaats veranderen, daar anders twee isomere di-orthosubstitutieproducten moesten bestaan, wat in strijd was met de waarneming. Feitelijk kende hij dus aan de di-ortho-benzolderivaten twee formules toe. Dit beginsel, het toekennen van twee structuurformules aan dezelfde verbinding, heeft men later nog in tal van gevallen moeten toepassen. Het klassieke voorbeeld hiervoor is wel de acetylo-azijnzure ester. Construeert men uit zijn eigenschappen zijn structuurformule, dan komt men niet tot één, maar tot twee formules, de zoogenaamde enol-formule en de keto-formule. Het verschil tusschen deze twee is hierin gelegen, dat het waterstofatoom in beide een verschillende plaats inneemt.

Men stelt zich nu voor, dat dit waterstofatoom niet een vaste plaats inneemt, maar tusschen de beide atomen oscilleert, waarbij dan ook de dubbele band telkens van plaats verandert. De acetylo-azijnester is dan eigenlijk niet een enkele stof, maar een mengsel van twee stoffen, die voortdurend in elkaar overgaan, en wel, zooals men aanneemt, met groote snelheid. Men noemt dit verschijnsel *tautomerie* <sup>1)</sup>.

Het vraagstuk der tautomerie is zeer uitvoerig onderzocht; men heeft nagegaan, welke waterstof-verbindingen dit verschijnsel vertoonden, en men vond, dat bepaalde groepeeringsen in het molecuul daarvoor noodzakelijk waren.

Als van zelf geven de beschouwingen over de tautomerie aanleiding tot het stellen van een vraagstuk: deze verschijnselen komen voor bij *waterstof*-verbindingen, waarbij de waterstof het atoom is, dat voortdurend van plaats verwisselt. Komt dit verschijnsel nu ook voor bij andere verbindingen, waarbij een ander atoom of zelfs een groep dergelijke schommelingen uitvoert?

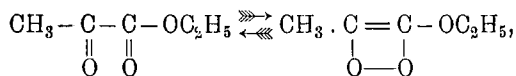
In beginsel mogen wij dit zeer zeker verwachten; een waterstof-atoom onderscheidt zich principieel niet van een ander. En nog een verdere uitbreiding is mogelijk, wanneer wij aannemen, dat niet alleen één atoom telkens van plaats verwisselt, maar dat het ook mogelijk is, dat twee (of meer) atomen (of groepen) voortdurend met elkaar van plaats verwisselen, een verschijnsel, dat zich nauw aan zou sluiten bij de tautomerie. Inderdaad vindt men reeds dergelijke voorstellingen. CHARITSKOW <sup>2)</sup> meent, dat de eigenschappen van het naphteenazijnzuur

1) Hierbij moet men evenwel in het oog houden, dat deze omzettingen alleen voorkomen bij vloeistoffen of bij oplossingen; bij lichamen in vasten toestand moet men steeds één structuur aannemen.

2) Journ. Russ. phys. chem. Ges. 41, 1150 (Chem. Zentr. Blatt 1910, I, 440).

gedeeltelijk dwingen tot het aannemen van een alcohol-functie, gedeeltelijk tot het aannemen van een zuur-functie, en kent daarom aan deze verbinding de beide structuurformules  $C_6H_{11}.CH_2.COOH$  en  $C_6H_{11}.CO.CH_2OH$  toe, en verklaart beide vormen voor tautomeer.

Ook de voorstelling van STEWARD en BALY, gegeven ter verklaring van de groote reactiviteit van de groep CO in de pyrodruivenzuur-ester, behoort tot dezelfde rubriek. Zij nemen aan, dat het molecuul zou voorkomen in twee, steeds in elkaar overgaande vormen :



waarbij de CO dus steeds zou zijn in statu nascendi, en daardoor een groote reactiviteit zou vertoonen.

Men is echter nog verder gegaan. De vrijwel algemeen aangenomen formuleering voor de beide  $\alpha$ - en  $\beta$ -benzpinakolinen is deze, dat aan het  $\alpha$ -benzpinakoline de formule  $(C_6H_5)_2 C - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - C(C_6H_5)_2$ , aan het  $\beta$ -benzpinakoline de formule  $(C_6H_5)_3 C - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - C_6H_5$  zou toekomen.

DELACRE <sup>1)</sup> evenwel meent, dat de feiten er toe dwingen ook hier een tautomeer mengsel aan te nemen, en wel zoo, dat het  $\alpha$ -benzpinakoline in hoofdzaak zou bestaan uit de oxyde-verbinding, het  $\beta$ -benzpinakoline daarentegen in hoofdzaak uit de ketonverbinding.

Beschouwen wij dus zowel de  $\alpha$ - als de  $\beta$ -verbinding als een mengsel van twee verbindingen, dan kunnen wij in dit geval niet aannemen, dat de beide vormen in snellen overgang in elkaar verkeeren, ook niet in oplossing. Was dit toch het geval, dan zou de  $\alpha$ -verbinding gelijk aan de  $\beta$ -verbinding moeten zijn. Bovendien zijn deze beschouwingen van DELACRE in strijd met de meening, dat de vaste stof noodzakelijkerwijze één structuur moet bezitten (behoudens het geval, dat mengkristallen voorkomen).

Met deze voorstellingen hebben wij het gebied der tautomerie eigenlijk verlaten, en zijn gekomen tot dat, waar atomen en groepen in het molecuul van plaats verwisselen : bij de intramoleculaire atoomverschuivingen. Principieel bestaat echter geen onderscheid tusschen tautomerie en intramoleculaire atoomverschuivingen. Bij de tautomere verbindingen is het een enkele maal gelukt beide vormen te isoleeren ; in dat geval is dus de tautomerie overgegaan in isomerie. Men bestempelt deze soort van isomerie met den naam van desmotropie.

Uit al het voorgaande is wel duidelijk, dat tusschen de tautomerie-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. de France [4] 7, 167 (1910).

verschijnselen, de isomerie-verschijnselen, de intramoleculaire atoomverschuivingen en de status nascens een nauw verband moet bestaan; tautomerie, isomerie, intramoleculaire atoomverschuivingen zijn feitelijk onderdeelen van een groot geheel.

Alle intramoleculaire atoomverschuivingen (ook tautomerie) zijn isomerie-verschijnselen, en alle isomerisaties zijn intramoleculaire atoomverschuivingen. Tot goed begrip hiervan moeten wij van beide een duidelijke voorstelling hebben, en voornamelijk het in de organische chemie zeer ingewikkelde isomerie-probleem goed voor oogen hebben.

