

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 37 Burgemeester Wasstraat, Telefoon 1449

Redactie-Commissie: Dr. H. J. Prins, scheik. ing., Dr. A. van Rossem, scheik. ing., J. Rutten, scheik. ing., Dr. G. L. Voerman

D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Oproeping voor het examen van analyst. — Sectie voor brandstofchemie. — C. W. A. Lely, mijning., Benzol en tetraëder, I en II. — Dr. I. M. Kolthoff, ap., en O. Tomicek, De chloorbepaling volgens Volhard bij aanwezigheid van kolloïden. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalie, enz. — Ingekomen verhandeling. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Ontvangen brochures, enz. — **Correspondentie**, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

De Algemeene Vergadering zal plaats vinden op
24 en 25 April te Nijmegen.

Aangenomen als leden:

J. A. Beukers, scheik. ing., Rotterdam, Spui 5.
E. D. G. Frahm, scheik. ing., Voorburg, Laan van Middenburg 12.
Mej. E. L. Triebart, scheik. ing., Voorburg, Laan v. Oostenburg 45.

Aangenomen als buitengewone leden:

D. A. Bodegom, cand. scheik. ing., Rotterdam, Soetendaalsche
weg 88a.
J. B. Buys, chem. stud., Arnhem, Steenstraat 54a.
A. H. Eerligh, cand. scheik. ing., Delft, Poortlandlaan 13.
N. A. de Jong, cand. scheik. ing., Delft, Coenderstraat 35.
C. van Rede Jr., cand. scheik. ing., Rotterdam, Esschenlaan 34.
A. Sens, cand. scheik. ing., Rotterdam, Nieuwe Binnenweg 105b.
N. B. van Went, cand. scheik. ing., Leiden, Hooigracht 3.
Mej. A. H. Wind, chem. stud., Utrecht, J. W. Frisostraat 36.

Candidaat-lid:

G. H. W. Jacobs, scheik. ing., Venlo, Nieuwstraat 48;
voorgedragen door H. W. Scheffers, scheik. ing., Schiedam
en J. van Loon, scheik. ing., 's-Gravenhage.

Candidaat-buitengewone leden:

F. J. Haverschmidt, techn. stud., Delft, Kolk 3;
voorgedragen door G. F. L. Baron van Utenhove, scheik.
ing., 's-Gravenhage en W. F. Brandsma, scheik. ing., 's-
Gravenhage.
J. J. Rutgers, cand. scheik. ing., Delft, Oude Delft 209;
voorgedragen door Dr. P. van Groningen, scheik. ing., Delft
en B. Wigersma, scheik. ing., Haarlem.

Adresveranderingen:

Dr. A. D. Donk, Haarlem, Verspronckweg 100, dir. 2e H. B. S.
5-jar. cursus.
A. Hof, chem. docts., Dragten, Stationsweg 112, leeraar H. B. S.
H. C. A. Holleman, scheik. ing., Sellers. La. U. S. A., c/o New
Orleans Refining Co.
H. A. J. Jacobs, scheik. ing., Suikerfabriek „Soemberdadie“, halte
Kras, S. S. O.-lijn.
Jhr. A. N. J. van de Poll, cand. scheik. ing., Delft, Kolk 10.
J. Rozeboom, mil. ap., Ginneken, Wilhelminastraat 25.
C. Visser, Semarang, Cultuur Mij. der Vorstenlanden.

Ir. B. WIGERSMA, *secretaris*, Haarlem,
Eindhovenstraat 33, telef. 3338.

Oproeping voor het examen van analyst te houden April 1924.

Zij, die bovengenoemd examen wenschen te doen, gelieve
zich vóór 3 April a.s. aan te melden bij Dr. J. P. Wuite, Am-
sterdam, Gerard Terborgstraat 9. Aanmeldingen voor het *eerste*
deel behooien vergezeld te zijn van 1e: geboortebewijs, 2e:
volledige opgaa van bezochte scholen en (avond-)cursussen voor
lager onderwijsvakken en/of talen, elk voorzien van naam van
het betrokken hoofd en van de juiste data van den duur met
copie van verkregen getuigschriften, 3e: opgaa van doorloopen
analystencursus of van personen, die den candidaat hebben les
gegeven en van hen, onder wier leiding zij practisch hebben
gewerkt, met uitvoerige vermelding van duur en inrichting,
eventueel voor theorie en practijk afzonderlijk, 4e: een verklaring
van de onder „3e“ bedoelde personen, dat de candidaat met hun
toestemming aan het examen deelneemt, 5e een postwissel van
tien gulden.

Aanmeldingen voor het *tweede deel* behooien vergezeld te
zijn van 1e: geboortebewijs, 2e: copie van het getuigschrift van
met goed gevolg afgelegd eerste deel, 3e: verklaring, dat de
candidaat ten minste een vol jaar analytisch gewerkt heeft op
een laboratorium waar regelmatig onderzoek plaats vindt, af te
geven door den chemischen leider van dat laboratorium; deze
verklaring moet tevens bevatten, dat de candidaat met toestemming
van den chemischen leider van het examen deelneemt, 4e: een
opgaa van de rubrieken van analyses, waarin de candidaat
geëxamineerd wenscht te worden (zie programma), benevens uit
die rubrieken een lijst van analyses, waarin de candidaat ge-
routineerd te noemen is, gewaarmerkt door den chef van het
laboratorium, 5e: een postwissel van vijftien gulden.

Op aanmeldingen, die aan het bovenstaande niet voldoen, kan
geen acht worden geslagen. Zij, die reeds tweemaal zijn afge-
wezen, worden niet meer tot het examen toegelaten, tenzij
bijzondere omstandigheden van invloed zijn geweest.

Sectie voor brandstofchemie.

