

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 31.

4 Augustus 1917.

14^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Referaten. — Dr. F. M. JAEGER, Over PASTEUR's beginsel van het verband tusschen moleculaire en fysische dissymmetrie. — Dr. A. VAN DER VEEN, Een toepassing van den baveno-tweeling. — Boekaankondiging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

Mej. J. TROMP, scheik. ing., assistent T. H., Delft.
S. L. LANGEDIJK, scheik. ing., Schiedamsche weg 75, Vlaardingen.

Adresveranderingen:

C. J. MILO, Haarlemmerstraat 93, Leiden (tijdelijk).
Dr. J. H. COERT, Kediri (Java).
Prof. Dr. H. R. KRUYT, Pension Duinlust, Koepelweg, Noordwijk aan Zee.
(tot 23 Aug.).
A. KETTNER, Johannes Verhulststraat 199, Amsterdam.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

Referaten.

Te beginnen met Januari 1917, zijn in het Chemisch Weekblad de rubrieken „Koninkl. Akad. v. Wetenschappen” en „Nederl. Bibliografie” vervallen. Daarvoor is in de plaats getreden een nieuwe rubriek „Referaten van door Nederlanders op chemisch en verwant gebied geschreven verhandelingen”.

Gedurende een maand na het verschijnen eener verhandeling is de schrijver in de gelegenheid een autoreferaat (maximum-omvang $\frac{1}{2}$ blz. druks = $\pm$ 1200 letters) in te zenden. Daarna wordt door den Redacteur zorg gedragen, dat een referaat door een ander wordt geschreven.

Het zal zeer op prijs worden gesteld, indien schrijvers een afdruk van hun verhandelingen en een exemplaar van door hen geschreven boeken en brochures, spoedig na de verschijning, aan ondergeteekende zenden, onder mededeeling, of zij al dan niet zelf voor een referaat zorg zullen dragen.

W. P. JORISSEN.

OVER PASTEURS' BEGINSEL VAN HET VERBAND TUSSCHEN MOLEKULAIRE EN FYSISCHE DISSYMMETRIE,

*Rede, gehouden op de Algemeene Vergadering der Nederlandsche
Chemische Vereeniging te 's-Gravenhage, op Zaterdag 14 Juli 1917,*

DOOR

F. M. JAEGER.

Geachte Toehoorders,

Het is heden juist vijf jaar geleden, dat ik de eer had, om op de Algemeene Vergadering, te Enschedé gehouden, voor U eene uiteenzetting te geven van het doel en de beteekenis der Carnegie-Institution, en meer in het bijzonder van den arbeid, welke door het Geofysisch Laboratorium te Washington wordt verricht.

Bij die gelegenheid werd door mij ook gewezen op de arbeidsverdeling, zooals die tusschen genoemde instelling en het Groningsche laboratorium was overeengekomen, en niets zou natuurlijker geweest zijn, dan dat ik heden, — na dat tijdvak van vijf jaren, — U iets kwam meedeelen van de resultaten der in die periode ontwikkelde methoden van onderzoek. Want weliswaar heeft de rampzalige oorlog, die nu al sinds drie jaren het menschdom teistert, ook op de internationale wetenschappelijke samenwerking een doodenden invloed gehad; maar toch is het desondanks gelukt, om in de laatste jaren eene reeks van experimenteele methoden bij zeer hoge temperaturen te ontwikkelen, en meer in het bijzonder zulke voor de bepaling van den temperatuur-coëfficiënt der moleculaire oppervlakte-energie, van het specifiek gewicht, en van het elektrisch geleidingsvermogen tot ruim 1600° C. toe.

Toch heb ik, na rijp beraad, gemeënd op den dag van heden eens een ander, en minder in technische bijzonderheden gaand onderwerp te moeten aanroeren, aan hetwelk ik in de laatste jaren menigmaal mijn aandacht heb geschonken, voorzoo verre die door den zooeven genoemden arbeid bij zeer hoge temperaturen niet in beslag genomen werd.

Ik wenschte dan heden eens enkele grepen te doen uit eene reeks van onderzoekingen, welke in onmiddellijken samenhang staan met het door PASTEUR uitgesproken beginsel van het verband tusschen

moleculaire en fysische dissymmetrie. Het betreft hier eigenlijk slechts een enkel hoofdstuk van een veel algemeener onderwerp, waarvan ik binnen niet al te langen tijd eene in alle bijzonderheden gaande uiteenzetting zal geven in den vorm van een boek ¹⁾: n.l. een hoofdstuk uit de *algemeene symmetrie-leer* en hare toepassingen in alle takken der natuurwetenschap. En zonder mij thans in die algemeenere beschouwingen en redeneeringen te verliezen, welke de strenge behandeling van zulk een fundamenteel beginsel nu eenmaal noodig maakt, zal ik heden Uwe aandacht vragen voor enkele meer speciale, daartoe behorende vraagstukken, welke ook voor den scheikundige van meer direkt belang zijn.

Ik wil derhalve beginnen met nog eens in herinnering te brengen, hoe PASTEUR in 1848, juist aan het begin van zijne zoo roemvolle wetenschappelijke loopbaan, de ontdekking deed van de splitsing van het *natrium-ammonium-racemaat* in zijne tegengesteld draaiende optische antipoden, en hoe hij in eene, ongeveer tien jaren arbeid omvattende reeks van onderzoekingen, de methoden ontwikkelde, welke in het algemeen tot zulk eene splitsing van racematen in hunne antipoden kunnen voeren. Dat alles is thans gemeengoed van alle wetenschappelijk onderlegde chemici van onzen tijd; en zij allen weten, welk eene revolutie der denkbeelden die ontdekking van 1848 in onze wetenschap heeft gebracht, waar het de beoordeeling van de ruimtelijke configuratie der molekulen betreft.

De slotsom, tot welke PASTEUR op grond zijner onderzoekingen kwam, laat zich in de volgende bewoordingen weergeven:

Telkens wanneer de ruimtelijke configuratie der atomen in chemische molekulen verschillend is van haar spiegelbeeld, zal de chemische stofsoort in twee isomeren kunnen optreden, die in oplossing gelijk maar tegengesteld draaiingsvermogen zullen vertoonen, en die in den vasten toestand kristalvormen zullen bezitten, welke zich tot elkaar als niet-tot-bedekking-te-brengen spiegelbeeld-vormen zullen verhouden.

PASTEUR zelf heeft zich omtrent die van haar spiegelbeeld verschillende configuratie der molekulen, alleen in zeer algemeene termen uitgelaten: de verstandigste en voorzichtigste weg voor een profeet! Hij zegt alleen, dat men zich in zulk een molekuul eene rangschikking der atomen zou kunnen voorstellen op de wijze van een links- of rechtsgewonden schroefdraad of wenteltrap, en hij betoogt dan verder,

¹⁾ Lectures on the Principle of Symmetry and Its Applications in All Natural Sciences; Elsevier-Maatschappij, Amsterdam (1917).

dat het eene systeem dan, uit zuiver mechanisch oogpunt, het niet-dekbare spiegelbeeld van het andere moet zijn. In dien algemeenen vorm kon het beginsel van PASTEUR dan ook niet als heuristisch principe in de chemie optreden, omdat het louter eene beschrijving van waargenomen feiten gaf, zonder eene onderstelling in te houden, welke den onderzoeker een criterium aan de hand deed, om te beoordeelen in hoeverre in elk nieuw zich voordoend geval de factoren aanwezig waren, welke eene atomistische rangschikking van den door PASTEUR bedoelden aard mogelijk maakten.

Zooals U allen bekend is, werd in 1874 gelijktijdig en onafhankelijk van elkaar door LE BEL en VAN 'T HOFF, met behulp eener hypothese, aan PASTEUR's beginsel die aanvulling gegeven, waardoor het terstond eene heuristische waarde van verstrekkende beteekenis kreeg.

De voorstelling van het noodzakelijke optreden van het „asymmetrische koolstof-atoom” in organische verbindingen, opdat de door PASTEUR geëischte, met haar spiegelbeeld niet-dekbare configuratie in het chemische molekuul zal aanwezig zijn; en voorts die, volgens welke dat asymmetrisch koolstof-atoom, op grond van de hypothese der bindingseenheden als vektorieele grootheden, — louter bepaald is door de omstandigheid, dat vier *chemische verschillende* substituenten direkt met dat koolstof-atoom verbonden zijn, — leverde inderdaad een eenvoudig middel, om in elk bijzonder geval de mogelijkheid eener splitsing in optische antipoden te kunnen voorzien. Het succes bleef dan ook niet uit: sedert dien werd de geheele leer der *stereochemie*, — eerst voor de verbindingen der koolstof, later meer algemeen voor die van alle hoogerwaardige elementen, — aan de hand der zooeven genoemde inzichten ontwikkeld, en als een nieuw hoofdstuk, aan de chemische wetenschap toegevoegd.

Nochtans kan het niet ontkend worden, dat de leer van het asymmetrische koolstof-atoom, ondanks haar enormen en hoogst stimulerenden invloed in de chemie, de erkenning van de ware beteekenis van PASTEUR's beginsel zelf, in menig opzicht, eer vertroebeld heeft. Immers in de plaats van de door PASTEUR geëischte, met haar spiegelbeeld niet-tot-bedekking-te-brengen *rangschikking* der atomen, stelt de hypothese van LE BEL en VAN 'T HOFF de *chemische ongelijkheid* van in de ruimte geplaatste substituenten op den voorgrond. Dat er tusschen de chemische kwaliteiten der substituenten in een molekuul en tusschen hunne ruimtelijke plaatsing ten opzichte van elkaar, wel eenig verband zal moeten zijn, zal wel niemand betwijfelen. Maar

zoolang ons de wetten der aantrekking en afstooting tusschen de atomen geheel onbekend zijn, hebben wij niet het flauwste vermoeden, hoe dat verband zal zijn, en zeker dus geen recht, om à priori het speciale geval van de met haar spiegelbeeld niet-dekbare ruimtelijke configuratie, *uitsluitend afhankelijk* te stellen van een *chemische ongelijkwaardigheid* der substituenten. Vooreerst toch is het zeer wel denkbaar, dat onder bepaalde omstandigheden, de superpositie van alle tusschen de atomen werkende krachten, óók bij chemisch ongelijke substituenten, in den evenwichtsstand wel eens tot eene met haar spiegelbeeld identieke configuratie dier substituenten zou kunnen leiden. Maar bovendien is de mogelijkheid van het tot stand komen van eene ruimtelijke rangschikking, die van haar spiegelbeeld verschilt, geheel en al onafhankelijk van de vraag, of de gerangschikte objekten, — in casu de atomen en radikalen, — aan elkaar gelijk zijn, of wel van elkaar verschillen.

Ook radikalen, die onderling identiek zijn, kunnen, — zelfs als ze in betrekkelijk klein aantal voorhanden zijn, — op eene zóódanige wijze in de ruimte geplaatst zijn, dat het aldus ontstane kompleks van zijn spiegelbeeld verschilt, zoodat daardoor de mogelijkheid van een tweede, met het eerste enantiomorfe kompleks gegeven is.

Het behoort tot de problemen der komende jaren, om juist voorbeelden van zúlke molekulen op te sporen, en hunne splitsbaarheid in optische antipoden aan te toonen.

PASTEUR's beginsel in zijn oorspronkelijken vorm omvat ook deze, thans experimenteel onmiddellijk te verwezenlijken, gevallen; LE BEL-VAN 'T HOFF's leer, met hare engere specialisatie van te vervullen voorwaarden, omvat de hier bedoelde gevallen *niet* langer. Wanneer men bovendien bedenkt, dat op grond der laatstgenoemde voorstellingen, ook in onze beste leerboeken der chemie, nog steeds onvolledige en zelfs onjuiste uiteenzettingen gangbaar zijn omtrent de bijzondere voorwaarden, onder welke eene spiegelbeeld-isomerie bij chemische molekulen zal kunnen verwacht worden, dan zal het duidelijk zijn, dat het hoog tijd wordt, om met die gangbare, veel te enge voorstellingen te breken, en daarvoor eene meer rationeele, op de algemeene symmetrie-leer gebaseerde behandeling in de plaats te stellen. In zooverre kan in dit verband nog eens weer herinnerd worden aan eene dergelijke uitspraak, door W. J. PORE als voorzitter van de Chemische Sectie der British Association in 1914 gedaan: „It must however be insisted, that the observed optical activity is the result of the enantiomorphism of the molecular configuration; the asymmetry

of a particular atom is *not* to be regarded as the cause of the optical activity, but merely as a convenient geometrical sign of molecular enantiomorphism"; — en zou ik daaraan willen toevoegen: een *geenszins noodzakelijk* kenteeken daarvoor!