Wij hebben gezien, dat isomere (metamere) stoffen verbindingen zijn van gelijke empirische samenstelling, maar met verschillende rangschikking der atomen. Een kenmerkend, experimenteel te bepalen verschil tusschen de isomeren is, dat het bedrag der vrije energie van elk isomeer een verschillende grootte heeft. Hieruit is af te leiden, dat onder gegeven omstandigheden (druk, temperatuur) slechts één vorm (of toestand) stabiel is. Hebben wij met den vasten toestand te doen, dan is één zuivere stof de stabiele vorm (indien tenminste geen vaste oplossing aanwezig is); in den gasvormigen of vloeibaren toestand kunnen wij steeds een mengsel van alle isomeren hebben, waarvan de onderlinge verhouding afhangt van temperatuur en druk.

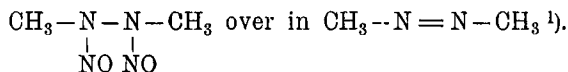
Nu zijn deze beschouwingen vrijwel in strijd met onze waarnemingen. Enkele gevallen uitgezonderd nemen wij niet waar, dat onze verbindingen, die wij in zuiveren toestand hebben bereid, in een andere verbinding of in een mengsel van meerdere andere verbindingen overgaan; zij blijven, zooals zij zijn. Toch verkeerden de meeste van onze, met zooveel zorg bereide verbindingen in labielen toestand; en dat ze desondanks jaar in jaar uit onveranderd blijven bestaan, vindt zijn oorzaak in de zoo uiterst geringe omzettingssnelheid, karakteristiek voor de koolstofverbindingen. Slechts in enkele gevallen nemen wij een vrijwillige omzetting waar; in andere gevallen kunnen wij die katalytisch versnellen; en in plaats van ons te verbazen, dat deze omzettingen niet altijd gebeuren, beschouwen wij de tautomerie-overgangen als iets eigenaardigs, en zijn wij geneigd, de intramoleculaire atoomverschuivingen als iets abnormaals te beschouwen. Het tegendeel is waar en de intramoleculaire atoomverschuivingen, nu reeds zeer groot in getal, zullen hun bijzonder karakter meer en meer verliezen, als het ons gelukt zal zijn alle isomerisaties katalytisch te versnellen, en zoo waarneembaar te maken, wat theoretisch gebeuren moet, maar in werkelijkheid niet (merkbaar althans) plaats vindt.

Maar nog op een ander punt dient gewezen te worden : het tautomerie-verschijnsel is een omkeerbare reactie ; de vormen gaan in elkaar over. Omkeerbaar zijn ook andere isomerie-verschijnselen : zoo gaan stereoisomeren (waaraan de isomerie veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van een dubbelen band) gemakkelijk wederkeerig in elkaar over. Ook optische antipoden vertoonen die neiging ; dikwijls ondergaan zij deze isomerisatie vrijwillig (autoracemisatie). Bij desmotrope vormen zien wij meermalen een zeer gemakkelijken overgang van den eenen vorm in den anderen, ook in vasten toestand. Andere isomerisaties (die gewoonlijk met den naam intramoleculaire atoom-verschuivingen bestempeld worden), worden als niet-omkeerbaar beschouwd. Wij zullen moeten nagaan, of dit inderdaad juist is, of het niet mogelijk zal blijken te zijn, door verandering van omstandigheden de reactie ook in tegengestelden zin te doen verlopen. Of dit, en zoo ja, hoe dit mogelijk zal zijn, is op dit oogenblik nog niet aan te geven. Op één richting wil ik echter de aandacht vestigen. Het is den laatsten tijd gebleken, dat de aard der isomerisatie, die lichamen ondergaan onder invloed van het licht, samenhangt met de golflengte ; hoe wij door licht van verschillende golflengte toe te passen, het eene isomeer in het anderé, of dit laatste weer in het eerste kunnen doen overgaan. Het is niet ondenkbaar, dat met dit hulpmiddel, gecombineerd wellicht met geschikte katalysatoren, een oplossing van dit probleem te vinden is.

Uit het voorkomen van tautomerie-verschijnselen, in 't algemeen van intramoleculaire atoom-verschuivingen, kan afgeleid worden, dat in het molecuul een zekere bewegelijkheid heerscht, die maakt, dat een atoom of een groep zich betrekkelijk gemakkelijk in het molecuul verplaatst. Niet altijd evenwel uit zich die bewegelijkheid in een verplaatsing ; ze veroorzaakt soms ook, dat een stuk als het ware afvalt van of uitvalt uit het molecuul, of dat het molecuul als het ware in tweeën breekt.

Zoo treedt in tal van gevallen de groep CO onder verschillende omstandigheden (katalysatoren, warmte) uit : oxalychloride gaat over in phosgeen ; aldehyden in koolwaterstoffen, enz.

Hetzelfde geldt voor de groep NO. Zoo gaat



Malonzuur en zijn derivaten verliezen gemakkelijk CO<sub>2</sub>.

Een merkwaardig voorbeeld is het uiteenvallen van benzpinakon

in benzophenon en benzhydryl. Diazo-verbindingen verliezen gemakkelijk stikstof:  $C_6H_5-N=N.OH \gg C_6H_5.OH + N_2$ .

Deze voorbeelden zijn voor vermeerdering vatbaar; ze toonen aan, dat er een grootere bewegelijkheid in het molecuul bestaan moet, dan door onze formules aangegeven wordt. Het zal nu in de eerste plaats zaak zijn materiaal over dit onderwerp te verzamelen, om na te kunnen gaan, onder welke invloeden en bij welke groepeerings deze labiele toestanden optreden. In enkele gevallen is dit meer systematisch onderzocht; zoo is door BISTRZYCKI en zijn medewerkers veel materiaal verzameld over de afsplitsbaarheid van de groep CO; grootendeels echter ligt dit gebied nog braak. Toch moet ook hier de bewerking goede vruchten afwerpen; het moet een bijdrage kunnen leveren tot de kennis van de affiniteitsverdeling in het molecuul, en in vereeniging met de studie der tautomerie-verschijnselen, intramoleculaire atoomverschuivingen en isomerisaties, bijdragen tot uitbreiding van onze tegenwoordige structuur-formules.

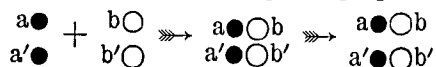
Reeds is erop gewezen, dat de intramoleculaire atoom-verschuivingen in nauw verband staan met of liever een onderdeel uitmaken van alle andere chemische reacties; zij stellen de eenvoudigste, en niet, zooals meermalen ten onrechte beweerd wordt, de ingewikkeldste vormen voor. Hoe heeft nu deze verhuizing in het molecuul plaats? en hoe moeten wij ons andere chemische reacties: addities en afsplitsingen, al of niet gepaard met intramoleculaire atoom-verschuivingen, dubbele ontleding en substituties voorstellen.