Tot de sectie zijn als lid toetgetreden (zie ook blz. 11, 41 en 90):

Dr. G. de Bruin, directeur N.V. Ned. Springstoffenfabrieken,
Ouderkerk a. d. Amstel.
Ir. J. W. Döbken, Rijnsburg.
J. van Essen, adviseur v. Brandstoffeneconomie, Rotterdam.
D. H. van Everdingen, dir. Lijm- & Galatinefabriek „Delft“, Delft.
Ir. J. Feikema, Delft.
Ir. H. A. C. van der Jagt, leeraar Suikertechnologie M. T. S.,
Dordrecht.
Dr. L. P. Krantz, scheik. a. d. Lakenfabriek G. J. Krantz &
Zoon, Leiden.
Ir. A. Lely, bedrijfsingenieur d. N.V. Mij. A.I.O., Ter Apel.
Ir. C. W. A. Lely, m. i., Technisch Handels-Bureau voor Kolen-
en Ertsverwerking, 's-Gravenhage.
Ir. J. Madlener, ing. bij Jurgens' Oliefabrieken, Dordrecht.
Ir. H. W. Mausey Jr., bedrijfsingenieur v. d. Kon. Delftsch
Aardewerkfabr., Delft.
Dr. Ir. F. J. Nellensteyn, assistent a. d. Techn. Hoogeschool, Delft.
Dr. J. F. van Oss, gemeentelijk inspecteur, Amsterdam.
Ir. J. de Pril, ing. b. d. Bataafsche Petroleum Mij., Bussum.
Ir. J. de la Fontaine Schlüter, octrooibezorger, 's-Gravenhage.
J. H. Stijns, scheik. a. h. Gem. Gasbedrijf, Rotterdam.
Ir. P. F. van der Wallen, dir. N.V. Stoomschelpenzuigerij en
schelpbranderij, Den Briel.
Ir. F. L. Weiss, scheik. a. h. Rijksbureau t. onderzoek v. Handels-
waren, 's-Gravenhage.
D. J. van Wijk Jr., directeur Ver. Ned. Chamottefabrieken,
Geldermalsen.

De sectie voor brandstofchemie telt tot op heden totaal 63 leden.

Cl. G. DRIESSEN, *Secretaris*,
Warmonderweg 17, Oegstgeest.

547.22.02 : 541.6
BENZOL EN TETRAËDER

door
C. W. A. LELY.

I.

Nu er herhaaldelijk argumenten tegen mijne benzoltheorie werden aangevoerd, in verband staande met het verschijnsel van optische activiteit, meen ik, dat het nuttig is duidelijk in het licht te stellen, welk standpunt ik t. o. hiervan inneem.

Er is bovendien een zekere betrekking met het verschijnsel der anhydridevorming en men ontleent tot nu toe voor beide feiten een verklaring aan de tetraëdervoorstelling van v. 't Hoff.

Daar nu echter door mij deze theorie wordt gewraakt, is het voorshands niet toelaatbaar argumenten van optische activiteit tegen mijne theorie aan te voeren, te minder waar er een andere weg ter beslissing open staat (waarover later meer).

Is deze beslissing eenmaal gevallen, dan kan er aanleiding zijn om onze voorstellingen in zake anhydridevorming en optische isomerie te herzien, en eerst daarna zullen wij dienen over te gaan tot het opstellen eener theorie over het verband tusschen synchrone rotaties en optische activiteit.

Aangaande Olivier's bezwaren, aan de optische activiteit ontleend ¹⁾, alleen dit:

Eduard Buchner en Richard von der Heide hebben bewezen, dat één der twee geometrisch isomere cyclopropaan 1,2 — dicarbonzuren in optisch actieve componenten gesplitst kan worden ²⁾. Daar dit het zuur is met een smeltpunt van 179°, hetwelk bekend is als het niet-anhydridevormende zuur, zou men dus bewezen kunnen achten, dat de tetraëdervoorstelling opgaat en dat dus de spiegelbeeldvormende transverbinding degene is, die splitsbaar is en geen anhydride geeft. Hierdoor zou de theorie der synchrone rotaties onhoudbaar worden, daar volgens deze alleen de transverbinding een anhydride geeft.

Echter ontbreekt ook bij Buchner en v. d. Heide het strenge bewijs, onafhankelijk van de theorie van van 't Hoff, dat zij werkelijk de transverbinding onderhanden hadden.

Bewezen is slechts, dat de verbinding, die op grond van van 't Hoff's theorie trans is, ook in overeenstemming met dezelfde theorie optisch actief is. Daarnaast blijft echter de mogelijkheid bestaan, dat die verbinding, op grond van een andere theorie juist cis is en in overeenstemming met die nieuwe theorie ook optisch actief.

Bij de discussie omtrent eerstgenoemde theorie is het dus geboden, om het verschijnsel der optische activiteit, waarvoor de nog geldende verklaring op die theorie steunt, buiten bespreking te laten.

Mijn argumentatie inzake dat verschijnsel, als een geval van sterische hindering der rotaties ³⁾, steunde ook reeds op de aanname, dat de stereochemische hypothese van van 't Hoff omtrent optische isomerie onaanvechtbaar was.

Ik moet mij echter aansluiten bij de woorden van Claus (geciteerd door von Baeyer) ⁴⁾, als hij omtrent deze theorie van van 't Hoff zegt: „... gegen deren allgemeine Anerkennung mich ich jedoch hiermit ausdrücklich verwahre...”

Ik kom hier weldra uitvoerig op terug.

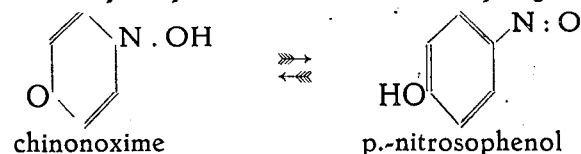
Onze opvattingen omtrent optische isomerie der benzolderivaten zullen wij misschien later hebben te herzien.