Wanneer we derhalve de problemen, die zich hier voordoen, nader willen beschouwen, dan zal het dus noodig blijken ons in de eerste plaats, zij het dan ook zeer vluchtig, rekenschap te geven van de voorwaarden, waaronder ruimtelijke figuren in het algemeen al of niet met hun spiegelbeeld overeenstemmen. Het is natuurlijk met het oog op den beschikbaren tijd niet mogelijk, hier eene volledige ontwikkeling der daarop betrekking hebbende theoretische uiteenzettingen te geven; en Gij wilt mij dus wel veroorlooven, op gevaar af van onduidelijk te zijn, dit terrein met zevenmijlslaarzen te doorvliegen.

Als twee ruimtelijke figuren volkomen kongruent zijn, dan kunnen ze steeds door *bewegingen* met elkaar tot bedekking gebracht worden. De meest algemeene beweging is die rondom eene *schroef*-as, welke beweging op haar beurt weer kan worden opgevat als eene combinatie van eene *draaiing om*, en eene *verschuiving langs* die as. Is de verschuiving gelijk nul, dan is de beweging, die beide figuren tot samen-vallen brengt, eene enkelvoudige rotatie; is de hoek van draaiing eventueel gelijk aan nul of 360° , dan is de beweging in dat geval aequivalent aan eene enkele verschuiving of translatie. Nu kunnen wij voor ons doel die translatie's reeds terstond uitschakelen; immers wij kunnen de onderstelling maken, dat de beide met elkaar te vergelijken figuren steeds één willekeurig punt der ruimte gemeenschappelijk hebben.

Dan zal het overbrengen van de eene figuur uit den beginstand in den daarmee kongruenten eind-stand, volgens een welbekend theorema der bewegingsleer *steeds* door een enkele *rotatie* kunnen geschieden, en wel om eene as, die door het vaste punt *O* der ruimte gaat. Bij deze wijze van beschouwing kunnen wij dus verder voor ons doel geheel en al afzien van alle schroefbewegingen en translatie's, en wij hebben dus alleen te spreken over wentelingen om bepaalde assen.

Laat ons nu een stap verder gaan, en ons niet twee figuren, maar ééne enkele figuur in de ruimte voorstellen, waarvan één enkel punt *O* steeds op zijne plaats blijft. Dan kan het gebeuren, dat die figuur zóódanig is, dat zij bij draaiing over zekere hoeken α , 2α , 3α enz. om eenige bepaalde, door dat vaste punt *O* gaande as, telkenmale weer *met zich zelve* tot bedekking komt. Het is duidelijk, dat dit alleen mogelijk is, wanneer de figuur zekeren regelmatigén terugkeer harer

onderdeelen vertoont; men zegt dan, dat zij *symmetrisch* is, en men noemt de as, om welke die karakteristieke rotatie's α , 2α , 3α , enz. zijn uitgevoerd, eene *symmetrie-as* der figuur.

Zulke symmetrische figuren nu kunnen ééne enkele symmetrie-as bezitten, maar ze kunnen er ook meerdere hebben. In dit laatste geval moet er zoowel tusschen het aantal en de onderlinge richting dier assen, als tusschen de grootte der karakteristieke draaiings-hoeken α , α' , enz. van elk hunner, een zeer bepaald verband bestaan. Ik bedoel dus, dat het kombineeren van zulke symmetrie-assen *niet willekeurig* kan geschieden, maar dat er enkel *geheel bepaalde combinaties* van zulke assen mogelijk zijn, met uitsluiting van alle andere. Alle symmetrische figuren nu, die *alleen* zulke symmetrie-assen bezitten, heeten *axiaal-symmetrisch*; en het is nu eene algemeene eigenschap van alle axiaal-symmetrische figuren, dat zij steeds *van hun spiegelbeeld verschillend zijn*. Er bestaat dus m.a.w. van elke axiaal-symmetrische figuur, — hoe symmetrisch zij ook voor het overige moge zijn, — een tweede exemplaar, dat zich tot de eerste figuur verhoudt als een niet met haar tot samenvallen te brengen spiegelbeeld, en dat overigens gekenmerkt is door precies hetzelfde stelsel van symmetrie-assen, als de eerste figuur bezat.

Uit het bovenstaande, hoe vluchtig ook weergegeven, zal het U thans reeds duidelijk moeten zijn, dat molekulen, die van hun spiegelbeelden verschillen, *volstrekt niet asymmetrisch behoeven te zijn*. Volkomen onsymmetrische dingen zullen natuurlijk eveneens steeds van hun spiegelbeeld verschillen; maar de mogelijkheid voor het optreden van symmetrische, en zelfs zéér hoog symmetrische figuren, welke van hun spiegelbeeld verschillend zijn, is onnoemelijk vele malen grooter dan die voor het optreden van volkomen onsymmetrische figuren.

Eene figuur kan dus tot eene andere in de verhouding staan van een daarvan verschillend spiegelbeeld.

Twee figuren, die elkaars spiegelbeelden zijn, kunnen nimmer door eenige beweging met elkaar tot bedekking gebracht worden. Van de waarheid dezer stelling heeft ieder onzer zich proefondervindelijk wel eens kunnen overtuigen, wanneer hij bij vergissing twee rechter handschoenen, of twee linker laarzen heeft meegenomen. Alleen door met één der beide objekten voor een spiegel te gaan staan, kan de patient zich dan nog de „illusie” maken, inderdaad een volledig paar bij zich te hebben.

Spiegeleling aan een bepaald vlak kan dus wel eene figuur in haar

spiegelbeeld overbrengen. Maar dit is geenszins de eenige manier, waarop dat kan geschieden.

Denk U in fig. 1 een geheel onregelmatige figuur bijv. een onregelmatig viervlak $PQRS$, en een punt O daarbuiten. Verbindt men alle punten van $PQRS$ met O , en verlengt men alle verbindingslijnen aan de andere zijde van O met een gelijk bedrag als daarvoor, dan vormen de punten $P'Q'R'S'$ enz. eene nieuwe figuur, welke *niet* kongruent is met de oorspronkelijke, maar die daarvan het spiegelbeeld is. Men zegt, dat $PQRS$ uit $P'Q'R'S'$ door „*inversie*” is ontstaan; en O heet het *inversie-centrum*.

Men kan nu echter bewijzen, dat zoowel de *spiegeling* aan een vlak,

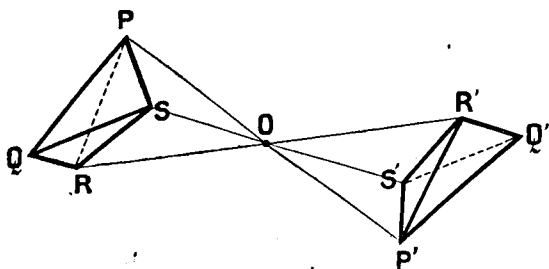


Fig. 1.

als de *inversie*, beide slechts speciale gevallen zijn van eene algemeenere operatie, — (die volgens het vroeger gezegde *niet* eene „beweging” kan zijn), — door welke eene figuur in haar spiegelbeeld kan overgaan. Deze algemeene operatie heet *draai-spiegeling*, of ook wel eene wenteling om eene *as der tweede soort*, om eene *spiegel-as*, of om eene *as van alterneerende symmetrie*.

Een enkel voorbeeld moge dit duidelijk maken.

In fig. 2 zij een pijl gewenteld om eene as A , en wel telkens over 90° op eene zoodanige wijze, dat met elke wenteling *onafscheidelijk* verbonden is eene spiegeling aan een *fiktief* vlak, ergens loodrecht op A gedacht. Als de pijl dus over 90° gewenteld is, neemt men als nieuwe positie niet dezen stand, maar die van het spiegelbeeld; deze spiegelbeeldpijl wordt op zijne beurt weer over 90° verder gedraaid, en gespiegeld; het nieuwe spiegelbeeld wederom, enz. Het zal dan blijken, dat men na *vier* zulke handelingen, den pijl weer in zijn oorspronkelijken stand heeft teruggebracht; en het complex bestaat nu uit vier pijlen, die om den andere kongruent en elkaars spiegelbeelden zijn, terwijl hun *komplex* eene ruimtelijke figuur vormt, welke met haar spiegelbeeld identiek is, ofschoon ze geen enkel spiegelvlak, noch een inversie-centrum bezit.

De as A heet eene *viertallige as der tweede soort*, en men kan zich er gemakkelijk van overtuigen, dat men bij zulk eene as der tweede soort voor bijzondere waarden van den karakteristieken hoek α , ook veelal bijzondere, en op eenvoudiger wijze te beschrijven gevallen verkrijgt. Voor $\alpha = 180^\circ$ heeft men de *inversie*; voor $\alpha = 0^\circ$ of 360° de *spiegeling* aan een vlak; en voor $\alpha = 60^\circ$ of 120° kan men de geheele operatie op eenvoudiger wijze omschrijven, door de combinatie van eenige wenteling om eene gewone symmetrie-as met een inversie-centrum in het eene geval, of door combinatie met een spiegelvlak loodrecht op die symmetrie-as in het andere geval.

Evenals in het geval der axiale symmetrie, kunnen wij ook thans weer, in stede van twee figuren, ééne enkele figuur beschouwen, die door spiegeling aan eenig vlak σ door het vastepunt O gaande, of door inversie ten opzichte daarvan, telkens in zich zelve overgaat. Zooiets kan alleen, als de figuur op meerdere wijzen met haar eigen spiegelbeeld overeenkomt.

De spiegelvlakken i. c. heeten dan *symmetrie-vlakken*, het punt O een *symmetrie-centrum* der figuur.

Uit het geval van fig. 2 blijkt, dat eene figuur, die geene symmetrie-vlakken heeft, of die *geen* symmetrie-centrum heeft, *tóch* nog *volstrekt niet behoeft te verschillen van haar spiegelbeeld*. Er zijn tal van figuren denkbaar, die noch het eene, noch het andere symmetrie-element bezitten, en die tóch met hun spiegelbeeld identisch zijn.

Hier ligt de steeds terugkeerende onjuistheid in het betoog der leerboeken, waar gezegd wordt, dat chemische molekulen, die geene symmetrie-vlakken meer hebben, in twee spiegelbeeldvormen zullen kunnen optreden. Opdat een molekuul met zijn spiegelbeeld zal overeenkomen, moet het eene symmetrische configuratie hebben, waaraan één of meerdere *assen der tweede soort* eigen zijn. Alleen als

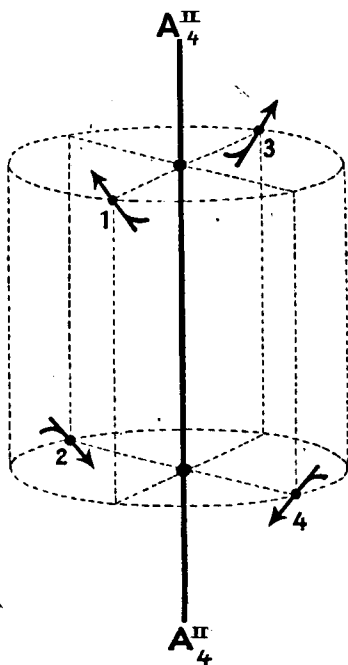


Fig. 2.

in de symmetrische configuratie, deze *assen der tweede soort geheel al ontbreken*; wanneer het molekuul dus *alleen* symmetrie-assen der eerste soort bezit¹⁾, — dan alleen zal een spiegelbeeld-isomeër van zulk een molekuul kunnen optreden.

In fig. 3 en 4 zijn een paar voorbeelden ter verduidelijking weergegeven. In fig. 3 is een derivaat van het *tetramethylmethaan* voor-

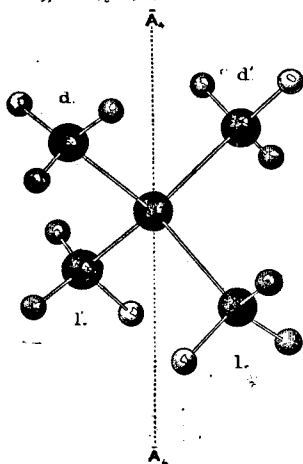


Fig. 3.

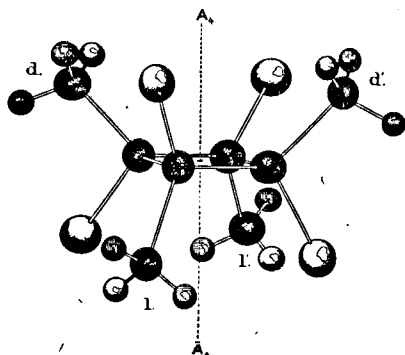


Fig. 4.