Ziehier een probleem, reeds door KEKULÉ besproken, en sedert afwisselend behandeld en vergeten.

Bij het vraagstuk der chemische omzettingen zijn het voornamelijk twee voorstellingen, die een hoofdrol spelen:

- 1°. aan de chemische omzetting gaat een additie vooraf; dan volgt splitsing;
- 2°. aan de chemische omzetting gaat een dissociatie vooraf; dan volgt additie.

KEKULÉ<sup>1)</sup> nam aan, dat, als twee moleculen op elkaar inwerken, er eerst een additie plaats had, en dan splitsing op een andere wijze:



Hij zegt: „Man kann sich vorstellen, dass dabei während der Annäherung der Moleküle aa' und bb' schon der Zusammenhang der

<sup>1)</sup> Lehrb. d. org. Chem. I, 142.

einzelnen Atome in denselben geschwächt wird, weil ein Teil der Verwandtschaftskraft durch die Atome des andern Molecüls gebunden wird. Während also der Zusammenhang der Atome a und a', b und b' fortwährend gelockert wird, nimmt der der Atome a und b, und a' und b' fortwährend zu, bis endlich die vorher vereinigten Atome ganz ihren Zusammenhang verlieren, und die neu gebildeten Molecüle sich loslösen."

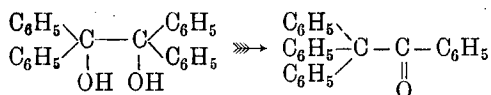
NEF daarentegen gaat van een geheel ander beginsel uit. Hij verwerpt de gangbare substitutie-leer, en neemt aan, dat iedere stof min of meer gedissocieerd is, en beschouwt het gedissocieerde molecuul als het actieve. Hij onderscheidt twee soorten van dissociatie: methyleen-dissociatie, bijv.  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} \gg \text{CH}_3 - \text{CH} =$  en olifinedissociatie:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} \gg \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ .

Werkt nu op den alcohol een tweede stof in, dan splitst deze laatste zich in twee actieve deelen, en deze beide deelen addeeren zich aan het onverzadigde dissociatie-deel van den alcohol.

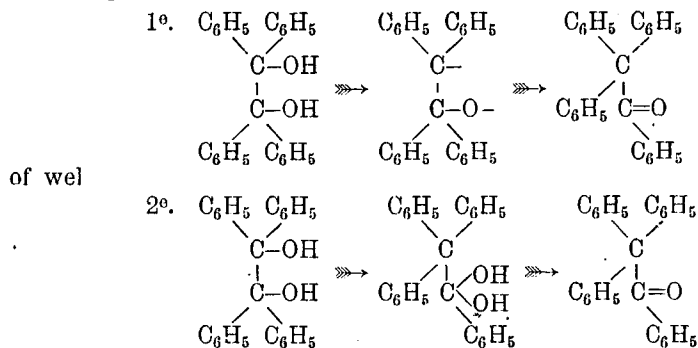
NEF heeft een uitgebreid theoretisch en experimenteel materiaal geleverd tot bevestiging van zijn voorstellingen; toch moet ik erkennen daardoor nog niet tot een aanhanger van zijn theoriën bekeerd te zijn; integendeel, in eenige gevallen heb ik kunnen aantoonen, dat de wijze, waarop hij zelf zijn leer consequent doorvoerde, tot conclusies leidde, in strijd met experimenteële resultaten.

Het aannemen van een additie als eerste phase van een reactie, zooals reeds KÉKULÉ deed, levert daarentegen, naar het mij voorkomt, zoowel voor de zoogenaamde dubbele ontleding als voor de intramoleculaire atoom-verschuivingen een meer bruikbare voorstelling op. Wanneer wij niet vasthouden aan de ondeelbaarheid der valentie (wat, naar ik meen, op 't oogenblik niemand meer kan doen), kunnen wij ons, met behulp van addities, veroorzaakt door de aanwezigheid van restvalenties, een bruikbare voorstelling maken van vrijwel alle chemische reacties, inter- zoowel als intra-moleculaire. Zelfs kunnen wij op deze wijze strijdpunten tot oplossing brengen, die zonder deze onderstelling niet op te lossen schijnen. Zoo komt het in tal van gevallen voor, dat een stof, door afsplitsing van bijv.  $\text{H}_2\text{O}$ , overgaat in een andere, terwijl dan tevens bij dezen overgang het koolstofskelet veranderd is: er heeft een intramoleculaire atoom-verschuiving plaats gehad. Zoo gaat het benzpinakon onder bepaalde omstandigheden (waterafsplitsende stoffen) over in  $\beta$ -benzpinakoline:





De groep  $\text{C}_6\text{H}_5$  is dus van het eene C-atoom naar het andere verhuisd en  $\text{H}_2\text{O}$  is afgesplitst. Men heeft zich nu de vraag gesteld: heeft de waterafplitsing eerst plaats, en volgt daarop de atoomverschuiving of heeft eerst de atoomverschuiving plaats en daarna de waterafplitsing? In formule:



Beide opvattingen heeft men gemeend door bepaalde beschouwingen te kunnen steunen.

In het eerste geval ziet men een voorstelling analoog aan de dissociatie-theorie: men neemt een tusschen-verbinding met vrije valenties aan. Aan de hand van deze voorstelling heeft zich een theorie ontwikkeld met het doel de *noodzakelijkheid* der intramoleculaire atoomverschuiving als *oorzaak* daarvan aan te toonen; men liet het molecuul een zoodanige verandering ondergaan, dat er een rest ontstond, die slechts door verandering van het (koolstof-) skelet in een bestaanderen vorm kon overgaan; een intramoleculaire atoom-verschuiving *moest* dan plaats hebben.

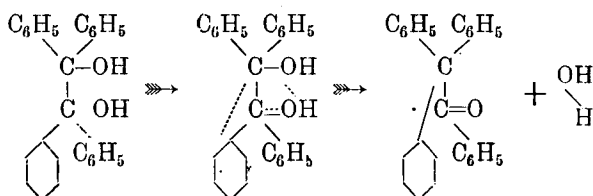
De consequenties van deze theorie leiden tot bruikbare, zoowel als tot ongerijmde voorstellingen; als *algemeen* geldende theorie is ze wel niet bruikbaar.

Ook bij de tweede theorie kon men zich niet algemeen neerleggen; zoo was het niet duidelijk, waarom in bovengenoemd geval, onder den invloed van waterafplitsende stoffen, een groep OH zich verplaatsen zou naar een C-atoom, dat reeds een OH-groep bevat, om daarna water af te splitsen: de praedisponerende verwantschap wilde men niet recht meer aannemen.