Hoe een beslissing hierin door het experiment kan worden verkregen en het meest strenge bewijs kan worden geleverd zullen wij later zien.

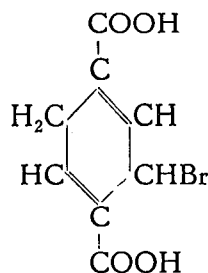
Waar Olivier's bedenkingen tegen mijne benzoltheorie zich in hoofdzak richten tegen mijne hypothese der synchrone rotaties, zal het antwoord, naar ik hoop, hem eenmaal door het experiment worden gegeven.

Ik acht het reeds een verheugend verschijnsel, dat hij toegegeven heeft, dat er door mij althans één reactie genoemd is, op grond waarvan aan de driehoekformule, boven den zesring van Kekulé, de voorkeur gegeven moet worden. Maar spreekt daartoe ook niet een woordje mee het reeds door mij vermelde feit ⁵⁾, dat van de trinitrobenzolen slechts symmetrisch trinitrobenzol moleculaire verbindingen vormt?

En wat de zoo even genoemde reactie betreft, waarmee ik bedoel de spontane omzetting van methylaniline in paratoluïne, van zulke wisselwerkingen tusschen de paraplaatsen zijn nog vele andere gevallen bekend. Ook de tautomerie van chinonoxime en p.-nitrosophenol is er een voorbeeld van (zie schets), daar hierbij een H-atoom tusschen de beide para-plaatsen heen en weer springt.



Verder de door Herb bestudeerde terugvorming van het terephtaalzuur uit het bromide van $\Delta^{1,4}$ dihydroterepthaalzuur ⁶⁾:



Bij de afsplitsing van HBr hebben zich 2 atomen te vereenigen, welke zich (volgens Kekulé-structuur) aan beide uiteinden van het molecule bevinden. Kan men nu bij de additie van deze atomen, ter verklaring, nog steun

vinden in de centrische formule van Armstrong-Baeyer, bij de afsplitsing van HBr is zulks zeer zeker niet het geval.

De argumenten, die v. Baeyer zelf voor de centrische formule in zake deze para-afsplittingsen geeft ⁷⁾, klinken dan ook wel heel zwak.

Nu ik toch dit onderwerp van onbegrijpelijke reacties eenmaal heb aangeroerd, zoo wil ik ook nog noemen het misschien minder algemeen bekende feit van de omzetting van het nitrosamine van tetrahydrochinoline in de nitrosobase, door inwerking

⁴⁾ Ann. 258, 150.

⁵⁾ Zie Chem. Weekblad 19, 597 (2e kolom).

⁶⁾ J. Herb, Ueber die Reductionsproducte der Terephthalsäure, Ann. 258, 3 en 4.

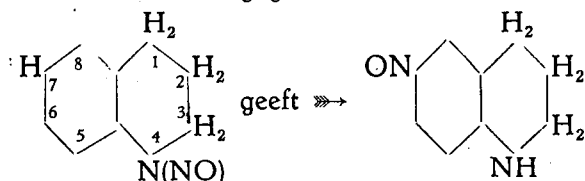
⁷⁾ Adolf Baeyer, Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure, Ann. 258, 148.

¹⁾ Dit Weekblad 20, 143 (1923).

²⁾ Ber. 38, 3115.

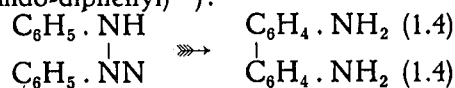
³⁾ Chem. Weekblad 20, 96 (1923).

van alcoholisch zoutzuur (reactie van Ziegler⁸⁾, waarbij een plaatsverwisseling moet aangenomen worden tusschen de plaatsen 4 en 7, zooals in bijgaande schets is aangegeven:



Verder vestig ik nog de aandacht op het feit, dat uit naphthaline, door inwerking van natrium op de amyloalcoholische oplossing, slechts di- en tetrahydruren ontstaan, zoo ook, door overleiden van chloorgas, slechts di- en tetra-chloriden⁹⁾. Dit gedrag is volkomen in strijd met het voorkomen van 4 absoluut gelijkwaardige dubbelbindingen, die men op grond der Kekulé-structuur in de naphthalinekern moet aannemen. Een structuurformule met slechts 2 dubbele bindingen zou hierom de voorkeur verdienen.

Als laatste voorbeeld zij vermeld de omzetting, door sterke zuren, van hydrazobenzol in benzidine (p.-diamido-diphenyl)¹⁰⁾:



Wanneer men zich de moeite getroost deze reactie in zesringstructuur te teekenen, dan zal men mij vermoedelijk gelijk geven als ik beweer, dat verder commentaar op mijn stelling, dat de Kekulé-theorie onhoudbaar is, overbodig mag worden genoemd.

Nu kan men wel opmerken, dat de Kekulé-formules als *werkhypothese* goed hebben voldaan en dat men er zich mee kan blijven behelpen, toch eischt onze hoogwetenschappelijke zin, dat wij tevens bekennen, dat de theorie, waarop zij zijn gebaseerd, nooit in overeenstemming met de werkelijkheid kan zijn. Wil men de benzolstructuur op ondubbelzinnige wijze, met behulp van Röntgeno-grammen, bewijzen (een mogelijkheid, die Böeseken verwacht¹¹⁾), dan neme men voor een dergelijk onderzoek bij voorkeur een stof der naphthaline- of chinoline-reeks, daar het verschijnen van 8-vormige schaduwbeelden den meest mogelijken steun aan de theorie van Kekulé zou geven.

Ir. J. D. van Roon voert eenige argumenten aan, die volgens hem tegen de driehoekformule pleiten¹²⁾.