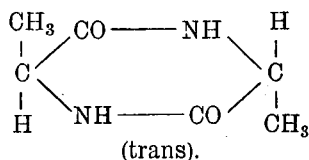
gesteld, waarin twee der *H*-atomen van elke *methyl*groep door radikalen *X* en *Y* vervangen zijn, en wel zóódanig, dat de beide bovenste groepen: *CHXY* kongruent en de spiegelbeelden van de twee onderste zijn, waarom zij door de letters *d* en *l* onderscheiden zijn.

Ofschoon dit molekuul *vier* „asymmetrische” koolstof-atomen bevat, zoo is het toch met zijn spiegelbeeld identiek, omdat het ééne viertallige as der tweede soort bezit. Toch heeft het *geen* spiegelvlakken, en ook *geen* symmetrie-centrum!

Een analoog geval wordt door het *tetramethyleen*-derivaat van fig. 4 vertegenwoordigd: ook hier zijn geene spiegelvlakken voorhanden, noch is er een symmetrie-centrum, en toch is *geene* splitsing in optische antipoden mogelijk, ondanks de aanwezigheid van *acht* „asymmetrische” koolstof-atomen.

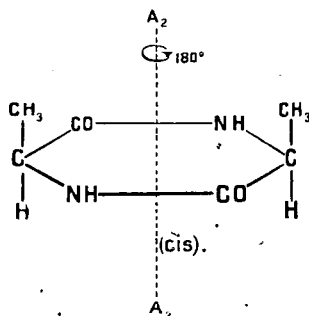
Om diezelfde reden zal het *trans-alanylanhydride* of *1-4-diketo-2-5-demethylpiperazine*:

¹⁾ Voor het geval, dat men onder de assen der eerste soort ook ééntallige assen ($\alpha = 0^\circ$ of 360°) toelaat, zijn hieronder ook de volkomen *onsymmetrische* figuren begrepen.



niet in optische antipoden kunnen gesplitst worden, ofschoon het *geene* symmetrie-vlakken bezit. Immers het heeft wèl eene *tweetallige* as der *tweede* soort, loodrecht op het vlak van den ring, welke as identiek is met het *inversie*-centrum. Derhalve is, *ondanks het gemis aan symmetrie-vlakken*, het molekuul *niet* van zijn spiegelbeeld verschillend.

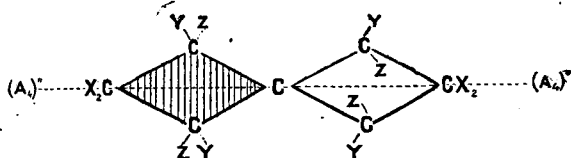
Daarentegen heeft de *cis*-vorm:



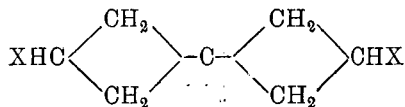
ééne enkele tweetallige as der *eerste* soort, loodrecht op het vlak van den ring, en *geene* andere symmetrie-elementen.

Derhalve is de *cis*-vorm splitsbaar in twee optische antipoden, zooals ook werkelijk door FISCHER en RASKE bewezen is geworden.

Om dezelfde reden zal, in aanmerking genomen de ruimtelijke verdeling van de bindingen rondom het middelste koolstof-atoom, *geene* splitsing in antipoden mogelijk zijn bij een molekuul van de samenstelling:



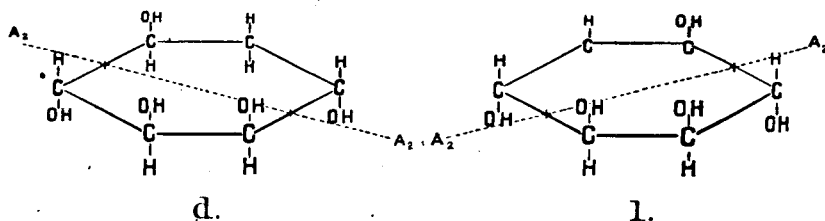
aangezien de as: X₂C-----C-----C₂X hier eene viertallige spiegel-as is; terwijl bij het veel eenvoudiger molekuul:



zulk eene splitsing in spiegelbeeldvormen wèl mogelijk is, daar het geene symmetrie-elementen van de tweede soort bezit, — zelfs geen inversie-centrum, — zooals uit een ruimte-model spoedig is te zien.

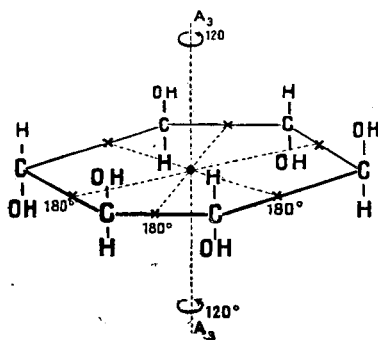
Dat derhalve óók splitsing van molekulen in optische antipoden mogelijk is, wanneer er *geene* asymmetrische atomen, in den zin van LE BEL—VAN 'T HOFF's theorie, daarin voorkomen, mits slechts de van haar spiegelbeeld verschillende configuratie der atomen, zooals die in de specifieke symmetrie van het complex zijne uitdrukking vindt, aanwezig is, — moge na het voorgaande duidelijk zijn. De studie van dergelijke gevallen, — óók bij koolstofderivaten, — en de toetsing van het beginsel van PASTEUR daaraan, is van groot theoretisch belang, vooral met het oog op enkele kwesties, waarop ik straks nader Uwe aandacht zal vestigen.

Een enkel voorbeeld van zulk een splitsbaar molekuul, waarin geen eigenlijke asymmetrische koolstof-atomen voorkomen, is hier wellicht op zijne plaats. Het betreft de spiegelbeeld-isomerie der *inosieten* of *hexahydroxy-hexahydro-benzolen* van het type:



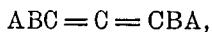
Het molekuul bezit slechts *axiale* symmetrie, n.l. ééne enkele tweetallige as der *eerste* soort, gelegen in het vlak van den ring; en daarom zullen er twee atoom-komplexen mogelijk zijn, die elkaars niet-dekbare spiegelbeelden zijn, en boven met *d* en *l* zijn onderscheiden.

Daarentegen zal bijv. een *inosiet* van de configuratie:



natuurlijk *niet* in antipoden splitsbaar zijn, aangezien het nevens eene drietallige as loodrecht op het vlak van den ring, en drie tweetallige assen in het vlak van den ring, bovendien nog drie vertikale symmetrievlakken bezit, welke den hoek tusschen elke twee opeenvolgende tweetallige assen halveeren, benevens een inversie-centrum.

Dat voorts een molekuul van het type:



in optische antipoden splitsbaar moet zijn, is een feit, waarop reeds door VAN 'T HOFF zelf gewezen is. Vrij van alle bijzondere hypothesen omtrent de al- of niet aanwezige „vrije bewegelijkheid” van koolstof-atomen om hunne verbindingslijn, enz., volgt dit al terstond uit de enkele overweging, dat het bedoelde molekuul *geen enkel* symmetrielement meer bezit.

Voor de toepassing van de beginselen der algemeene symmetrieleer in elk bijzonder geval, is het slechts noodig het enkele, experimenteel gekonstateerde feit te aanvaarden, dat bij de vraag naar de ruimtelijke configuratie van atoomcomplexen, *nimmer* de speciale symmetrie van eenig atoom of radikaal tot uiting pleegt te komen, dan alleen in zóoverre, als het de vraag betreft, of die radikalen rechts- dan wel links-gegroepeerde complexen zijn (fig. 3 en 4; *d*- en *l*-radikalen). Voor het overige gedragen alle substituenten, — n.l. voorzoooverre het de hier in beschouwing komende verschijnselen betreft, — zich steeds, alsof zij de hoogst denkbare: de *sferische* symmetrie, bezitten.

Daarnevens heeft men dan de tetraëdrische ruimteverdeeling rondom elk koolstof-atoom te aanvaarden, — eene voorstelling, welke thans, na de koördinatieve beschouwingen der school van WERNER, geheel vrij van alle mechanische analogieën omtrent den aard der affiniteiten van de koolstof, als een zuiver geometrisch vraagstuk: n.l. dat der meest-symmetrische ruimteverdeeling, op de basis der directe aanschouwing kan geplaatst worden.

De studie der molekulen, die ondanks de afwezigheid van eigenlijke asymmetrische atomen, — dus enkel en alleen wegens de met haar spiegelbeeld niet-denkbare configuratie van chemisch-*identieke* radikalen, — toch in optische antipoden splitsbaar zijn, is nog uit een ander oogpunt van belang, zooals reeds straks door mij terloops werd opgemerkt.

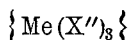
Allengs toch is het aantal gevallen aangegroeid, waarin weliswaar de tegengesteld gerichte optische aktiviteit van de oplossingen der antipoden werd waargenomen, maar waarin de door het PASTEUR'sche beginsel geëischte *enantiomorfie* der kristalvormen, en de daarmee eventueel samenhangende pyroelektrische verschijnselen *niet* konden

worden gekonstateerd. Door WYROUBOFF, WALDEN, e.a. is bij meerdere gelegenheden alreeds gewaarschuwd tegen het al te zeer vasthouden aan het dogmatische inzicht, dat optische aktiviteit en PASTEUR's „hemiédrie non superposable" ten allen tijde hand in hand zouden moeten gaan. En hoewel vele van de door WALDEN destijds aangegeven gevallen van schijnbare uitzonderingen op den PASTEUR'schen regel, later gebleken zijn te berusten op een onnauwkeurige, of liever: op eene *onvolledige* onderzoeking van de fysische eigenschappen der kristallen, — zoo zijn er toch gronden aan te voeren ten gunste van de opvatting, dat optische aktiviteit en enantiomorfie der kristalvormen weliswaar meestal streng parallel-loopende verschijnselen zijn, maar daarom nog *niet steeds* samen verbonden behoeven te worden waargenomen.

De optische aktiviteit in oplossing is een verschijnsel, dat ten nauwste samenhangt met den toestand van het enkele en geheele molekuul; de kristalvorm hangt veeleer samen met den aard der afzonderlijke kristallografische bouwstenen, en bovendien met de wijze, waarop grootere aantallen van molekulen zich ten opzichte van elkaar groepeeren, benevens met tal van andere invloeden, welke bij de kristalgenese, dikwijls minof meer toevallig, in het spel zijn geweest. In vele opzichten is de optische aktiviteit, hoe gekompliceerd het verschijnsel overigens toch nog moge zijn, een eenvoudiger fenomeen te noemen, dan de kristalonomische opbouw der stofsoorten.

Zooals nu straks reeds werd opgemerkt, is door de theorie van LE BEL-VAN 'T HOFF eene onmiskenbare komplikatie in het probleem gebracht. Wat is n.l. in hetgeen PASTEUR's beginsel omvat, op rekening te stellen van de ruimtelijke, enantiomorfe konfiguratie als zoodanig, en wat op rekening van het chemische contrast der substituenten? Wat wij waarnemen, is het effect van *de superpositie van beide oorzaken*; en het is voor een juist inzicht van de eigenlijke beteekenis, zoowel van PASTEUR's oorspronkelijke postulaten, als van die welke door LE BEL en VAN 'T HOFF's theorie zijn binnengeloodst, — van het grootste belang, elk der zooeven genoemde invloeden voor zich te kunnen peilen.

Die mogelijkheid bood zich aan, sedert WERNER in den loop zijner schitterende onderzoekingen over de splitsing van koördinatieve metaalverbindingen, in staat was te bewijzen, dat ook zouten met komplexe ionen van het type:



waarin X'' of resten van tweebasische zuren, of molekulen van twee-

waardige sterke basen voorstellen, in optische antipoden te splitsen zijn. Immers *hier* heeft men juist het geval van *drie volkomen identieke radikalen, welke rondom een metaal-atoom op eene zoodanige wijze in de ruimte geplaatst zijn, dat hunne configuratie van haar spiegelbeeld verschillend is.*

Bij deze verbindingen is het derhalve *alleen* die enantiomorfe configuratie, welke in de verschijnselen tot uitdrukking komt, aangezien de invloed van het chemische contrast der substituenten hier niet aanwezig is, omdat er nu eenmaal geen chemische tegenstelling tussen die substituenten meer bestaat. Het is dan ook onjuist, om bij deze soort van molekulen te spreken van een „asymmetrisch metaal-atoom”, daar er, in den zin der theorie van LE BEL-VAN 'T HOFF, *geen* asymmetrisch atoom aanwezig is. Zooals wij zien zullen, bezitten dergelijke complexe ionen dan ook eene zeer essentieele, en vrij hoge symmetrie; en alleen, omdat bepaalde symmetrie-elementen, n.l. de assen der *tweede* soort, daarin ontbreken, zijn deze hoogsymmetrische complexen van hunne spiegelbeelden verschillend, evenals in het geval van den *inosiet*. Het is dan ook beter, om in overeenstemming met de Fransche auteurs, en PASTEUR in het bijzonder, hier in plaats van van asymmetrische, van *dissymmetrische* molekulen en complexen, te spreken. Want het woord *dissymmetrie* duidt alleen op het ontbreken van bepaalde symmetrie-eigenschappen in eenig, overigens „symmetrisch” complex, doch ontkent geenszins de aanwezigheid eener symmetrie in het algemeen; en zooals wij zagen, is de moleculaire *asymmetrie* slechts een zeer speciaal geval van de algemeenere moleculaire *dissymmetrie*, in welke laatste n.l. de *axiale* symmetrie der molekulen nog steeds inbegrepen pleegt te worden.