Geen der beide voorstellingen is in 't algemeen bevredigend; en het komt mij voor, dat door het aannemen van een voorafgaande

additie (aansluitend aan de voorstelling van KÉKULÉ) ook bij de intramoleculaire reacties, een alleszins bevredigende voorstelling gevonden kan worden. Neemt men aan, dat een chemische werking tusschen *twee* moleculen voorafgegaan wordt door een additie, dan moet men eenzelfde voorstelling eveneens mogen aannemen voor een chemische reactie in *één* molecuul.

Evenals bij een dubbele ontleding die atomen, welke naderhand aan elkaar gebonden zullen worden, in de eerste phase van de reactie reeds aan elkaar gebonden zijn, evenzoo zullen onder bepaalde omstandigheden de atomen, die *in* het molecuul later aan elkaar gebonden zullen zijn, dit ook reeds in de eerste phase van de reactie zijn. De voorstelling wordt dan :



Hieruit volgt, dat verhuizing en afsplitsing *tegelijktijd* plaats vinden, en niet het een aan het ander voorafgaat. Door deze voorstelling vervalt de gestelde vraag.

Met deze beschouwing is nog een belangrijk feit in overeenstemming. Bij de intramoleculaire verhuizing van de phenyl-groep deed zich de vraag voor: wanneer de groep  $C_6H_5$  verhuist, wordt dan deze voor en na de verhuizing met hetzelfde C-atoom gebonden, of met een ander? De beantwoording van deze vraag was o.a. ook daarom van belang, omdat ter „verklaring” van de intramoleculaire verhuizing der phenyl-groep tussenproducten voorgesteld waren, die medebrachten, dat, indien deze interpretatie juist was, de kern na de verhuizing met een ander C-atoom gebonden zou zijn, dan voor de verhuizing. Nu is in alle gevallen, waarin dit vraagstuk onderzocht werd, gebleken, dat de kern steeds met *hetzelfde* C-atoom voor en na de verhuizing is gebonden. De hier boven gegeven voorstelling laat ook dit tot zijn recht komen.

Door het aannemen van de gegeven voorstelling verliezen tevens de intramoleculaire atoom-verschuivingen haar apart karakter, nemen zij geen afzonderlijke plaats meer in, maar worden zij met alle andere chemische reacties op één lijn gesteld, wat een niet te onderschatten voordeel is. Te lang toch zijn intramoleculaire atoom-verschuivingen beschouwd als iets abnormaals. Men trachtte door het aannemen van

tusschenprodukten de reactie zóó voor te stellen, dat alles „normaal” verliep, en men was reeds tevreden, wanneer het gelukte op deze wijze de zoogenaamde „abnormale” reactie tot een „gewone” te maken, terwijl men er zich gewoonlijk geen rekenschap van gaf, dat men tusschenprodukten aannam, wier bestaan niet alleen onbewezen was, maar waarvan bovendien experimenteel aangetoond zou kunnen worden, dat zij niet als tusschenprodukten konden fungeren. En in tal van gevallen heeft men experimenteel aangetoond, dat deze zoogenaamde verklaring inderdaad onhoudbaar was.

Door de voorstelling, dat iedere chemische reactie met een additie begint, laten zich dus verschillende soorten van chemische reacties onder één gezichtspunt brengen. Maar, zal deze voorstelling ook in de toekomst recht van bestaan blijven behouden, dan moet men eischen, dat er bewijzen voor geleverd worden. Een poging daartoe is reeds door SCHMIDLIN en LANG <sup>1)</sup> gedaan: in tal van gevallen hebben zij het bestaan van additie-produkten van de reageerende stoffen aangetoond. In de toekomst zal men evenwel dit probleem nog nader onder de oogen dienen te zien, om met zekerheid te kunnen uitmaken, wat de eerste phase van een chemische reactie is.

Bij de bespreking der tautomerie-verschijnselen is gebleken, dat deze niet bij alle waterstofverbindingen voorkwamen, maar dat bepaalde atoom-groeperingen aanwezig moeten zijn, om het waterstof-atoom zoogenaamd bewegelijk te maken. Deze invloed op het waterstof-atoom is een speciaal geval van een algemeen voorkomend verschijnsel: de eigenschappen der atomen worden beheerscht door de wijze, waarop zij gebonden zijn en staan onder den invloed van de andere atomen en groepen, die in het molecuul voorkomen; van alle en volstrekt niet alleen van de in de nabijheid geplaatste.

Men heeft deze meening reeds lang gekoesterd; zoo zegt BUTLEROW <sup>2)</sup> „Das chemische Verhalten eines jeden in einem zusammengesetzten Molecül enthaltenen Atoms irgend eines Elementes wird bedingt einerseits durch seine Natur und die chemische Lagerung im Molecül, andererseits durch die Natur, Quantität und chemische Lagerung der übrigen, in demselben Molecül enthaltenen Atome.”

Het dient erkend, dat deze opvatting vrijwel vergeten is. In den jongsten tijd duikt ze weer op. Zoo zegt KEHRMANN <sup>3)</sup>: „Im übrigen

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 43, 2806 (1910); 45, 899 (1912).

2) Lehrb. d. org. Chem. 1868, 720.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 47, 3055 (1914).

ist ganz allgemein nicht die Natur der Elemente, sondern deren molekularer Aufbau für die chemische Natur einer Verbindung ausschlaggebend."

Wanneer wij nu de chemische resultaten van dezen kant bezien, zouden wij dan niet gaan twijfelen aan de juistheid van de gevolgtrekking uit DALTON's atoom-hypothese, dat de atomen, die men uit een molecuul te voorschijn kan brengen, er reeds als zoodanig in voorkomen? Trouwens, waar de samenstelling van het atoom ingewikkelder is, dan DALTON zich voorstelde, en het mogelijk is, dat het aantal elektronen, dat de eigenlijke atoomkern begeleidt, niet altijd even groot is, zouden wij inderdaad een „ander" atoom uit een verbinding kunnen te voorschijn brengen, dan zich erin bevindt, en zouden dezelfde atomen in de eene verbinding in een geheel anderen toestand kunnen verkeeren dan in de andere. Hierin zou een verklaring te vinden zijn voor het verschillend gedrag van dezelfde atomen in verschillende verbindingen. Maar ook afgezien van deze theoretische beschouwingen is uit een zuiver chemisch oogpunt het probleem, hoe de eigenschappen van een atoom veranderen door den invloed van wat verder in het molecuul voorkomt, van het grootste gewicht. De bewerking van dit gedeelte der organische chemie, totnogtoe stiefmoederlijk behandeld, belooft voor beide: theorie en praktijk, van het allergrrootste belang te zullen worden. Alleen een systematische bewerking zal hier licht kunnen geven, en dit is nog slechts in enkele gevallen geschied. Zoo heeft in ons land HOLLEMAN het benzolprobleem bewerkt, en den invloed van reeds aanwezige groepen op het intreden van nieuwe groepen in de benzolkern meer algemeen nagegaan.