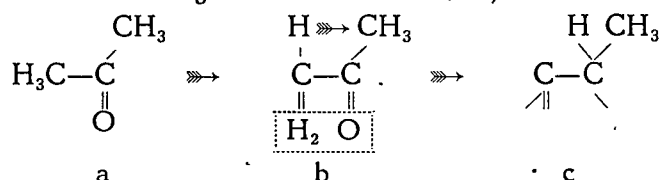
Hierover zij het volgende opgemerkt:

1. De stelling door van Roon verkondigd, dat benzollichamen (in driehoekstructuur) moeten kunnen worden opgebouwd, uitgaande van trimethyleenderivaten, lijkt mij onvoldoende gemotiveerd. De trimethyleenring wordt door verschillende reagentia gemakkelijk geopend en men mag dus niet verwachten, dat de opbouw van de uit driehoeken samengestelde benzollichamen uit trimethyleen op eenvoudige wijze gelukt.

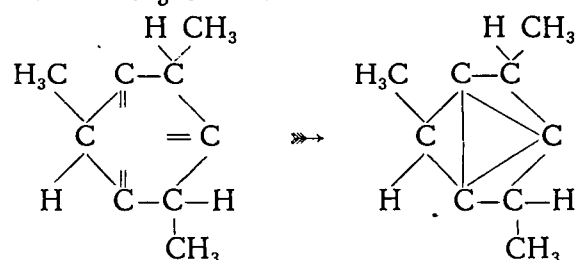
Alleen zou ik willen wijzen op de analogie tusschen trimethyleen en benzol, indien men hiervoor de driehoekstructuur aanneemt, voor zoover betreft de

secundaire C-atomen. Bij beide stoffen drie isomere disubstituten (bijv. dicarbonzuren), bij beide één van deze, welke een anhydride vormt. Zijn derde punt is terug te brengen tot het behandelde.

Een bezwaar tegen het 2^e punt acht ik, dat men bij zulke reacties-op-papier te veel is gebonden aan het platte vlak. Men dient m.i. zeer voorzichtig te zijn met aan zulke z.g. „condensaties” eenige bewijskracht toe te kennen. Zonder twijfel klopt de condensatie van acetone tot mesityleen heel aardig met de Kekulé-structuur voor benzol, maar men kan het zich ook heel goed anders denken, bijv. aldus:



Drie maal c geeft nu:



Overigens is de veronderstelling van den overgang van een H-atoom van één C-atoom naar een naastbijgelegen geen onoverkomelijk bezwaar, aangezien plaatswisseling tusschen groepen of atomen bij benzollichamen herhaaldelijk plaats heeft.

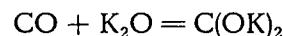
Er zijn bovendien evengoed z.g. alifatisch-aromatische overgangen aan te wijzen, die uitgelegd kunnen worden als een steun voor de driehoekstructuur. Men heeft hiernaar, uit den aard der zaak, nooit gezocht.

Bij de gevoerde discussies kwam reeds ter sprake de polymerisatie van acetyleen tot benzol, wanneer men aan het eerste de asymmetrische configuratie van Nef toekent, waarop H. J. Prins heeft gewezen¹³⁾.

Ik zou hieraan nog willen toevoegen: het ontstaan van kooloxydkalium $\text{C}_6(\text{OK})_6$ uit CO en kalium¹⁴⁾; hierbij treedt, zooals bekend is, de reactie op:



Het is nu veel begrijpelijker, dat de moleculen K_2O in hun geheel aan één secundair C-atoom terecht komen:



dan dat men moet aannemen, dat ze zich over 2 C-atomen verdeelen. De drie koolstofatomen, welke de driehoekformule verlangt, worden bovendien bij de reactie gevormd en zijn dus ook in *status nascendi* aanwezig, zoodat niets aan het begripen van de vorming eener verbinding van de structuur $\text{C}_3[\text{C}(\text{OK})_2]_3$ in den weg staat.

Ik stel deze opvatting tegenover die van Nietzki en Benckiser: $6 \text{CO} + 6 \text{K} = (\text{COK})_6$.

In zijn 4^e punt ontleent van Roon uitsluitend bezwaren aan de chinonstructuur. Het komt mij echter voor, dat dit niet geoorloofd is.

⁸⁾ E. Bamberger, Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ring-systeme, Ann. 257, 23.

⁹⁾ V. Richter, Organische Chemie VI, blz. 988—989.

¹⁰⁾ Op. cit., blz. 703.

¹¹⁾ J. Böeseken, Koolwaterstoffen II, blz. 112.

¹²⁾ Zie Chem. Weekblad 20, 144.

¹³⁾ H. J. Prins, Aan welke eischen moet een benzolformule voldoen? Chem. Weekblad 20, 28.

¹⁴⁾ v. Richter, Organische Chemie VI, blz. 755.

Reeds A. v. Baeyer was van oordeel, dat, bij de discussie van de structuur van het benzol, het niet toelaatbaar was om naar analogieën met het chinon te verwijzen, wegens de dubbele binding, die elk zuurstofatoom eischt¹⁵⁾.

Dat de chinonformule van Fittig nog geldt is juist, maar dat ze de zoo zeer van benzol afwijkende eigenschappen der stof „restlos” verklaart, is even zeker onjuist.

Dat Fittig's opvatting geen algemeene geldigheid bezit, zal van Roon wel met mij eens zijn, want de wederkerige overgang van hydrochinon in chinon eischt dan wel wat al te veel van ons voorstellingsvermogen. Tegen de z.g. „diketon”-formule van Fittig pleit ook zeer sterk het feit, dat para-diketo-hexamethyleen, met geheel analoge structuur, niet in de geringste mate oxydeerend werkt¹⁶⁾.

Een *direct bewijs* tegen de thans geldende opvatting van het benzochinon is wel deze, dat men, op grond van Kekulé's theorie, moest verwachten, dat bij oxydatie van 1, 2, 4-trioxybenzol bij voorkeur ortho-chinon zou ontstaan. In plaats daarvan ontstaat para-chinon¹⁷⁾!