De vraag, waarom de complexe ionen van het zoeven genoemde type, van hun spiegelbeelden zullen verschillen, is aan de hand van een ruimte-model gemakkelijk te beantwoorden. In fig. 5 denke men zich het meerwaardige metaal-atoom: *Fe, Cr, Co, Rho, Ir*, enz. omringd door de zes gelijkwaardige koördinatie-plaatsen, die in de ruimte verspreid zijn als de hoekpunten van een regelmatig achthvlak. De voorstelling is volkomen analoog aan die van de ruimtelijke verdeling der vier groepen rondom het koolstof-atoom.

In plaats van zes molekulen ammoniak kunnen nu volgens de ervaring, *drie* molekulen eener *tweezurige* pseudo-base, b.v. *aethyleen*, — of *propyleendiamine, pseudo-phenantroline, $\alpha\alpha'$ -dipyridylresten*, enz., — hunne plaats rondom het metaal-atoom innemen; of ook b.v. in plaats van zes resten van een éénbasisch zuur, *drie* zulke resten

van een *tweebasisch* zuur, als *oxaalzuur*, *malonzuur*, *tartronzuur*, *koolzuur*, enz.

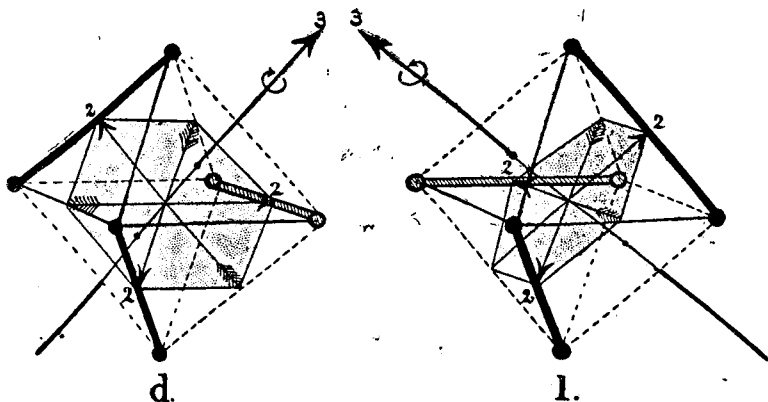
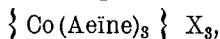


Fig. 5.

Het is nu door middel van een ruimte-model licht in te zien, dat bij een volkomen symmetrischen bouw van de substitueerende, tweewaardige rest zelf, de aldus ontstane configuratie de symmetrie heeft, die o.a. aan de *kwarts*kristallen toekomt: n.l. eene combinatie van eene drietallige symmetrie-as met drie polaire, tweetallige symmetrie-assen. En evenals er van het *kwarts*, ingevolge deze zuiver *axiale* symmetrie, rechts- en linksdraaiende kristallen voorkomen, evenzoo moeten er van deze atoomcomplexen twee niet-dekbare spiegelbeeld-configuraties optreden. Door toepassing der splitsingsmethoden van PASTEUR gelukt het nu, — dikwijls eerst na overwinning van vele bezwaren, — om de zouten van dit type te splitsen in hunne tegengesteld draaiende antipoden; en de eigenschappen dezer spiegelbeeldvormen zijn zóó vreemd en belangwekkend, dat zij zeker wel tot de meest merkwaardige stofsoorten behooren, die de anorganische chemie thans kent, en wier studie nog een rijken oogst van interessante en onvermoede verschijnselen belooft.

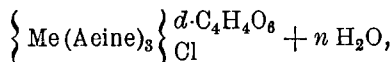
Bestudeerd werden in mijn laboratorium tot dusverre: de *triaethyleendiamine-kobalti*-verbindingen van het type:



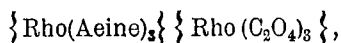
en de analoge verbindingen van het *chromium* en het *rhodium*. Voorts de complexe *oxalaten* en *malonaten* van het *ijzer*, het *rhodium*, en het *iridium*. Vele dezer zeer tijdroovende onderzoekingen zijn nog in het beginstadium, en derhalve wil ik hier heden uitsluitend iets mededeelen omtrent de *triaethyleendiamine-derivaten* van het *kobalt* en het *rhodium*,

en omtrent de komplexe *oxalaten* van dit laatste metaal, aangezien deze studiën althans, nu reeds eenige merkwaardige feiten aan het licht gebracht hebben.

Met de details omtrent de splitsing dezer zouten zal ik U niet vermoeien. Opgemerkt zij slechts, dat de *triaethyleendiamine*-zouten met behulp der *chloro-tartraten*:



en de komplexe *rhodium-oxalaten* met behulp der *strychnine*-zouten, werden gesplitst. Uit de *halogeniden* der *triaethyleendiamine*-zouten werden de andere verbindingen dezer reeks dan door omzetting met de *zilverzouten* verkregen. De *kobalt*-zouten zijn bruinrood gekleurd, de overeenkomstige *rhodium*zouten zijn kleurloos, en de komplexe *rhodiumoxalaten* zijn intensief rood. Een aantal der racemische en optisch-actieve zouten heb ik hier ter bezichtiging meegebracht; tevens een vijftal der *negen* mogelijke isomere verbindingen van het type:



die men door 'kombinatie der racemische en optisch-actieve ionen van beide reeksen met elkaar, kan verkrijgen. Zooals te verwachten was, zijn deze laatste zouten in bijna alle oplosmiddelen zoo goed als onoplosbaar. Zij zijn lichtgeel van kleur, kunnen echter, al naarmate de omstandigheden tijdens hunne vorming, ook in meer grofkorrelige, hoogergetinte preparaten verkregen worden.

Ondanks de *gelijkheid* der dissymmetrisch geplaatste radikalen, overtreft de specifieke en moleculaire rotatie, en ook de rotatie-dispersie dezer spiegelbeeld-isomeren alles, wat tot dusverre op dit gebied vertoond is.

In fig. 6 is de moleculaire rotatie der *triaethyleendiamine-kobalt*zouten (n.l. $\frac{1}{10}$ dier waarden, om de afmetingen der figuur niet al te ongewoon te maken) voorgesteld, als functie der golflengte (in *Angström*-eenheden). Ter vergelijking is tevens de overeenkomstige dispersie-kromme voor *rietsuiker* aangegeven. Niet slechts de enorme waarde der rotatie, die voor de kleinere golflengten 28000° en meer bedraagt, maar ook de bovenmatige grootte der rotatie-dispersie in vergelijk met die van gewone stoffen, is uit het steile verloop der kromme terstond zichtbaar. Bij deze gekleurde oplossingen is ook het verschijnsel waar te nemen, dat aan de grenzen van het zichtbare

spektrum, dus daár, waar wegens de licht-absorptie de donkere absorptie-banden optreden, in de onmiddellijke nabijheid dier banden de rotatie plotseling sterk afneemt, en zelfs van teeken wisselt. De instellingen van den polarimeter worden daarbij echter tevens zeer onzeker.

Nog vreemder is de verandering der rotatie met de golflengte bij de hooggekleurde complexe oxalaten van het Co, Cr en Rho.

In fig. 7 is de dispersie-kromme van het kaliumrhodiumoxalaat weergegeven. Een *rechtsch* kristal is voor het licht, dat het gemakkelijkst door de oplossing heengaet, d.i. voor de roode stralen, *linksdraaiend*, voor de groene en blauwe stralen echter *rechtsdraaiend*, terwijl de rotatie voor eene golflengte van 5970 Å. nul is. Voor dit gele licht geven dus beide antipoden

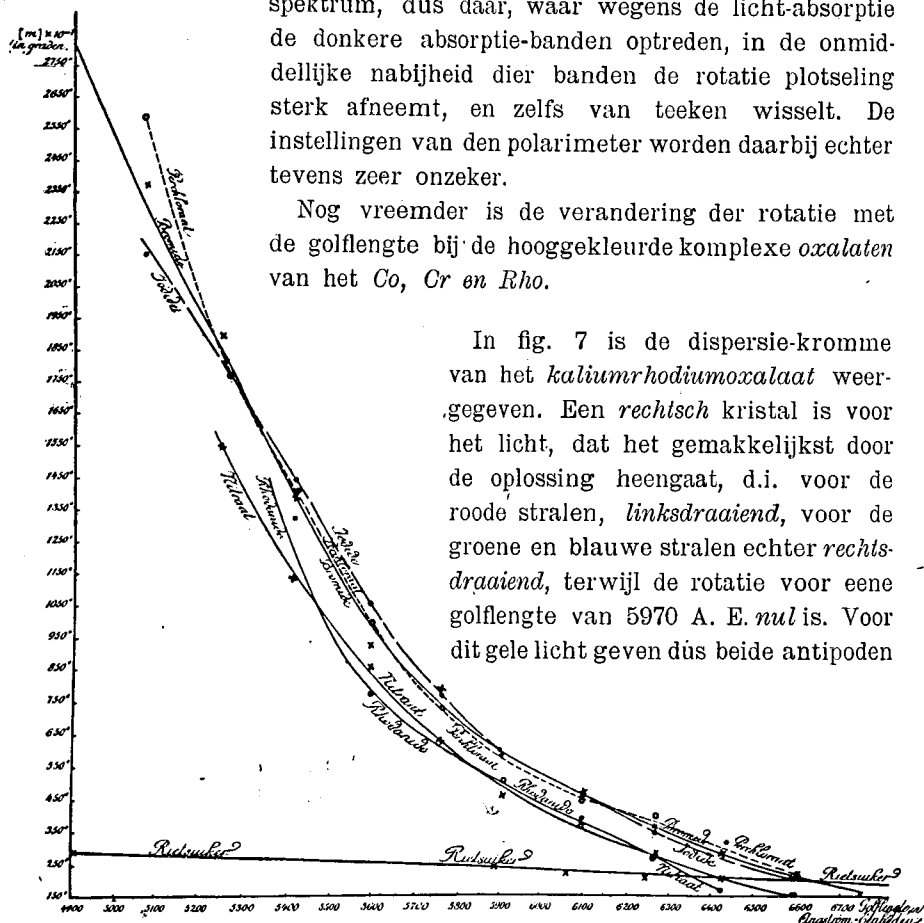


Fig. 6.

inaktieve oplossingen, en ook mengsels dier oplossingen in willekeurige verhouding blijven inactief. Merkwaardig vooral is, dat hier de overgang van positieve en negatieve rotatie *niet* in eenig verband staat met eene specifieke absorptie in de oplossing: immers het gele licht wordt in zijn geheel door de oplossing doorgelaten, en *geen* absorptieband treedt in dit deel van het spektrum op.

Eene enkele opmerking moge nog hieraan vastgeknoopt worden. Bij de studie der fasen-evenwichten tusschen rechts- en linksdraaiende antipoden, die eene racemische verbinding kunnen vormen, en hunne actieve en inaktieve oplossingen, vervullen de antipoden de rol van twee *komponenten* van het systeem. In zulke gevallen heeft men dus

te maken met evenwichten in een *drie*-komponentenstelsel. Daartegenover staan de gevallen als bij het *natriumchloraat*, waar men in den kristaltoestand weliswaar met rechts-, resp. linksdraaiende bodemlichamen te doen heeft, welke echter steeds inaktieve oplossingen vormen. Fasentheoretisch nu worden de evenwichten tusschen NaClO_3 en water beschreven als die van een *twee*-komponentenstelsel.