Wij hebben gezien, welke voorstellingen wij ons gevormd hebben omtrent den bouw van het molecuul, hoe wij ons voorstellen, dat elk atoom in het molecuul zijn vaste plaats heeft (op een enkele uitzondering na), zij het dan ook, dat het niet onbewegelijk gebonden is. Wij moeten nu zien, welke gedachte ons leidde bij de vaststelling van die plaats, m. a. w. welke de grondslagen zijn, waarop onze constitutie-bepalingen berusten. Wij zullen ons dan tevens moeten afvragen, welke waarde die grondslagen nu nog voor ons bezitten; of latere onderzoekingen ze nader bevestigd, dan wel ondermijnd hebben.

In de eerste plaats moet genoemd worden de constante vierwaardigheid der koolstof en in verband hiermede de gelijkwaardigheid der vier affiniteiten. Deze twee, gecombineerd met de eigenschap der koolstofatomen, zich in schijnbaar onbeperkt aantal aan elkaar te

kunnen binden, vormen de hoofdgrondslagen van den constitutiebouw. De laatste eigenschap geeft tevens de verklaring van het onbeperkte aantal, waarin koolstof-verbindingen voorkomen.

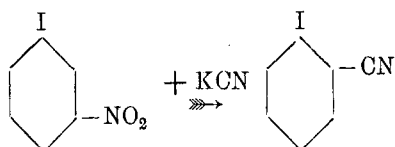
De constante vierwaardigheid van het koolstof-atoom heeft langen tijd vrijwel onbeperkt in de organische chemie geheerscht. Het eenige geval, waarin men een tweewaardig C-atoom *moest* aannemen, het CO, liet men voor wat het was, en bekommerde er zich niet verder om. Het aantal gevallen, waarin men een twee-waardig C-atoom *kon* aannemen, was veel grooter, en NEF heeft later trachten aan te toonen, dat men in het grootste gedeelte van deze gevallen ook inderdaad een tweewaardig C-atoom *moest* aannemen. In later tijd is het zelfs noodzakelijk gebleken, een driewaardig C-atoom in sommige verbindingen aan te nemen.

Is dus de leer der vierwaardigheid van het C-atoom er in den loop der tijden niet vaster op geworden, niet beter is het gegaan met de leer der gelijkwaardigheid van de vier affiniteiten. Deze gelijkwaardigheid is indertijd door HENRY bewezen, aannemende dat het vervangende atoom op de plaats van het gesubstitueerde kwam. Groote waarde kan men tegenwoordig aan dit bewijs niet meer toekennen (zie pag. 946), maar bovendien komt het mij voor, dat de vier affiniteiten alleen dan gelijke, gelijk geplaatste krachten van gelijke intensiteit kunnen zijn, indien aan deze vier affiniteiten gelijke atomen of groepen gebonden zijn; bij *ongelijkheid* hiervan zal ieder van de vier atomen of groepen een ongelijke hoeveelheid affiniteit in beslag nemen, en zullen die hoeveelheden niet meer symmetrisch over het molecuul verdeeld zijn.

In de tweede plaats moet genoemd worden de leer der substitutie in zijn uitgebreidsten zin: wij nemen aan, dat op de plaats van het te vervangen atoom (of groep) het nieuwe atoom (of de nieuwe groep) komt, zonder dat verdere veranderingen in het molecuul plaats vinden. Op deze wijze kunnen wij de structuur van de eerste verbinding uit de tweede afleiden, of ook wel de structuur van de tweede uit de eerste. Wanneer wij in  $C_3H_7Cl$  het Cl-atoom vervangen door OH, en wij krijgen dan een alcohol van de structuur  $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$ , dan leiden wij daaruit af, dat de structuur van de eerste stof was  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$ . Omgekeerd, wanneer wij uitgaan van een verbinding  $C_3H_7Cl$  met een structuur  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$ , en wij vervangen hierin de Cl door OH, dan krijgen wij een alcohol, waaraan wij de structuur  $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$  toekennen.

Deze wijze van structuur-bepaling is in de organische chemie een

der meest gebruikelijke. Ongelukkig echter is de vooropgestelde veronderstelling, dat het nieuwe atoom op de plaats van het oude komt, en dat verder niets in het molecuul verandert, niet bewezen, en, wat meer is, ook lang niet altijd waar. Bij vervanging van atomen en groepen door andere komen in tal van gevallen intramoleculaire atoom-verschuivingen voor. Zoo ontstaat bijv. uit



Hier wordt dus het nieuw ingevoerde atoom aan *een ander* koolstof-atoom gebonden, dan waaraan het te vervangen atoom zich bevond; maar zelfs in het geval, dat het nieuwe atoom aan *hetzelfde* koolstof-atoom gebonden wordt, komt dit nieuwe atoom niet altijd op de plaats van het oude. Dit is waargenomen door WALDEN: wanneer bij een asymmetrische koolstof-verbinding, waarvan een der atomen een halogeen-atoom is, dit door OH vervangen wordt, dan kan, afhangelende van de omstandigheden de OH òf op de plaats van het halogeen komen, òf ook wel op de plaats, die een der andere atomen of groepen inneemt, zoodat deze van plaats verandert, en het molecuul daardoor overgaat in zijn spiegelbeeld <sup>1)</sup>.

Uit het voorafgaande blijkt, dat men volstrekt niet algemeen kan aannemen, dat het nieuwe atoom op de plaats van het oude komt; evenmin is het altijd juist aan te nemen, dat de rest van het molecuul onveranderd zou blijven, zooals o. a. hieruit blijkt, dat door inwerking van phtaalzuuranhydride op ortho-, meta-, of para-broomtoluol in alle drie gevallen *hetzelfde* produkt ontstaat, waarin het broomatoom in ortho-stand ten opzichte van de methyl-groep staat. Tijdens de synthese heeft er dus bij het meta- en bij het para-broomtoluol een verplaatsing van het broom-atoom of van de methyl-groep plaats gehad.