Ik zou deze parabinding op grond mijner theorie (waar zij mogelijk is) niet eens hebben durven voorspellen, gelijk ik met de parabindingen in het dianhydride van pyromellietzuur heb gedaan¹⁸⁾, omdat bij het chinon, naast de parabinding zelfs nog de ortho-binding mogelijk was geweest. Deze, volgens Kekulé bevoorrechte binding, wordt door de O-atomen niettemin versmaad.

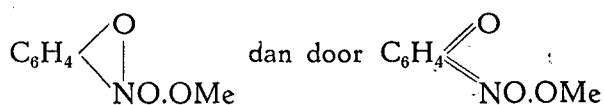
Wij zullen later zien, welke verklaring voor dit feit uit de driehoekformules kan worden afgeleid, nadat de nieuwe theorie zoodanig door mij zal zijn uitgebouwd en door anderen experimenteel gefundeerd, dat overgegaan kan worden tot het geven eener proeve van een alles verklarende structuurformule voor benzochinon. Bespreking van het chinonvraagstuk is dan ook nog praematuur te achten, doch in ieder geval moet de weg zijn, dat een goed symbool voor de chinonen afgeleid wordt uit een goede benzoltheorie en mag men niet omgekeerd de deugdelijkheid van zoo'n theorie toetsen aan een twijfelachtige formule voor chinon.

Dat dit twijfelachtige wel vast staat, bewijst het volgende citaat¹⁹⁾:

„Das Problem der Chinonformel ist bis heute noch „nicht endgültig entschieden”.

Zeer instructief is ook de wijze, waarop Dr. Schmidt zich uitlaat omtrent Fittig's chinonformule²⁰⁾: „Dass diese Formel absolut richtig sei, soll nicht „behauptet werden, wir verweisen auf eine, aus „jüngster Zeit stammende, Aeusserung van A. „Hantzsch, dass sich die Unzulänglichkeit der Strukturchemie, die „richtige” Chinonformel darzustellen, „immer deutlicher herausstellt”.

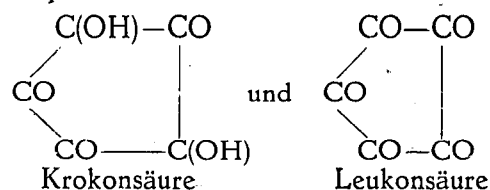
Opmerkelijk is ook de mededeeling van Hantzsch²¹⁾, dat men de gekleurde zouten en esters beter voorstelt door:



Het eerste nu is niet anders dan een parabinding in driehoekstructuur!

Van Roon heeft nu aan mijn driehoekformule voor chinon nog het volgende bezwaar ontleend (punt 4a): „de chinonstructuur van Lely zou doen „verwachten, dat bij oxydatieve afbraak van chinon „een koolstofketen van 5 C-atomen „kan ontstaan²²⁾, volgens den regel, dat oxydatie „aangrijpt aan het C-atoom, hetwelk reeds aan „zuurstof gebonden is”.

Willen wij echter chinon „oxydatief afbreken” dan moeten wij het eerst zoo hoog mogelijk oxydeeren. Nu is de hoogste oxydatievorm van chinon het trichinoyl, $\text{C}_6(\text{O}_2)_3 (+ 8 \text{H}_2\text{O})$. Hieruit blijkt nu inderdaad de door van Roon verlangde 5C-keten bij oxydatie te ontstaan. In von Richter lezen we ten minste op blz. 763: „Bei verschiedenen Oxydationsreactionen „wird aus dem Trichinoyl, dem Hexaoxybenzol und „deren Derivaten, durch Abspaltung von CO_2 ²²⁾, „die sog. Krokonsäure $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ gebildet, welke durch „stärkere Oxydation in die sog. Leukonsäure „ $\text{C}_5\text{O}_5 + 4 \text{H}_2\text{O}$ übergeführt wird. Beide Substanzen „sind wahrscheinlich²²⁾. Derivate des Pentamethylens „und entsprechen den Formeln:”



Hoe stelt men zich overigens die „Abspaltung von CO_2 ” uit een ring van zes CO-groepen voor? De driehoekformule $\text{C}_3(\text{CO}_2)_3$ heeft in deze dan toch wel iets vóór! Ter beoordeeling zijner 5^e stelling ontbreken mij, tot mijn spijt, de gegevens.

Ir. H. A. J. Schoutissen²³⁾ heeft terecht de onhoudbaarheid van mijn hypothetische structuurformule voor pyrrol (alsook voor pyrroline en pyrrolidine) aangetoond. Zijn vraag of hierdoor „alle driehoekformules van Lely nog wel houdbaar zijn”, hoeft gelukkig nog niet ontkennend te worden beantwoord.

Aan pyrrol moet dan waarschijnlijk een aan tiopheen analoge structuur worden toegekend²⁴⁾, al is dan de quaestie van het aantal isomere disubstituten evenmin opgelost als bij de Kekulé-structuur. De overgang van pyrrol in broompyridine²⁵⁾ is dan evenwel gemakkelijker te begrijpen, dan het overgaan van een vijftring in een zesring.

Voor een verklaring van dergelijke overgangen, alsook omgekeerd van een zesring in een vijftring (zooals de hiervoor vermelde overgang van trichinoyl in Krokonzuur) laat de Kekulé-theorie ons volmaakt in den steek.

Het nieuwe argument van Schoutissen tegen de theorie der synchrone rotaties, berustend op de afwezigheid van optische isomerie bij de apiolen en

¹⁵⁾ Ann. 258, 147.

¹⁶⁾ Handb. d. Naturw. v. Korschelt, II, 616 (1912).

¹⁷⁾ Korschelt. l.c., blz. 619.

¹⁸⁾ Dit weekblad 20, 95 (1923), 1e kolom.

¹⁹⁾ Handw. buch d. Naturw. v. Korschelt II, 619 (1912).