*Specifiek
Rotatie in Graden*

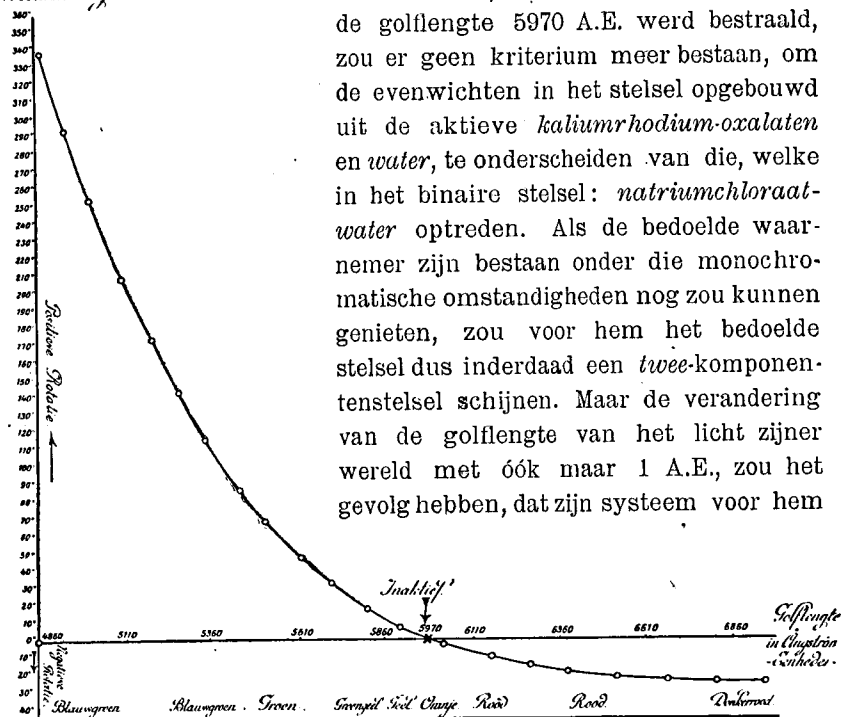


Fig. 7.

in een ternair stelsel veranderde, en wel, al naar gelang de golflengte grooter of kleiner werd, met een omkeer in de rol der beide anti-poden. Toch is het wel in te zien, dat de golflengte van het licht hier niet als een bepalende faktor in aanmerking komt. Men heeft hier met één singulier punt in een drie-komponentenstelsel te doen, en er is ook maar één temperatuur, — theoretisch althans, — en één druk, waaronder de eigenaardige eigenschappen van dat singuliere punt zijn verwezenlijkt.

Tenslotte zijn in fig. 8 nog de dispersie-krommen van enkele triaethyleendiamine-rhodium-zouten weergegeven. Ondanks de nauwe

overeenkomst tusschen deze zouten en de analoog gebouwde *kobalti-*zouten, — waarover zoo dadelijk meer, — blijkt het verloop der dispersie bij dezer kleurlooze zouten *een geheel andere* te zijn, dan bij de hooggekleurde zouten, waarvan boven sprake was. De dispersie-

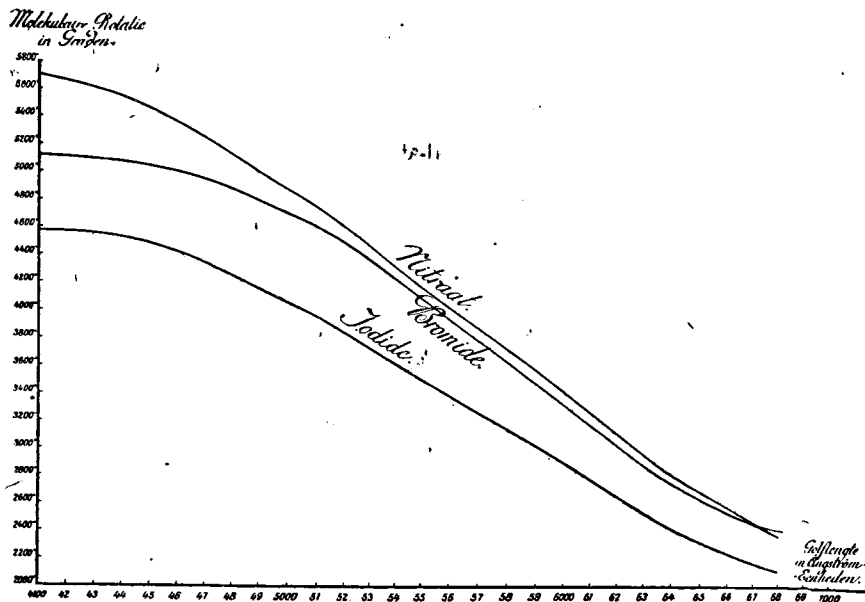


Fig. 8.

krommen zijn hier niet konkaf naar boven, maar konvex, en ook lang zoo steil niet. Een verband tusschen de grootte der rotatie-dispersie dezer zouten en hun kleur, d.w.z. hunne selektieve lichtabsorptie, is dus wel zeker aanwezig.

Van al deze zouten werden nu goede kristallen gekweekt, en nauwkeurig onderzocht. Van de *kobalti*-zouten werden: de *chloriden*, *bromiden*, *jodiden*, *rhodaniden*, *nitraten* en *perchloraten*, — van de overeenkomstige *rhodium*-zouten werden: de *bromiden*, *jodiden* en *nitraten* onderzocht.

In zonderlinge tegenstelling met de enorme waarden der rotatie in oplossing, werd hier al spoedig het feit gekonstateerd, dat de kristalvormen weliswaar, en wel voornamelijk bij de zuurstofhoudende verbindingen, — veelal in duidelijke spiegelbeeldvormen optreden kunnen; maar dat toch die hemiedrie zich bij vele dier zouten op geene enkele wijze overtuigend liet aantonen.

Zoo bijv. gelukte het noch bij het *triaethyleendiamine-kobalti-bromide*,

dat tetragonaal kristalliseert, noch bij het overeenkomstige *rhodium*-zout, ook onder de meest gevarieerde omstandigheden van kristallisatie, ooit eenige aanwijzing voor het optreden van hemiëdrische vormen te verkrijgen. Hetzelfde was het geval bij de overeenkomstige *jodiden* van beide reeksen, wier kristallen zonder uitzondering holoëdrische vormen plegen te vertoonen. Daarentegen waren de enantiomorfe vormen bij de *nitraten* en *perchloraten* steeds aantoonbaar, en eveneens was dit het geval bij de antipoden van het *kaliumrhodium-oxalaat* (fig. 9), waar dus rondom het centraal-atoom eveneens zuurstofhoudende resten geplaatst zijn. Verzwegen mag niet worden, dat in dit laatste

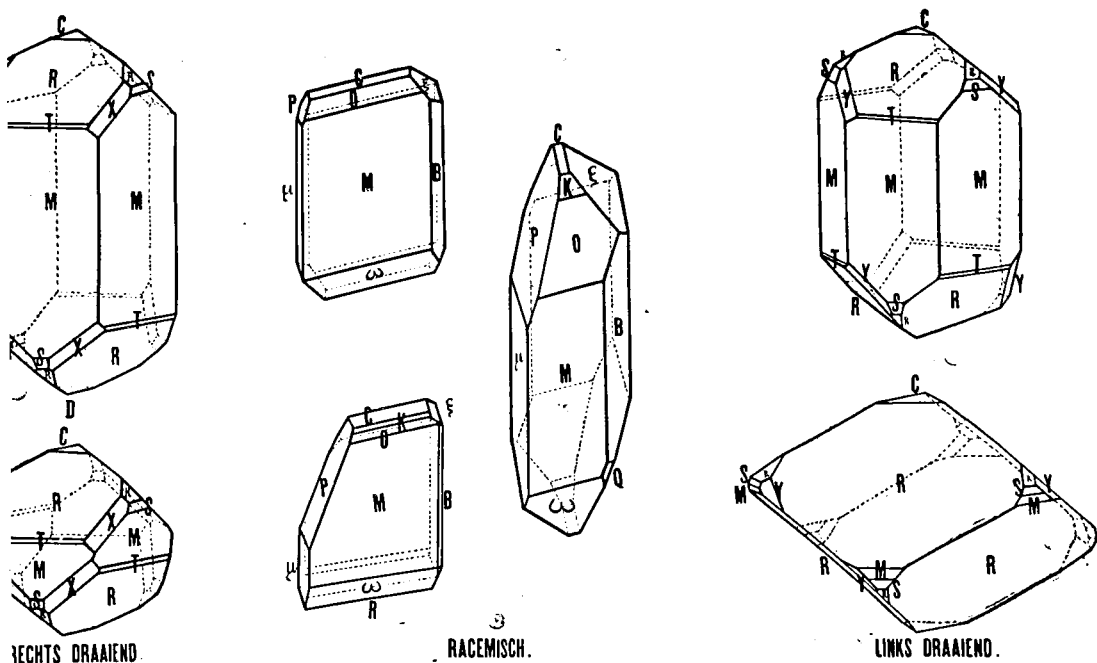


Fig. 9. Kristalvormen der Kalium—Rhodium—Oxalaten.

geval trouwens de van haar spiegelbeeld verschillende hemiëdrie nog betrekkelijk zwak voor den dag treedt: de antipoden, die merkwaardigerwijze de symmetrie van de rechtsche en linksche *kwarts*-kristallen hebben, -- zooals dus in overeenstemming is met de symmetrie van hunne atomistische configuratie's, -- vertoonen nog niet eens eenig trapezoëder-vlak, maar hoogstens die van eene trigonale bipyramide.

In de zooeven genoemde gevallen, waarin de enantiomorfie der kristalvormen *niet* kon bewezen worden, werden andere methoden van onderzoek toegepast, en in de eerste plaats die der zoogenaamde

oplossings-figuren. De kristalvlakken worden dan met eenig chemisch oplosmiddel geëetst, en de verdeling en vorm der aldus op verschillende vlakken te voorschijn geroepen korrosie-figuurtjes bestudeerd. Deze oplossingsverschijnselen hebben n.l. den *laagst*-mogelijken symmetrie-grad van alle aan zulke kristallen waarneembare fysische verschijnselen. Maar ook hier bleek het, dat de oplossingsfiguren eer op holoëdrische, dan op hemiëdrische symmetrie der kristallen wezen; eenig positief argument ten gunste der hemiëdrie was in geen geval uit deze proefnemingen af te leiden.

Aan de *princiepale* juistheid van PASTEUR's beginsel, zelfs in deze gevallen kan ik, — gezien de ondubbelzinnige hemiëdrie bij vele gevallen uit deze zelfde serieën van verbindingen, ook thans niet twijfelen. Ook bij optisch-actieve koolstof-derivaten zijn dergelijke gevallen, als de hier gesignaleerde, wel aangetroffen. Ik herinner slechts aan het *lupeon*, waar de oplossingsfiguren én de kristalvormen, ondanks de optische aktiviteit, op schijnbare holoëdrie wijzen; aan het *cholestenon*, waarbij soortgelijke verschijnselen optreden; aan de optische antipoden van het door POPE en PEACHY bestudeerde *zoutzure tetrahydrochinaldine*; enz. In elk dezer gevallen moeten er wel bijzondere omstandigheden en betrekkingen in het molekuul worden ondersteld, welke het tot uiting komen der hemiëdrie verhinderen.

In ons geval is zeer zeker de wanverhouding hoogst opmerkelijk, welke er bestaat tusschen de schier ongelooflijke grootte der rotatie dezer molekulen eenerzijds, en de weinig uitgesproken wijze, waarop de begeleidende, met haar spiegelbeeld niet-dekbare hemiëdrie tot uiting komt anderzijds. De oorzaak daarvan kan geene andere zijn dan deze, dat de *optische aktiviteit* blijkbaar bijna uitsluitend bepaald wordt door de met haar spiegelbeeld niet-dekbare konfiguratie der substituenten, en niet, of pas in de zooveelste plaats, door het contrast in chemisch karakter dier radikalen; dat daarentegen de *hemiëdrie* der kristalvormen wel hoofdzakelijk beheerscht wordt door den grad van de *chemische verschillen*, welke er tusschen die dissymmetrisch gerangschikte substituenten aanwezig zijn. PASTEUR's beginsel, in zijne algemeene formuleering, blijft juist; maar de rol, die voor de beide daarin opgesloten verschijnselen: *aktiviteit* en *hemiëdrie*, daarin eenerzijds door de konfiguratie als zoodanig gespeeld wordt, en door de chemische tegenstelling der radikalen anderzijds, zooals LE BEL-VAN 'T HOFF's latere aanvulling die eischte, — is blijkbaar in de twee gevallen een zéér ongelijkwaardige. In zekeren zin is hiermede alzoo voorloopig eenig dieper inzicht verkregen in de beteekenis, welke elk der beide

gesuperponeerde motieven: konfiguratie en chemische contrast der substituenten, in LE BEL-VAN 'T HOFF's theorie voor het tot stand komen der tot dusverre waargenomen verschijnselen heeft.