Wij zien dus, hoe het vraagstuk der intramoleculaire atoom-verschuivingen ook hier een rol speelt, hoe dit verschijnsel onzekerheid in de verkregen resultaten teweeg brengt, en hoe het dus van het allerhoogste belang is, meer aandacht aan deze reacties te wijden, om zodoende te komen tot beter inzicht. Voordat het probleem der

<sup>1)</sup> Door deze waarnemingen is het geheele bewijs van HENRY voor de gelijkwaardigheid der vier koolstof-affiniteiten illusoir geworden. Men is dan ook van die gelijkwaardigheid lang niet meer algemeen overtuigd. Zoo neemt NEF slechts een paarsgewijze gelijkheid der vier affiniteiten aan.

intra-moleculaire reacties voldoende is uitgewerkt, zullen wij bij al onze conclusies steeds met een element van onzekerheid rekening te houden hebben.

### Boekaankondigingen.

Pharmazeutisch-medizinisches Taschenwörterbuch, für ärztliches Hilfspersonal und gebildete Laien zusammengestellt von Oberapotheker MAX REHWALD. Berlin, N. W. 6, SIEGFRIED SEEMANN; 1916, 75 blz., prijs f 1.—.

Dit is blijkbaar de eerste aflevering van „SEEMANN-Taschenbücher”, die beogen in korte en overzichtelijke vorm „über einzelne Sondergebiete der Medizin den Arzt, sowie dessen Hilfspersonal zu unterrichten”. Binnenkort zullen dergelijke werkjes over „Harn-, Blut-, Sputum- und anderen Untersuchungen”, „Röntgenphysik und Röntgentherapie” enz. verschijnen. Het boekje heeft zijn ontstaan te danken aan de behoefte om mannen en vrouwen uit alle standen, die zich in de huidige tijd als hulp van de geneesheren hebben beschikbaar gesteld „die geheimnisvollen Bezeichnungen” op recepten en de mediese vaktermen te leren kennen en „um ihr Wissen für alle Zeiten zu bereichern”. De schrijver zegt hiermee een „klaffende Lücke” in de vakliteratuur gevuld te hebben. 't Is te hopen. Wij Nederlanders zijn er dan gelukkiger aan toe en bezitten in „GABLER'S Latijnsch-Hollandsch woordenboek over de geneesk. en de natuurk. wetenschappen”, een werk van soortgelijke inhoud als het 2<sup>de</sup> gedeelte van boven aangekondigd boekje, maar uitvoeriger en naar het mij voorkomt bruikbaarere dan dit duitse werk. Ik trek het nut van een dergelijk werkje sterk in twijfel. Wat een leek er b.v. aan kan hebben te weten, dat Stovain: Benzoylaethyldimethylaminopropanolhydrochloricum is, en bij de verwijzing naar deze naam dan nogmaals te lezen, dat de duitse vertaling van deze latijnse benaming is: benzoyläthyldimethylaminopropanolhydrochlorid, en dat het een „weisses Pulver” is (hoeveel weisse Pulver hebben we niet?), ontgaat mij ten eenenmale. Hetzelfde geldt voor vele mediese vaktermen van het 2<sup>de</sup> gedeelte.

*Arts en apotheker* zullen zeker wat van hun gading in dit boekje in sprekend bandje vinden, al zou men het voor hen uitvoeriger wensen; voor leken komt het mij vrij nutteloos voor. D. H. W.

Cocos nucifera. Handboek voor de kennis van den cocos-palm in Nederlandsch-Indië, zijne geschiedenis, beschrijving, cultuur en producten, door Dr. F. W. T. HUNGER, oud-directeur van het Algemeen Proefstation op Java. Met 40 platen, waarvan 4 in kleuren, benevens 12 tekstfiguren. Amsterdam, SCHELTEMA & HOLKEMA, 1916, 146 blz., prijs f 5.—.

De bijtitel geeft geheel de inhoud weer. Dit populaire geschrift — het eerste in vaderlandse taal, naast de vele soortgelijke, die reeds in vreemde talen verschenen — zal er zeker toe bijdragen de kennis van en belang-

stelling in de zo bij uitstek nuttige cocospalm te vermeerderen. De tekst is verlucht door goed gekozen illustraties. Daar het boek weinig chemiese gegevens bevat, wil ik hier met bovenstaande aankondiging volstaan.

D. H. W.

Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, von Dr. A. RÜDISÜLE, Professor an der Kantonsschule in Zug. Band IV: Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium. Beryllium, Eisen, Titan, Silicium. Mit 48 Abbildungen. Bern, Akademische Buchhandlung MAX DRECHSEL, 1916; 761 p.p., M. 30.60, geb.: M. 33.10.

De indeeling van dit „Lexicon der analytischen Chemie” is als volgt: I. Arsen, Antimon, Zinn, Tellur, Selen, 1913 (M. 21.90). II. Gold, Platin, Vanadin, Wolfram, Germanium, Molybdän, Silber, Quecksilber, 1913 (M. 25.20). III. Kupfer, Cadmium, Wismut, Blei, 1914 (M. 30.60) <sup>1)</sup>. IV. Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium, Beryllium, Eisen, Titan, Silicium, 1916 (M. 30.60). V. Aluminium, Nickel, Cobalt, Mangan, Zink, Chrom, Uran, Kalium, Natrium. (Dit deel zal einde 1916 verschijnen). VI. Ammonium, Lithium, Cäsium, Rubidium, Magnesium, Baryum, Strontium, Calcium, Thallium und die seltenen Metalle. VII. en VIII. Die Metalloide und ihre Verbindungen. IX. Analyse von Natur- und Kunstprodukten.

Van elk element worden eerst de belangrijkste reacties opgesomd, dan de kwalitatieve afscheiding besproken. Daarna volgen de quantitative methoden: gewichts- en maatanalyse, elektrische, colorimetrische en bijzondere methoden. Litteratuur is overal zorgvuldig aangegeven; bovendien bevat elk deel een slothoofdstuk, waarin de nieuwste litteratuur omtrent de in de verschenen deelen behandelde onderwerpen wordt gerefereerd. Zoo zijn nu de eerste vier deelen bijgewerkt tot 1 Januari 1916.

Door zijn ontzaglijke uitgebreidheid bespaart het werk veel zoeken in de vaklitteratuur, wanneer in bijzondere gevallen twijfel rijst omtrent de bruikbaarheid der geijkte methoden. Kritiek op de beschreven methoden wordt zeer weinig gegeven.

Een beeld van den omvang der uitgave geven de ijzerbepalingen in pharmaceutische preparaten, waarvan er vijfentwintig worden beschreven.

Voor het ontsluiten van silicaten worden 27 methoden aangegeven, o. a. eene van HEMPEL (1913) met baryumcarbonaat, aan welke door dezen boven alle andere de voorkeur wordt gegeven. Deze methode moge hier worden vermeld:

Een gram veldspaat wordt met 3 gr. BaCO<sub>3</sub> in een graphiet-oventje 15 minuten op 1360° C. verhit, waarbij de massa sintert. Verlies van alkaliën is niet te vreezen bij silicaten, die minder alkali bevatten dan noodig is voor de vorming van orthosilicaat; bevatten ze meer, dan zijn ze in zoutzuur oplosbaar. Baryum wordt met zwavelzuur gemakkelijk verwijderd. JAN SB.