²⁰⁾ Dr. Julius Schmidt, Ueber Chinone und chinoide Verbindungen, Stuttgart 1907, blz. 4.

²¹⁾ l.c., blz. 6.

²²⁾ ik cursiveer.

²³⁾ Dit weekblad 20, 145 (1923).

²⁴⁾ Zie fig. 9a, dit Weekblad, blz. 91.

²⁵⁾ Von Richter, Organische Chemie VI, blz. 579.

*iso-apiolen*²⁶⁾, dient te blijven rusten, totdat vastgesteld zal zijn, welk verband er tusschen deze rotaties en het verschijnsel der optische activiteit bestaat. De mogelijkheid van zulk een onderzoek wordt in het 2e gedeelte dezer verhandeling besproken.

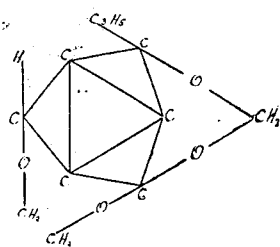


Fig. 1.

Er is n.l. alle reden voor de veronderstelling, dat dan de derde dubbelgroep in het vlak der koolstofatomen blijft rusten (zie fig. 1) en van asymmetrie dezer laatste kan dan natuurlijk geen sprake zijn.

's-Gravenhage, December 1923.

541,2202 : 541.6

BENZOL EN TETRAËDER

door

C. W. A. LELY.

II

Uit het artikel van Derx en Hermans¹⁾ bleek mij, dat zij mijne uiteenzettingen omtrent de symmetrische di-alkyl-barnsteenzuren hebben misverstaan, hetgeen hoogstwaarschijnlijk daaraan moet worden toegeschreven, dat ik hierin niet uitvoerig genoeg geweest ben.

Even zij eraan herinnerd, dat ik ter sprake heb gebracht de „geheel gelijksoortige” isomeriever- schijnsels der symm. di-alkylbarnsteenzuren eenerzijds en van fumaar- en maleïnezuur anderzijds. Derx en Hermans schrijven dan²⁾:

„Wij zien, dat de geometrische isomerie (cis-trans isomerie) bij het maleïne- en fumaar- „zuur en de stereoïsomerie, d. w. z. optische „isomerie, bij de dialkylbarnsteenzuren door Lely „geheel gelijksoortig genoemd worden”.

Wie dit leest zal ongetwijfeld meenen, dat de qualificatie „geheel gelijksoortig” van mij afkomstig is, doch dat mijn oordeel afhankelijk is van dat van meer bevoegde personen, moge blijken uit de volgende aanhaling uit A. v. Baeyer's verhandeling: „Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure”³⁾. Waar v. Baeyer de cis-trans isomere modificaties van hexahydrophthalzuur bespreekt, zegt hij⁴⁾:

„Das Interesse, welches das Studium dieser Säuren „gewährt, wird ferner noch vergrößert durch die „vollkommene Analogie mit den symmetrischen di- „alkylirten Bernsteinsäuren⁵⁾, welche vom Stand- „punkt der heutigen theoretischen Ansichten nicht „voraussehen war.”

²⁶⁾ Chem. Weekblad 20, 145 (1925), 1e kolom, 3e alinea.

¹⁾ H. G. Derx en P. Hermans, In zake Lely's benzoltheorie, Chem. Weekblad 20, 145 (1923).

²⁾ Ibid.

³⁾ Ann. 258, 145.

⁴⁾ Ibid, 168.

⁵⁾ cursiveering van mij.

Nadien het in den laatsten tijd aan Werner en Basyrin gelukt is de bij 127° smeltende modificatie, met behulp van een actief triaethyleen-diamino-kobaltverbinding, te activeeren, vervalt wel is waar de door von Baeyer voor de bedoelde analogie gegeven verklaring (welke gebaseerd was op de niet-splitsbaarheid), doch die analogie zelf wordt er des te vollediger door.

Voor mijn bezwaren tegen van 't Hoff's tetraëder- voorstelling, in verband met de symmetrische dialkyl- barnsteenzuren, verwijs ik dus naar hetgeen daarover bij de bespreking der beide hexahydrophthalzuren door mij te berde wordt gebracht (zie onder).

Intusschen liggen de voorbeelden, welke de onge- rijmdheid der tetraëdervoorstelling demonstreeren, voor het grijpen.

Met zichzelf in tegenspraak komt deze theorie, waar ze de optische en andere eigenschappen der wijnsteenzuren moet verklaren, want men komt hierdoor tot een voorstelling van het inactieve meso-wijnsteenzuur, waarbij de carboxylen in corresponderende tetraëderhoekpunten staan, in tegenstelling met het actieve rechts-wijnsteenzuur, waarin dus de carboxylen op grooteren afstand moeten worden aangenomen. Niettemin vormt dit laatste zuur wel, het eerste geen anhydride, hetgeen in strijd is met den algemeen geldenden regel, dat men aan de carboxylen, die elkaar wederzijds beïnvloeden, in de ruimte ook den meest naburigen stand toekent.

Van de moeilijkheid, dat bij plaatsing van de groepen in verschillende hoekpunten der tetraëders (die één hoekpunt gemeen hebben) een veel grooter aantal isomeren zou optreden dan in werkelijkheid bekend zijn, maakt men zich af door aan te nemen, dat elk der tetraëders over een dusdanigen hoek kan draaien, dat de groepen een zekeren „voor- keurstand” innemen. Hebben zij dit eenmaal gedaan, dan neemt men bij het dibroombarnsteenzuur toch weer een draaiing uit dien bevoor- rechten stand aan om het daarna, onder afsplitsing vag HBr, over te doen gaan in broommaleïne- zuur⁶⁾. Bij den cyclus: maleïnezuur $\rightarrow$ isodibroom- barnsteenzuur $\rightarrow$ broomfumaarzuur geldt natuurlijk gelijkloidend bezwaar.