Opgemerkt kan hier overigens nog worden, dat WERNER heeft gemeend bij het *kaliumrhodium-oxalaat* een geval van *splitsing door spontane kristallisatie* gevonden te hebben, waardoor de volledige analogie in het algemeene gedrag dezer racemische zouten met de racematen der organische chemie bewezen zou zijn. Naar mijne meening berust deze bewering echter op eene vergissing. Want de auteur geeft zelve aan, *dat de optische antipoden onder alle omstandigheden eene grootere oplosbaarheid bezitten, dan het racemische zont*, — een feit, dat ook door onze proeven boven allen twijfel verheven is geworden. Daaruit, en uit eene beschouwing van de evenwichtsdiagrammen, welke op de oplosbaarheid van racemische zouten met eene *maximale* of *minimale omzettingstemperatuur* betrekking hebben, volgt dan onmiddellijk, dat het mengsel der antipoden bij kamertemperatuur steeds de *minder stabiele* vaste fase in evenwicht met de inaktieve of zelfs zwak-aktieve oplossingen is, in vergelijk met het racemische bodemlichaam.

De door WERNER beschreven proeven *kunnen* eenvoudig niet tot eenig spontane splitsing gevoerd hebben, noch bestaat de mogelijkheid, zooals hij aangeeft, dat een kristal van den aktieven vorm bij kamertemperatuur in eene oplossing van het racemische zout allengs zou aangroeien tot een hemiëdrisch kristal. Inderdaad: de proefneming leert het tegendeel; want telkens, wanneer men een kristal van een der twee antipoden plaatst in eene, zelfs oververzadigde oplossing van het racemische zout, wordt het aktieve kristal troebel, valt snel uiteen, en verdwijnt tenslotte geheel in de oplossing, welke na verloop van tijd de trikliene kristallen van de racemische verbinding gaat afzetten. Tot dusverre kan derhalve eene direkte splitsing dezer metaalzouten door spontane kristallisatie *niet* als bewezen gelden.

Overigens is de mogelijkheid eener zoodanige splitsing van anorganische zouten in de natuur een vraagstuk van belang, aangezien er onder de *mineralen* ongetwijfeld vele zulke „racemische” complexzouten voorkomen, en de eventueel plaats grijpende spontane splitsing daarvan in sterk draaiende antipoden, eene feitelijke oplossing zou leveren voor het probleem van de asymmetrische oer-synthese op deze aarde, en van het optreden der eerste optisch-aktieve stof, welke aan de latere organische synthese hare éézijdige richting aanwees.

Wat nu in den loop dezer onderzoeken bovendien streng kon bewezen worden is het voor ons doel belangrijke feit, dat de overeenkomstige *kobalti*-, *rhodium*-, en *iridium*-zouten met elkaar niet slechts in den racemischen vorm, maar ook als optische antipoden volledig isomorf zijn.

De plaats der elementen *Co*, *Rho* en *Ir* in dezelfde verticale rij van de achtste groep van het periodiek systeem:

Fe.	Co.	Ni.
A = 55.84	58.97	58.68
V = 7.10	6.76	6.69
Ru.	Rho.	Pd.
A = 101.7	102.9	106.7
V = 8.43	8.50	8.96
Os.	Ir.	Pt.
V = 190.9	193.1	195.2
A = 8.49	8.62	9.15

doet voor overeenkomstig gekonstitueerde, gewone metaalzouten dezer elementen, zulk een *isomorfie* van te voren vermoeden. In fig. 10 en 11 zijn enkele kristalvormen van overeenkomstige racemische *Co*- en *Rho*-zouten afgebeeld, welke als illustratie van het gezegde mogen gelden.

Belangrijk echter is nu de omstandigheid, dat die onderlinge, streng-isomorfe vervangbaarheid der centraal-atomen in deze complexe zouten óók bestaan blijft in de optisch-actieve componenten dier zouten.

Ofschoon er dus tusschen de kristalvormen der korrespondeerende *racemische* en *actieve* zouten van het *Co* bijv. geen direkt verband bestaat, blijkt toch in beide reeksen de vervanging van het eene centraal-atoom door het andere, tot *geene* principieele verandering van den kristalvorm te leiden. Alle analoog-gebouwde racemische complexzouten van het *Co* en het *Rho* zijn onderling isomorf; maar óók alle optisch-actieve complex-zouten van beide metalen, als ze overeenkomstigen chemischen bouw hebben.

Dit feit bewijst, dat ook de configuratie van het optisch-actieve, complexe ion, geen noemenswaardige wijziging ondergaat, wanneer het centrale *Co*-atoom daarin door het isomorf-vervangende *Rho*-atoom gesubstitueerd wordt, en omgekeerd. En dit door de proefneming onmiddellijk gegeven feit nu, schijnt mij toe als basis gebezigd te kunnen worden voor de beantwoording der vraag: welke actieve *kobalti*-zouten in configuratie overeenkomen met bepaalde actieve *rhodium*-zouten?

RACÉMISCHE ZOUTEN.

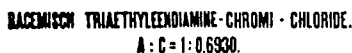
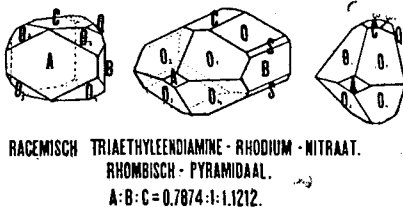
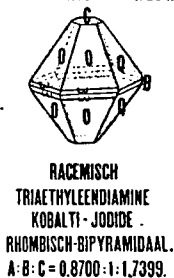
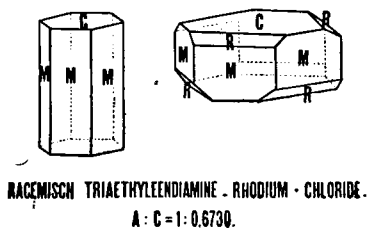
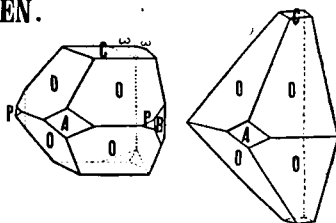
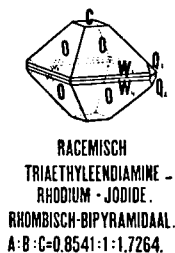
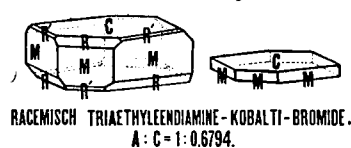


Fig. 10.

OPTISCH AKTIEVE ZOUTEN.

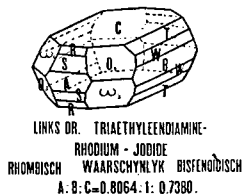
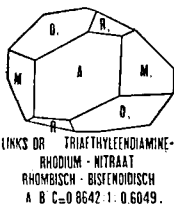
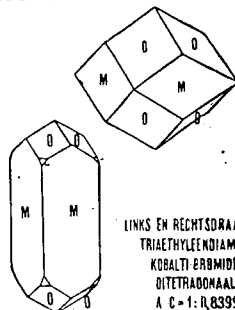
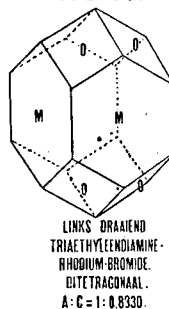
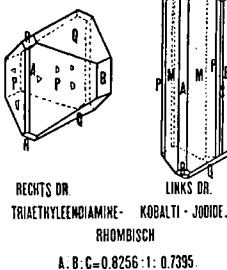
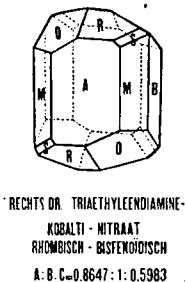
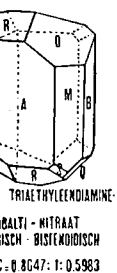


Fig. 11.

Deze vraag is n.l. van groot belang, omdat door WERNER daaraan verstrekkende gevolgtrekkingen zijn verbonden omtrent den specifieke invloed, dien het centrale metaal-atoom op het karakter en op de grootte der moleculaire rotatie zou uitoefenen.

Wat toch is het geval?

Wanneer men de splitsing van het racemische *triaethyleendiamine-kobalti-chloride* of *-bromide*, bijv. door middel van het *chloro-*, resp. *bromo-d-tartraat* uitvoert, worden uit het *moeilijker oplosbare halogeno-d-tartraat*, na elimineeren van het *wijnsteen-zuur-radikaal*, *rechtsdraaiende kobalti-zouten* verkregen.

De splitsing der *triaethyleendiamine-rhodium-halogeniden* echter, onder diezelfde omstandigheden uitgevoerd, levert een *moeilijker oplosbaar halogeno-d-tartraat*, waaruit thans echter *linksdraaiende rhodium-zouten* worden in vrijheid gesteld. WERNER heeft nu op grond van de onderstelling, dat overeenkomstig gekonstitueerde optisch-actieve ionen met éénzelfde optisch-actieve stof steeds de moeilijker oplosbare verbindingen zullen leveren, het besluit betrokken, dat de *linksche Rho-zouten dezelfde* ruimtelijke atoomfiguratie zouden bezitten, als de *rechtsche Co-zouten*. Dat dus m. a. w. de vervanging van het centrale *Co-atoom* door het *Rho-atoom* in het *triaethyleendiamine-komplex*, niet slechts de *grootte* der specifieke rotatie zou wijzigen, maar *zets den zin der rotatie geheel en al zou omkeeren*. Dit feit is van zoo groote beteekenis voor ons inzicht omtrent den aard der atomen zelve, dat het van belang is, de juistheid van die opvatting nader te toetsen.

Vooreerst mag aangevoerd worden, dat WERNER voor de juistheid zijner oorspronkelijke onderstelling, omtrent den samenhang tusschen configuratie en oplosbaarheid der derivaten, geen enkel bewijs geeft.

Het goede recht voor die onderstelling lijkt mij dan ook in hooge mate bestrijdbaar. Immers de oplosbaarheid van chemische stoffen, en hare temperatuur-afhankelijkheid, is een zóó gekompliceerde konstitutieve eigenschap der molekulen, dat zelfs oogenschijnlijk algemeen geldige regels voor homoloog gekonstitueerde stoffen veelal plotseling door niet-verwachte uitzonderingen illusoir blijken te worden.

Ook bij deze complexe zouten van het *Cr*, *Co*, *Fe*, *Rho*, *Ir*, enz. stuit men in dat opzicht vaak op onverwachte feiten en zonderlinge verrassingen.

Daarentegen hebben wij in den kristalvorm der stoffen een verschijnsel, dat juist met de *geometrische betrekkingen* in het molekuul

d. w. z. met zijne konfiguratie, in veel meer *onmiddellijk* verband staat, dan dat met de oplosbaarheid het geval is.

Wanneer in het *chloro-d-tartraat* van een optisch actief *triaethyleendiamine-kobalti-ion* van bepaalde ruimtelijke rangschikking, het centrale Co-atoom *onder volkomen behoud dier rangschikking*, vervangen gedacht wordt door het, volgens onze onderzoekingen volkomen *isomorf*-vervangende *Rho*-atoom, dan spreekt het vanzelf, dat dit analoge *triaethyleendiamine-rhodium chloro-d-tartraat* ook *isomorf* zal blijven met het oorspronkelijke Co-derivaat.

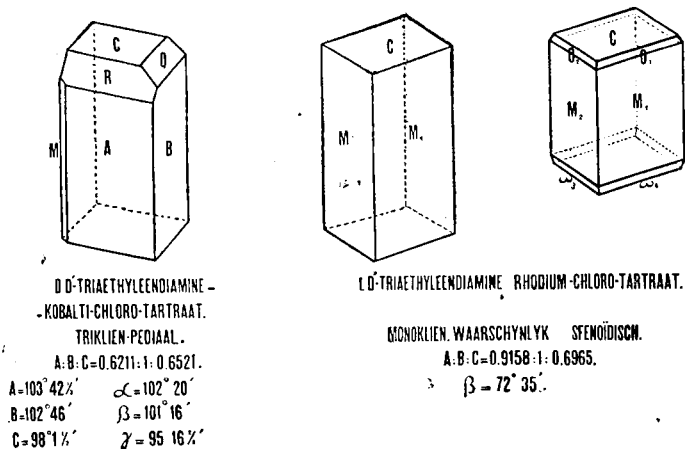


Fig. 12.

Ik heb hier in fig. 12 nu de kristalvormen der beide *moeilijker* oplosbare *chloro-d-tartraten* (of *bromo-d-tartraten*, die met elkaar eene aan identiteit grenzende isomorfie vertoonen) weergegeven.