<sup>1)</sup> Deze drie deelen zijn reeds aangekondigd in Chem. Weekbl. 1913, 352; 1914, 63; 1915, 1043.



**Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.**

Te Soerabaja is overleden Dr. A. J. A. PRANGE, directeur der H. B. S. en B. A. S. aldaar.

Prof. Dr. N. SCHOORL is benoemd tot lid van de Gezondheidscommissie te Utrecht.

Aan de H. B. S. met 5-j. c. te 's-Gravenhage is benoemd tot leeraar in de scheikunde Dr. N. J. A. TAVERNE, scheik. ing., leeraar aan de afdeling H. B. S. en gymnasium van het Collegie St. Willebrord te Katwijk a. d. Rijn. Hem is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend uit laatstgenoemde betrekking.

Dr. C. EUWEN is herbenoemd als leeraar in de scheikunde aan de H. B. S. met 5-j. c. te Arnhem.

Bij Kon. besl. van 5 Augustus is, voor het tijdvak van 1 Sept. 1916—31 Aug. 1917, benoemd tot leeraar aan de R. H. B. S. te Goes Dr. J. VERMEULEN, tijdelijk leeraar aan die school.

Bij beschikking van den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel is, voor het tijdvak van 1 October 1916 tot 1 October 1917, wederom benoemd tot leeraar aan de Rijkslandbouwwinterschool te Tiel Dr. J. H. SLOTHOUWER aldaar.

Bij beschikking van den Minister van Staat, Minister van Binnenlandsche Zaken, is, met ingang van 16 Augustus, aan den Heer C. J. SNIJDERS JR., T., op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als assistent voor de anorganische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft.

Tot scheikundige bij den keuringsdienst te Zeist is benoemd de Heer D. VAN ZANTEN, apotheker aldaar.

De Heer C. J. SNIJDERS Jr., scheik. ing., is benoemd tot scheikundige aan de lijn- en gelatinefabriek te Delft.

In de Staatscourant wordt ter kennis van belanghebbenden gebracht, dat aan het Rijksinstituut voor Hydrografisch Visscherijonderzoek te den Helder te vervullen is de betrekking van assistent, op eene aanvangsjaarwedde van f 1400.—.

Voor deze betrekking komen in aanmerking zij, die hun studie voor scheikundig ingenieur of doctor in de chemie volbracht hebben. Kennis van de bacteriologie strekt tot aanbeveling.

Sollicitanten worden verzocht hunne aan den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel gerichte, gezegelde adressen vóór 25 Augustus a. s. in te zenden aan den Heer F. LIEBERT, directeur van bovengenoemd Rijks-instituut te den Helder, bij wien verdere inlichtingen zijn te bekomen.

Gevraagd wordt een leeraar in de scheikunde aan de Bijz. H. B. S. 5-j. c. te Hilversum. Salaris f 1200.—. Aanmelding, liefst persoonlijk, bij den directeur G. H. DEMMINK, Verdilaan 10.

De Coöperatieve Beetwortelsuikerfabriek te Dinteloord vraagt om ten spoedigste in dienst te treden een hoofd-scheikundige.

Bij den uitgever J. MUUSSES te Purmerend zullen, onder redactie van den Heer H. S. UYEKRUYER monografieën verschijnen over den invloed van den oorlog op onze samenleving. In deze reeks zal de Heer A. VOSMAER, ing., behandelen den invloed van den oorlog op de techniek.

In de „Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations” 1915, No. 17 is een verhandeling verschenen van den Heer F. W. J. BOEKHOUD, T. en Dr. J. J. OTT DE VRIES over de „biologische reiniging van het afvalwater van zuivelfabrieken”.

Bij Kon. besl. van 5 Aug. is de tijdelijke opheffing van het verbod van uitvoer van ammoniumcarbonaat, toegestaan bij Kon. besl. van 21 Aug. 1914\* (Stbl. No. 421), ingetrokken.

### Vraag en aanbod (Gratis).

[Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.]

#### *Te koop gevraagd 1):*

aluin (poeder of kristalmeel)  
 anatto-pasta †  
 aniline †  
 bariumoxyde †  
 benzoëzuur †  
 benzoylsuperoxyde †  
 blankiet (bleekmiddel) †  
 boorzuur †  
 boterzuur (Ned. fabr.) †  
 bijenwas †  
 bijtende soda †  
 calciumcarbide (Ned. fabr.) †  
 celluloidafval †  
 chloor (vloeib. in cylinders) †  
 chloorkalk (electrolytisch) †  
 chloorzwavel †  
 cobaltoxyde †  
 copaive-olie †  
 dimethylaniline †  
 glauberzout †  
 graphiet (Ceylon- of Madagascar-) †  
 harsolie †

kaliumbichromaat †  
 kaliwaterglas †  
 lanoline (ruwe) †  
 looderts †  
 maanzaadolie †  
 magnesiet (doodgebrande) †  
 natriumbenzoaat †  
 natriumbichromaat †  
 natriumphosphaat †  
 phospham †  
 phosphor (roode) †  
 platina, zie adv.  
 rijstolie †  
 salpeter †  
 salpeterzuur †  
 sel de soude (98—100%) †  
 terpentijn (Grieksche) †  
 terpentijn (Venetiaansche) †  
 vaseline (ruwe) †  
 vlökkengraphiet †  
 wolvet †  
 zwavelkoolstof †

#### *Te koop aangeboden:*

aardverf †  
 abrasive (imitatie-carborundum) †  
 aceton-surrogaat †  
 ætherische oliën †  
 ammoniak (geconc.) †  
 ammonia liquida †  
 anilinezout †  
 Arabische gom †  
 blanc fixe †  
 broomzouten †  
 chemicaliën voor chemische, medische en technische doeleinden, zie adv.  
 chloorcalcium †  
 chloorkalk (Ned. fabr.) †  
 cyaankalium †  
 hars (Amerik.) †  
 kamfer †  
 kiezelfluormagnesium †  
 kresol (ruw) †  
 kwik †

landbouwzout †  
 magnesiumchloride  
 magnesiumchlorideloog †  
 methylalcohol †  
 methylsulfonyl †  
 moederkoorn †  
 naphthaline (ruwe) †  
 natriumbicarbonaat †  
 natriumbisulfiet †  
 natriumbromide  
 nigrosine-verfstoffen †  
 olijfolie †  
 platina, zie adv.  
 potasch †  
 reukstoffen (kunstmatige) †  
 ricinusolie †  
 ricinusoliederivaten †  
 salpeterzuur, zie adv.  
 siliciumcarbide †  
 sublimaat (poeder) †  
 tannine †

1) Bij aanbieding moet worden vermeld, of de stof al of niet van Nederlandschen oorsprong is.

terpentijnolie †  
 Turkroodolie †  
 veldspaat †  
 ijzersulfaat †  
 zinkchloride †

zout †  
 zoutzuur, zie adv.  
 zwavel (pijpen) †  
 zwavelbloem †  
 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.