Een ondersteuning dezer verklaringswijze, door het aantoonen der tusschenproducten (broombarn- steenzuren), is uitgebleven⁷⁾.

Het verdient ook zeer de aandacht, dat door additie aan verbindingen van het type $RC \equiv CR$, volgens de tetraëdervoorstelling, slechts cis-ver- bindingen der aethyleenreeks zouden moeten ont- staan, terwijl de ervaring leert, dat juist enkel trans-verbindingen verkregen worden⁸⁾.

Ook is voor het feit, dat fumaroïde vormen, in afwijking van wat van 't Hoff's theorie zou doen verwachten, gemakkelijker in acetyleenverbindingen overgaan dan malenoïde⁹⁾, geen bevredigende ver- klaring bekend.

Al deze gevallen zijn reeds een ernstige waar- schuwung, dat er iets aan van 't Hoff's tetraëder- voorstelling hapert.

⁶⁾ Dr. E. Wedekind, Stereochemie (Sammlung Göschen) III A. blz. 57.

⁷⁾ Op. cit., blz. 58.

⁸⁾ Op. cit., blz. 55.

⁹⁾ Ibid.

Wij zullen straks zien wat er nog meer aan ontbreekt, als wij ervaren, dat er een *echte* transverbinding bestaat, die toch een anhydride vormt.

Trouwens de tetraëdervoorstelling moge al het verschil tusschen fumaarzuur en maleïnezuur verduidelijken, zij laat ons volmaakt in het onzekere omtrent de *reden* van den *overgang* van het laatste zuur in het eerste. Ik heb deze dingen meenen te kunnen verklaren uit mijne theorie der *synchrone rotaties*¹⁰⁾, doch ik geloof, dat ik mijn standpunt in deze heb te herzien.

Dex en Hermans ontwikkelen ernstige bedenkingen tegen mijn opvatting van het fumaarzuur als een verbinding $\text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ¹¹⁾ en ik zal de laatste zijn, om het gewicht hunner argumenten te willen ontkennen, te minder waar de meegedeelde opvatting mij zelf nooit geheel bevredigde, al was het alleen maar omdat uit zoo'n verbinding, door reductie, *iso*-barnsteenzuur zou moeten ontstaan en geen barnsteenzuur (zooals het geval is).

Het deed mij dan ook genoeg te constateeren, dat zij het zelf zijn, die wijzen op nog een andere mogelijkheid van isomerie tusschen fumaar- en maleïnezuur, nl. een *fasenverschil der rotaties*.

Mijne verdere onderzoekingen omtrent ringvormige polymethyleen-dicarbonzuren gaan geheel in die richting. Daar de fumaarzuur-maleïnezuur-isomerie het uitgangspunt is voor de stereochemische hypothesen, mag ik er wel even langer bij stilstaan.

In elk verzadigd ringsysteem van C-atomen, waaraan, behalve waterstof, nog 2 carboxylgroepen aan verschillende C-atomen gebonden zijn, onderscheidt van 't Hoff's theorie voor elke structuurisomere vorm 2 geometrische isomeren; bij mij worden dat *cis*- en *trans*-roteerende isomeren. Is nu dat aantal C-atomen *even* (tetra- en hexamethyleen), dan is er één structuurisomeer, waarin de carboxylen in oppositiestand verkeerden.

Bij deze zal de geometrische isomerie nergens anders meer in kunnen bestaan dan in een fasenverschil van 90°, nl. passeering der carboxylen in het ringvlak (*trans*-rotatie), dan wel in een vlak, loodrecht op het ringvlak (*cis*-rotatie). Verminderen wij nu het aantal C-atomen in den ring van 4 op 2, dan hebben wij het dubbelgebonden C-atomenpaar uit maleïne- en fumaarzuur. Zal de isomerie tusschen deze stoffen nu ook op de rotatie berusten, dan kan dit niet anders zijn dan *hetzelfde fasenverschil*, d.w.z. t. o. van het *vlak der dubbelbinding*, die nog de functie van den ring der polymethyleenverbindingen vervult.

Dat wij de beteekenis van den relatieven stand van het vlak eener dubbelbinding niet mogen waarloozen was ook v. Baeyer's meening¹²⁾. Den meest bevoorrecht stand acht hij dien van de geringste „spanning” en dat noemt hij dien, waarbij de 2 overige valenties der C-atomen in een vlak liggen, loodrecht op het vlak der dubbelbinding. Dezen stand zullen wij dus in het *anhydride* hebben aan te nemen, zoodat maleïnezuur als de *cis*roteerende verbinding moet worden aangezien, fumaar-

zuur als de *trans*roteerende. Indien het echter eens andersom was dan deed dit aan mijn verdere beschouwingen niet de minste afbreuk, daar die alleen daarop gebaseerd zijn, dat maleïnezuur zoowel *cis*- als *trans*verbinding is, en dat is ook zoo, slechts van fumaarzuur onderscheiden door het fasenverschil van 90° t. o. van de dubbelbinding.

Ten gevolge van de door v. Baeyer beschreven „spanning” zal een anhydride van fumaarzuur dadelijk in het anhydride van maleïnezuur overgaan.

Men heeft dan ook *niet* ervaren, dat fumaarzuur geen anhydride geeft, maar wel, dat het 't anhydride van maleïnezuur geeft¹⁴⁾. Dit punt is van belang, omdat wij aanstonds zullen zien, dat von Baeyer zijn theorie omtrent anhydridevorming baseert op de *onmogelijkheid* van fumaarzuur om een anhydride te vormen.

Deze fumaarzuur-maleïnezuur overgang, al of niet via de anhydriden, maakt ons de stijve-tetraëdervoorstelling van van 't Hoff *niet* duidelijk en ik zie niet in, dat hiervoor mijne theorie der synchrone rotaties het veld zou behoeven te ruimen.