Van eene isomorfie der beide verbindingen blijkt in het geheel geen sprake te zijn: de Co-verbinding is *asymmetrisch*, de Rho-verbinding is *monoklien*, en hunne parameters vertoonen niet de geringste overeenkomst. Derhalve moet wel het besluit getrokken worden, dat deze twee *chloro-d-tartraten* *niet* aan analoge, maar aan *antilogie* konfiguraties der *triaethyleendiamine*-complexen beantwoorden; en dat dus de waargenomen *tegengestelde* draaiing van de uit beide zouten in vrijheid gestelde Co, resp. Rho-verbindingen, ook *inderdaad* op eene *antilogie* konfiguratie der radicalen en het centraal-atoom berust. Daarmee is ook in overeenstemming, dat het Co-chloro-d-tartraat met 5 H₂O, het Rho-zout echter met 4 H₂O kristalliseert.

Deze feiten zijn zóo logisch in hun samenhang, dat er mijns inziens

niet aan getwijfeld kan worden, of de *rechtsche Co.*, en *Rho*-zouten hebben alle *analoge* ruimtelijke rangschikking, en evenzoo alle *linksche* zouten van beide metalen.

Het feit, dat b.v. de tegengesteld draaiende *nitrat*en der *kobalt*- en *rhodium*-reeks, toch sferoïeden van hetzelfde algebraïsche teeken vertoonen, bewijst niets tegen onze opvatting, aangezien er geen vast verband bestaat tusschen de konfiguratie en het optreden van positieve of negatieve vormen in den van velerlei uiterlijke omstandigheden afhankelijken, en daardoor steeds min of meer toevalligen kristalhabitus. Zulks blijkt bijv. bij eene onderlinge vergelijking van de kristalvormen der *alkali-bitartraten*, welke ongetwijfeld alle aan *dezelfde* konfiguratie, n.l. aan die van het *d-wijnsteen*zuur, beantwoorden, en waarbij het optreden van de positieve of negatieve sferoïeden sterk afhankelijk blijkt van de aanwezigheid in de oplossingen van bepaalde bijmengselen, zooals bijv. *natriumcitraat*, enz.

De invloed van het centrale metaal-atoom heeft dus naar deze opvattingen, *alleen* betrekking op de *grootte* der rotatie van het molekuul, maar *niet op zijne draaiingsrichting*.

Deze voorstelling is ook inderdaad eene meer ongedwongene dan die van WERNER, eene, die meer tot de onmiddellijke aanschouwing spreekt. En zoolang zulks niet door de feiten dringend geëischt wordt, is het van belang, om ons beeld van den samenhang der natuurverschijnselen zoo eenvoudig en doorzichtig mogelijk te konstrueeren. Ik hoop intusschen door het onderzoek der *iridium*-derivaten nog eene nadere bevestiging en kontrole voor mijne opvatting dezer vraagstukken te zullen kunnen geven.

Aldus, geachte toehoorders, ben ik aan het eind gekomen van den mij toegestanen tijd. Menig vraagstuk, dat in dit verband thuis behoort, heb ik geheel buiten beschouwing moeten laten, en slechts vluchtig heb ik mogen heenglijden over menige andere kwestie, die door uitvoeriger kommentaar allicht meer overtuigend voor U had kunnen zijn. Maar het was mij er dan ook slechts om te doen, U door enkele grepen uit dit overrijke gebied van verschijnselen den indruk bij te brengen, dat over PASTEUR's grootsche ontdekking nog geenszins het laatste woord is gesproken, noch ook de diepere inhoud daarvan volledig is gepeild.

EEN TOEPASSING VAN DEN BAVENO-TWEELING

DOOR

A. VAN DER VEEN.

De Baveno-tweeling is een symmetrische vergroeiing van twee veldspaat-kristallen volgens het klinodoma 021. Deze vergroeiing komt ook menigvuldig voor bij den waterhelderen adulaar van den St. Gothard, een kalium-aluminiumsilicaat.

In de litteratuur wordt dit kristalcomplex steeds beschreven als een balkje, gestrekt volgens de a - dus $klino$ - as , dat volgens een der diagonalen zijner eindvlakken in twee driehoekige prisma's is verdeeld, die als aaneengekleefd schijnen langs het vlak 021.

De kristallographische oriëntering der zijvlakken van zulk een balkje, volgt behalve uit het splijten (wat volmaakter geschiedt langs 001), nu en dan ook uit albietsnoeren (natriumaluminiumsilicaat), die de lengterichting van het blokje rechthoekig snijden op 001, doch scheefhoekig op 010. Vaak bespeurt men daaraan terstond dat één-zelfde zijvlak deels door 001 deels door 010 wordt gevormd.

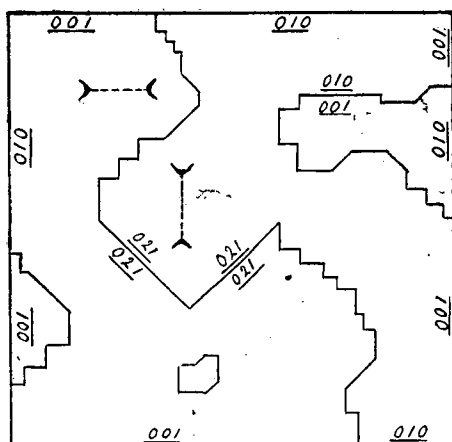
Beschouwt men een doorgebroken zuiltje onder de loupe, of nog beter een doorzichtigen flenter (loodrecht op de a - as uit een tweeling geslepen) bij sterker vergrooing, dan bemerkt men dat slechts zelden 021 het contactvlak der opbouwende individuen wordt.

Beweegt men een diaphragma of desnoods den vinger langs het belichtingssysteem van den microscoop, dan verraden zich de voeglijnen der individuen en de splijtbarsten volgens 001 terstond. De barstjes volgens 010 zijn na eenig turen eveneens te vinden.

Schuift men het praeparaat onder een polarisatiemicroscoop, diagonaal tusschen polarisator en analysator, dan behoeven we slechts een $\frac{1}{2}\lambda$ plaatje in te voegen om de individuen beurtelings blauw en geel te tinten, waarbij de grenzen zich afteekenen zooals in de figuur is aangegeven.

De beide individuen grijpen hoogst onregelmatig dooreen en slechts plaatselijk rusten elementen van 021 in beiden tegen elkaar. Dit wordt nog ingewikkelder, wanneer de tweeling een cyclisch karakter aanneemt, waardoor het balkje in een ideaal geval, langs de diagonalen der eindvlakken in vier sectoren zou worden verdeeld. Doordat de hoek

tusschen 021 en $\bar{0}2\bar{1}$ slechts weinig verschilt van 90° (poolhoek = $89^\circ 53'$), staan twee overstaande sectoren practisch in den Manabachstand,



zoodat de Manabachtweeling dan niet als een afzonderlijke wet naast de Bavenotweeling kan onderscheiden worden.

Berekenen we eens hoe dik de besproken kristalflechter moet wezen, opdat hij tusschen gekruiste nicols het scheidende zwart der eerste en tweede orde toone!

Practisch kleurt zich het plaatje dan in Bordeaux-roode tot rood-violette tinten (gevoelige tint).

Adulaar toont horizontale dispersie. De assenvlakken maken een hoek van 3–7 graden met het basaal pinacoid (5° voor de natriumlijn), zoodat we voor deze berekening mogen aannemen dat het slijpvlak zelf een hoofdsnede der indexellipsoïde bepaalt. γ_D valt in de doorsnede van het assenvlak, dus langs de beste splijtrichting, en β_D staat daarop loodrecht.

De benadering is des te meer geoorloofd, omdat de indices wisselen met de vindplaats der kristallen.

$$\beta_D = 1.5237$$

$$\gamma_D = 1.526$$

Het geel wordt uitgedoofd en de gevoelige tint treedt op, zoodra het phaseverschil tusschen de beide uit het plaatje tredende lichtgolven, (die dan interfereeren), een volle periode bedraagt.

De golflengte is binnen het kristal verschillend in de golven β en γ , zoodat ongelijk zijn: λ_D , λ_{β_D} , en λ_{γ_D} .

Is T de periode der trilling (onveranderlijk) en V de voortplantings-snelheid in het luchtledige, dan wordt:

$$\lambda_{\beta} = v_{\beta} \cdot T = \frac{V \cdot T}{\beta} = \frac{\lambda}{\beta} \quad \text{en evenzoo: } \lambda_{\gamma} = \frac{\lambda}{\gamma}$$

Voor de dikte van den flenter in millimeters vinden we:

$$d = \mu_{\beta} \lambda_{\beta} = (\mu + 1) \lambda_{\gamma} \quad \text{of} \quad \mu \cdot \gamma = (\mu + 1) \cdot \beta \quad \text{dus} \quad \mu = \frac{\beta}{\gamma - \beta}$$

$$d = \mu \lambda_{\beta} = \frac{\lambda}{\gamma - \beta} = 0.256 \text{ m.m.}$$

Is de flenter dus ruim een vierde millimeter dik, dan toont hij de gevoelige tint en kan dan den kunstmatigen kwartstweeling ¹⁾ van BRAVAIS-STÖBER vervangen tot het opsporen van zeer zwakke dubbelbreking, zooals die wordt vertoond door: serpentijn, zwak-dubbelbrekende vloeistoffen, organische weefsels, isotrope stoffen onder spanning, enz.

De dikte van het voegvlak is submicroscopisch en kan daardoor niet storend werken, mits de belichting goed gekozen zij. De methode blijft dus toepasselijk voor zeer fijnkorrelige stoffen.

Een dubbelbrekend naaldje, dat dwars over de scheiding tusschen beide kristalindividueen ligt, beïnvloedt de gevoelige tint van den *bavenotweeling* en kleurt zich half blauw, half geel of toont althans een gering kleurverschil voor beide deelen, dat door het onmiddelijk contact der kleuren terstond in het oog valt.

Leiden, 10 Juli 1917.

Boekaankondiging.

Nederland—Frankrijk (genootschap voor wetenschap, letteren en kunst).

Le livre français en Hollande (enquête auprès des libraires et des directeurs de revue en Hollande) par le comité exécutif de „Nederland—Frankrijk”: J. J. SALVERDA DE GRAVE, professeur à l'université de Groningue, J. L. PIERSON, pasteur de l'église réformée de Groningue; J. VAN DER ELST, professeur au lycée libre de Groningue. Rapport adressé aux éditeurs français par l'intermédiaire du comité „France—Hollande” à Paris; 60 pp.

Een lezenswaardige brochure, die duidelijk aantoonst, waarom de Duitsche boeken een ruimere bekendheid genieten in Holland dan de Fransche. Een aantal getuigenissen van redacteurs, uitgevers en boekhandelaren is afgedrukt. Lijsten worden gegeven van Nederlandsche boekhandelaren, die Fransche werken in commissie wenschen te ontvangen (met opgaaf van speciale gebieden) en van Nederlandsche tijdschriften, waarin gaarne Fransche werken besproken zullen worden.

W. P. J.

¹⁾ Als behulp kan men ook een z.g. „gipsplaatje” onder 45° doorzagen, de eene helft omleggen en dan beide nieuwe einden weer samenkiten.

Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

De Minister van Staat, Minister van Binnenlandsche Zaken, heeft goed gevonden, de toelating van Dr. D. H. WESTER, ap., te 's-Gravenhage, als privaattoelating in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden, op zijn verzoek in te trekken.

Aan Dr. F. M. VAN GELDEREN is op zijn verzoek eervol ontslag verleend als leeraar aan de Textielschool te Enschede.

In diens plaats is tot tijdelijk leeraar in de chemische en mechanische technologie en het bleeken benoemd de heer R. DE LANGE, scheik. ing.

Voor het tijdvak van 1 Juli 1917 tot 1 Juli 1918 is Mejuffrouw C. A. HUBER te Amsterdam benoemd tot assistente van den buitengewonen hoogleraar P. VAN DER WIELEN bij het onderwijs in de artseneijbereikunde aan de Universiteit van Amsterdam.

Met 1 September a.s. is aan het Christelijk gymnasium te Arnhem benoemd tot leeraar in de wis-, natuur- en scheikunde en aardrijkskunde de heer A. J. VAN DITMARSCH, thans leeraar aan de Christelijke H.B.S. te Leeuwarden.

De Heer A. VOSMAER is benoemd tot chemisch en metallurgisch ingenieur aan de N. V. Fabriek van Nieuwzilverwerken te Zeist.

Tot leeraar in de scheikunde aan het gymnasium en de H. B. S. te Schiedam is benoemd de Heer P. SCHUT, thans tijdelijk leeraar.