### Nederlandsche Bibliografie 1915 en 1916 <sup>1)</sup>.

- H. E. BOEKE, Die alkalifreien Aluminiunaugite. *Centralbl. f. Mineral. etc.* 1915, 422.  
 H. E. BOEKE, Bemerkungen zu einer Arbeit von O. Andersen „Das System Anorthit-Forsterit-Kieseldioxyd”. *Ibid.* 1916, 313.  
 H. E. BOEKE, Die Grenzen der Mischkristallbildung im Muscovit und Biotit. Ueber die allgemeine Verwendung des gleichseitigen Tetraeders für die Darstellung von Vierstoffsystemen, mit einer Anwendung auf alkali- und tonerdehaltige Hornblende. *Neues Jahrb. f. Mineral. etc.* 1916, 83.  
 T. C. N. BROEKSMIT, Kwikmonoxychloride. *Pharm. Weekbl.* 53, 993.  
 I. M. KOLTHOFF, De titratie van hypophosphiet. *Ibid.* 53, 909.  
 M. WAGENAAR, Laboratoriummededeelingen (uitdampen van water met behulp van een hevelbuis, ijskoeler). *Ibid.* 53, 960.  
 J. N. E. TEUNE en P. J. KUMMEL, Het destillatieproces in de verticale retort. *Het Gas*, Mei en Juni 1916.  
 T. C. N. BROEKSMIT, Onderzoek naar citroenzuur in enkele genees- en geneotmiddelen. *Pharm. Weekbl.* 53 1033.  
 J. W. DE WAAL, Hydrastinebepaling in *Rhizoma hydrastis*. *Ibid.* 53, 1055.  
 C. VAN WISSELINGH, Over het onderzoek naar het voorkomen van chitine en cellulose bij bacteriën. *Ibid.* 53, 1069.

### Ingekomen verhandelingen.

- G. DE CLERCQ, Techniek en universiteit.  
 J. CLAY, De bouw van het atoom.

### Correspondentie.

R. te A. Als geschikt middel voor het drenken van weefsels in maskers ter beveiliging tegen chloorhoudende gassen wordt door P. A. W. SELF (*Pharm. Journ.*) aanbevolen een oplossing van 60 gew. d. gekrist. natriumcarbonaat en 52 gew. d. natriumthiosulfaat in 100 d. water, waaraan een weinig glycerine is toegevoegd.

<sup>1)</sup> Behalve *Chem. Weekbl.* en *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch.* Zie ook *Chem. Weekbl.* 13, 139, 401, 632, 710, 808.  
 Toezending van overdrukjes of titels van verhandelingen boeken en brochures voor deze rubriek wordt vriendelijk verzocht.

v. d. S. te D. Thalpotasimeter is vermoedelijk afgeleid van *θάλασσα*, verwarmen, en *τάσις*, spanning.

v. d. S. te D. De verbranding van diamant en het onderzoek van het verbrandingsproduct werd in 1772 door LAVOISIER uitgevoerd. Zie „Oeuvres de LAVOISIER” II, (1862) 88–88. Een reproductie van zijn groot brandglas vindt U in T. M. LOWRY, Historical Introduction to Chemistry, London, 1915, p. 100.

Of een afbeelding bestaat van de verbranding van diamant te Florence in 1694 is ons niet bekend. Misschien kan een onzer lezers U hierover inlichten.

Men vraagt (liefst ter inzage) een werk over de Amerikaansche (en Japansche) conservenindustrie. De publicaties in de HARTLEBEN-uitgave zijn aan den aanvrager bekend.

De rubriek „Personalia, industrieele mededeelingen, vacatures, enz.” wordt belangrijker, naarmate zij vollediger is. De medewerking van alle lezers van het Chemisch Weekblad zal daarom op prijs worden gesteld.

*Ter bespreking zijn ontvangen:*

- G. C. KNOTT, Physics; London, 1913, 370 pp.  
 W. H. PERKIN and F. STANLEY KIPPING, Organic Chemistry, Part I; London, 684 pp.  
 F. STANLEY KIPPING and W. H. PERKIN, Inorganic Chemistry; London, 751 pp.  
 W. M. GARDNER, The British Coal-Tar Industry; London, 1915, 437 pp.  
 A. R. BLISS and A. H. OLIVE, A Text-Book of Physics and Chemistry for Nurses; Philadelphia and London, 1916, 239 pp.  
 R. H. VERNON, I. Die Theorie der Wheatstone'schen Brücken-Schaltung bei Anwendung von Wechselströmen; II. Die Destillation des Wassers; Zürich, 1914, 136 pp.  
 J. TILLMANS, Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser; Halle, 1915, 259 pp.

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

*Boekaankondigingen:* Gevraagd worden besprekingen van: K. JELLINEK, Lehrb. der physikal. Chem. I (1914); K. ARNDT, Handb. d. physikal.-chem. Technik (1915); H. und W. BILTZ, Übungsbeispiele aus der unorgan. Experimentalchemie (1913); A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chem. (1913); G. TAMMANN, Lehrb. der Metallographie (1914); O. HÖNIGSCHMID, Carbide und Silizide (1914); J. STARK, Prinzipien der Atomdynamik III (1915). Handschriften of mededeelingen van het plan tot bespreking worden gaarne spoedig verwacht.

*Ter overneming aangeboden:*

Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 1907–1915; Chem. Zentralblatt 1880–1915; Verslagen Kon. Akad. v. Wetenschappen 1900–1915; Mitteilungen Kaiserl. Gesundheitsamt 1881–1913; Chemisch Weekblad 1903–1915; Verslagen Nederl. Nat. en Geneesk. Congres 1887–1915; Onderzoekingen Physiolog. Lab. Leiden, 3 Bdn.; Communications Physic. Labor. Leiden 4 Bdn.; Annales des falsifications 1908–1915; Tijdschr. voor Nijverheid 1897–1915.

Alle zijn op de laatste jaarg. na gebonden, de meeste in lederen prachtband.

Brieven (met postzegel voor doorzending aan den aanvrager) te richten tot den Redacteur.