Aan de H. B. S. te Sneek is benoemd tot leeraar in de scheikunde, tevens tot leeraar in de natuur- en de scheikunde en de natuurlijke historie aan het gymnasium, de Heer F. W. C. DE HAAS, leeraar aan de H. B. S. te Bergen op Zoom.

Tot tijdelijk leeraar in de natuurlijke historie aan de H. B. S. en het gymnasium te Tiel is benoemd Dr. J. H. SLOTHOUWER, directeur der H. B. S. aldaar.

Gevraagd worden aan het anorganisch-chemisch laboratorium der Rijksuniversiteit te Groningen (dir. Prof. JAEGER) twee assistenten, liefst doctoren in de chemie of scheikundig ingenieurs. Vertrouwdheid, vooral met wetenschappelijk-praeparatieve arbeid strekt tot aanbeveling. Zich zoo spoedig mogelijk met opgaven te richten aan het tijdelijk adres van den directeur: Epe (G.), Veytweg A 63.

Aan de Hoogere Handelsschool te Deventer wordt met September gevraagd een leeraar voor de scheikunde en warenkennis, voorloopig voor 3 wekelijksche lesuren. Inlichtingen te bekomen bij den directeur, den Heer A. J. NIJHOF, 1e Pauwenlandstraat. Persoonlijk bezoek alleen na voorafgaande aanvraag.

Docts. scheikunde of technoloog wordt gevraagd voor ongeveer 21 lessen scheikunde. f 115 per uur les. Nadere inlichtingen Woensdag en Zaterdag 7½-8½ 's avonds, R. K. Gymnasium en H. B. S., Hobbemakade 51, Amsterdam.

Aan de Christelijke Hoogere Burgerschool met vijf-jarigen cursus te 's-Gravenhage wordt, met ingang van 1 Oct. of 1 Nov. a.s., gevraagd een leeraar voor scheikunde en natuurkunde. Aantal lessen 23. Inlichtingen bij den directeur den Heer J. VAN ANDEL, Malakkastraat 67. Sollicitatiebrieven vóór 8 Aug. a.s. bij den Secretaris, den Heer ANTH. FOLMER, van Weede van Dijkveldstraat 83.

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⁾:

agar-agar †
aluminiumsilikaat †
amaril †
amylalcohol †
arabische gom †
boterzuur †
bijtende soda †
calciumglycerophosphaat †
calciumphosphaat †
campêchehoutextract †
chloor (vloeib., in cylinders) †
chloorcalcium †
chroomaluin †
chroomzuur †
dextrine (witte) †
hars †

houtskool †
kobaltnitraat (nikkelvrij) †
kwik †
loodacetaat †
loodglid †
natriumphosphaat †
papaverolie †
phosphor (roode)
platina, zie adv.
rhodaanaluminium †
seignettezout †
tragacanthgom †
trichlooraethyleen †
vaseline (ruwe) †
vloespaath †
zwavelbloem †

Te koop aangeboden:

aether (techn.) †
aether (voor narcose) †
aether (Ph. N. IV) †
acetonvervangingsmiddel †
aluminiumpalmitaat †
ammoniumcarbonaat (poeder en stukken) †
asbestine †
ammonia (vloeib.) †
antichloor †
arsenicum †
asphaltlak †
bismuth †
bruinsteen †
calciumacetaat (ruw) †
carborundum †
cadmium †
cadmiumjodide †
cerasine †
chemicaliën voor chemische, medische en technische doeleinden, zie adv.
chroomoxyde †
cocosolie †
creoline †
dennennaaldenextract †
gasroet †

ijzeroxyde †
infusoriënaarde †
kalisalpeter †
kaliumbichromaat †
koolzure kalk (zuiver wit) †
koperammoniumchloride †
kperoxyde †
kopersulfaat †
lithopone †
lycopodium †
loodsulfaat †
mirbanolie †
papaverzaad †
platina, zie adv.
salpeterzuur, zie adv.
saponiet †
schellak (oranje, poeder) †
sulfietloog †
talcum †
tinchloride †
wranylnitraat †
zinkwit †
zout (ruw) †
zoutzuur, zie adv.
zwavelzuur voor melkonderzoek †
zwavelzuur, zie adv.

1) Bij aanbieding moet de herkomst van het artikel worden vermeld.

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.

Ingekomen verhandelingen.

G. A. STUTTERHEIM, De Haagsche verordening op de samenstelling van het brood.

A. SMITS, Electromotorische evenwichten en de verschijnselen van polarisatie en passiviteit.

Correspondentie.

Tusschen 9 en 31 Augustus zullen aan den redacteur gezonden brieven niet zoo spoedig behandeld worden als anders.

Dr. H. W. Woudstra wijst er op,¹⁾ dat Dr. C. H. Sluiter (zie de boek-aankondigingen in Chem. Weekbl. 13, 1025, 1137) zijn boek „absoluut niet accuraat” (zie Chem. Weekbl. 14, 242) bestudeerd kan hebben, want hij zegt: „Op pag. 2 staat, dat oplossen voorloopig als een *natuurkundig* verschijnsel beschouwd zal worden, hoewel het eigenlijk een *scheikundig* verschijnsel is.”

Op die blz. 2 staat echter:

„Oplossen moet men *meestal*, zooals we later zullen leeren begrijpen, tot de *scheikundige* verschijnselen brengen, hoewel het oppervlakkig beschouwd een *natuurkundig* verschijnsel schijnt.”

Een onzer lezers zendt ons nog (zie blz. 678, 679) de volgende lijst van aanbevelenswaardige Fransche boeken:

ABRAHAM et SACERDOTE, Recueil des constantes physiques; Paris, 1913.

KLINCKSIECK et VALETTE, Code des couleurs; 1908, Paris.

HALLER et GIRARD, Memento du chimiste; Paris, geen jaartal.

NIUWENGLOWSKI, Applications scientifiques de la photographie; Paris, geen jaartal.

A. LEDUC, Manipulations de physique; 1895 (en later?), Paris.

PH. A. GUYE, Propriétés physico-chimiques de quelques gaz; Genève, 1908.

G. CLAUDE, L'air liquide, sa production, ses propriétés etc. 1903, Paris.

P. TRUCHOT, Les terres rares; 1898, Paris.

A. PICTET, Les alcaloides végétaux.

BOCQUILLON-LIMOUSIN, Formulaire des alcaloides et de glucosides; Paris, 1894.

JEANCAUD et SATIE, Abrégé de la chimie des parfums; Paris, geen jaartal.

JAUBERT, Matières odorantes artificielles; Paris.

RONCHÈSE, Guide pratique pour l'analyse des urines; Paris, 1912.

BLAS et RANNEZ, Chimie pharmaceutique minérale; Paris, 1906.

LECOQ DE BOISBAUDRAN, Spectres lumineux; Paris, 1874.

HALPHEN, Analyse des matières grasses; Paris, geen jaartal.

PONTIO, Analyse du caoutchouc et de la gutta percha; Paris, geen jaartal.

SIDERSKY, Essais des combustibles; Paris, geen jaartal.

1) De discussie wordt hiermede gesloten. Red.

- PELLARIN, Préparation etc. des denrées alimentaires; Paris, 1911.
 ROTHÉA, Fraudes alimentaires; Paris, 1910.
 LACHACHE et MARRE, Beurre de roche et graisse de coco; Paris, 1913.
 A. GAUTIER, Le cuivre et le plomb dans l'alimentation etc.; Paris, geen jaartal.
 BLARER, Vins et spiritueux; Paris 1908.
 GIRARD et CUNIASSE, Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux; Paris, 1899.
 BARILLOT, Manuel de l'analyse des vins; Paris, 1889.
 P. CARRÉ, Précis de chimie industrielle; Paris, 1905.
 CUNDILL, Désortiaux, Dictionnaire des explosifs; Paris, 1893.
 BROUARDEL, Les empoisonnements criminels et accidentels; Paris, 1902.
 OGIER, Traité de chimie toxicologique; Paris, 1899.
 BROUARDEL et OGIER, Le laboratoire de toxicologie; Paris, 1891.
 REISS, La photographie judiciaire; Paris, 1903?
 PORRI-ESCOT, Analyse microchimique et spectroscopique; Paris, 1899.

A. te Z. De vragen voor het schriftelijk eindexamen scheikunde der Hoogere Burgerscholen in 1917 waren de volgende: Van de kandidaten wordt verlangd de beantwoording van de vragen onder A en van die onder B; verder de beantwoording van de vragen onder 1 of 2 van C en van die onder 1 of 2 van D.

A. Bij een oplossing van 10 Gr. natriumhydroxyde voegt men 100 cm³. 4 norm. zwavelzuur. De verkregen oplossing wordt daarna verwarmd tot al het water is verdampt. Uit welke stof of stoffen bestaat hetgeen achterblijft? Na = 23; O = 16; H = 1.

Welke scheikundige verandering heeft in jodiumdamp plaats, als men den damp boven 500° verhit? Uit welke natuurkundige bijzonderheid is op te maken, dat de bedoelde verandering plaats heeft?

Als men chloorwaterstofgas voert in een verzadigde oplossing van keukenzout, slaat er natriumchloride neer. Verklaar dit met behulp der ionentheorie.

B. Welke structuurformules kunt ge opstellen voor de aminen C₄H₁₁N? Hoe kan men in aethaan en hoe in benzol een waterstofatoom vervangen door: a) chloor, b) hydroxyl, c) carboxyl? Hoe heeten de gevormde stoffen? Hoe kan men uit azijnzuur bereiden aceton, hoe hieruit isopropylalcohol? Hoe werkt salpeterzuur (niet¹⁾ zwavelzuur) op glycerine, hoe zwavelzuur op fenol?

C. 1. Men vermengt een zeepoplossing met een oplossing van calciumchloride.

Men voert kooldioxyde in een oplossing van calciumchloride.

Men verwarmt een oplossing van kaliumbichromaat met verdund zwavelzuur en alcohol.

Wat neemt men in elk der 3 gevallen waar? Aan welke reacties is het waargenomene toe te schrijven?

2. Hoe kan men met behulp van electriciteit maken kaliumchloraat of aluminium? (Eén van deze beide te kiezen; geen technische bijzonderheden).

Hoe werkt chloor op een oplossing van geel bloedloogzout (kaliumferrocyanide)?

Hoe werkt een oplossing van geel bloedloogzout op een oplossing van ferrichloride?

Hoe kan natriumsulfaat volledig omgezet worden in natriumchloride? Waarom is deze omzetting volledig?

D. 1. Op welke wijze kan van een mengsel van zuurstof, kooldioxyde en waterdamp de gewichtsverhouding der drie stoffen bepaald worden? Hoe kan men uit de gewichtsverhouding de volumeverhouding vinden?

C = 12, O = 16, H = 1.

Langs welken weg kan men komen van kooldioxyde tot koolmonoxyde (kooloxyde), van zwaveldioxyde tot zwaveltrioxyde? (Geen technische bijzonderheden).

¹⁾ bedoeld zal wel zijn: met.

2. Geef van elk der 4 volgende stoffen één praktische bereidingswijze (zonder technische bijzonderheden): chloorwaterstofgas, stikstofoxydule, zwavelwaterstof, aethyleen.

Hoe kan van één van deze 4 stoffen de molecuulformule bepaald worden?

Wie kan een stof aanraden, die platina kan vervangen bij electrolytische bepaling van koper, nikkel, enz.?

Ter overneming gevraagd:

Een astronomische kijker.

Ter overneming aangeboden:

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39** tot en met **42** (1906–1909), waarvan de jaarg. 1906 in 4 deelen is gebonden; de rest bevindt zich in afl.

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

Ter bespreking zijn ontvangen:

R. NAMIAS, Il processo bromolico ovvero la bromoleotipia; Milano, 1916, 110 pp.

PHOTOPHILUS, La fotografia in pratica; Milano, 176 pp.

N. J. A. TAVERNE, Leidraad bij het onderwijs in de scheikunde; II: Metalen; Zwolle, 1917, 116 pp.

P. C. E. MEERUM TERWOGT, Leerboek der anorganische scheikunde; Groningen, 1917, 295 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.

Hun, die een boek ter bespreking ontvingen, wordt vriendelijk verzocht de bespreking zoo spoedig mogelijk te zenden.

Men ontvangt 25 afdrukjes van geplaatste verhandelingen gratis; grooter aantal, bedrukt omslag, beter papier (na opgaaf aan den drukker) op eigen kosten.

Van laboratoriummededeelingen worden, tenzij op verzoek, geen afdrukjes gemaakt.

De post laat mededeelingen (behalve verzoek om revisie en toestemming tot afdrukken) op de drukproef niet toe, tenzij deze als brief is gefrankeerd.