Het is dan nu niet langer noodig een plaatsverwisseling gelijkwaardig aan te nemen aan een fasenverschil, een punt waartegen Olivier terecht ernstige bedenkingen had¹⁵⁾. Hiermee vervalt, geloof ik, één bezwaar tegen die theorie der synchrone rotaties.

Ik hoop hieronder dan ook te kunnen aantonen, dat aan deze theorie meer algemeene geldigheid moet worden toegekend dan men oppervlakkig zou denken, omdat zij, samen met mijne benzoltheorie, ons een helderder en logischer inzicht geeft in een belangrijk hoofdstuk van de chemie der aromatische verbindingen, wat ik ter bestudeering heb uitgekozen, nl. A. v. Baeyer's studie: „Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure”¹⁶⁾.

Ik kan daarbij bezwaarlijk volledig zijn, wegens de uitgebreidheid der stof. Slechts eenige hoofdzaken, de belangrijke *feiten* vooral, breng ik naar voren, doch zij zijn reeds voldoende om mijn bedoeling duidelijk te maken.

Vooraf dien ik echter nog een korte aanvulling te geven mijner eigen benzoltheorie, daar ik mij hieromtrent nog niet had uitgesproken. Het betreft de wijze, waarop de beide overblijvende primaire driehoekbindingen zich terug trekken, wanneer één der drie wordt opgebroken. Ik noem dit kortweg: het „*reductie-effect*”.

Waarschijnlijk zal dit experimenteel kunnen worden vastgesteld, doch uit de bestudeering van v. Baeyer's proeven kon ik een hypothese opstellen hoe het *waarschijnlijk* verloopt: bij het opbreken van één primaire driehoekbinding trekken de beide uiteinden der twee overige zich uit de ontmoetingspunten met de opgebroken binding terug; het punt van samenkomst der beide overblijvende primaire bindingen blijft dus op zijn plaats.

Een blik op fig. 2a, welke een orthodisubstituut van benzol voorstelt, doet zien, dat hierbij *plaatsverwisseling* van groepen moet optreden (z.g. „Umlagerung”).

Het schijnt, dat wij moeten aannemen, dat van

¹⁰⁾ Chem. Weekblad 19, 595, 1e kolom.

¹¹⁾ Chem. Weekblad 20, 146, 1e kolom.

¹²⁾ Verg. A. v. Baeyer, Die Theorie der Hydrotrephtalsäure: Die Stellung der Ebene der doppelten Bindung gegen die Ringebene, Ann. 258, 154.

¹⁴⁾ v. Richter, Organische chemie VI, blz. 451.

¹⁵⁾ Zie Chem. Weekblad 20, 143 (1923), 6e alinea, 2e kolom.

¹⁶⁾ Ann. 258, 145.

twee in één secundair hoekpunt staande groepen, de zwaarste groep zich verplaatst, wat ook rationeel is.

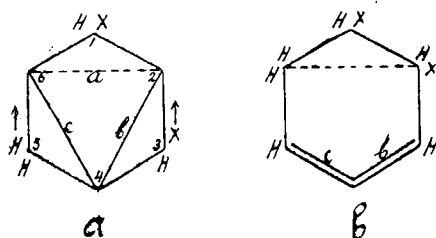


Fig. 2.

Waarschijnlijk bestaat er dan nog voorkeur voor het opbreken van binding *a* of *b* boven *c*. Maar zelfs al bestond er geen voorkeur, dan zal de eerste isomeer toch in overwegende hoeveelheid ontstaan, wegens de dubbele kans, die zij heeft tegenover de laatste.

Een dergelijk stel „gekoppelde” dubbelbindingen komt ook reeds voor in mijn hypothetische structuurformules voor naphthaline¹⁷⁾, chinoline¹⁸⁾ en cycloocta-tetraëen¹⁹⁾, welke dus eerst thans een theoretische bevestiging vinden. Ook zullen wij ze later zien verschijnen in de uit mijne theorie af te leiden structuurformule voor benzochinon²⁰⁾.

Ter verduidelijking zij opgemerkt, dat de inleiding van het reductie-effect dus opgevat moet worden als de verbreking van het onderling verband der drie bindingen tusschen de drie koolstofatomen, welke in de hoekpunten van den primair driehoek staan, waarbij een dezer bindingen verzadigd wordt²¹⁾.

Dat de beide overige driehoekbindingen daarna tautomeer zijn met twee dubbelbindingen in den ring, is een aanname, welke geheel strookt met de resultaten van een recent onderzoek van C. K. Ingold²²⁾ inzake de z.g. „intra-annular tautomerism”.

A. v. Baeyer heeft zich, bij de opstelling zijner theorie der hydroftaalzuren, klaarblijkelijk op het standpunt gesteld, dat de formule van Kekulé voor het benzol juist was en verder steunen zijn conclusies op van 't Hoff's theorie²³⁾.

Als v. Baeyer dus op moeilijkheden stuit, kan de oorzaak gezocht worden, zoowel in de onjuistheid der Kekulé'sche formule als in een onjuistheid der tetraëdervoorstelling.

Bij deze laatste mogelijkheid dient even te worden stilgestaan:

Zooals bekend is verklaart deze theorie de anhydridevorming bij het maleïnezuur door aan te nemen, dat hierin de carboxylgroepen in corresponderenden stand (*cis*-stelling) aanwezig zijn; bij fumarzuur, dat geacht wordt geen anhydride te geven, zouden ze dan in *trans*-stelling gefixeerd zijn.

Uitgebreid tot ringverbindingen geeft deze hypothese, dat men bij 2 geometrisch isomere vormen in de malenoïde vorm de carboxylen in *cis*-stelling aanneemt, bij de fumaroïde in *trans*-stelling.

Zooals hieronder zal blijken zou het in vele gevallen de verklaring der feiten vergemakkelijken als wij de qualificaties „*cis*” en „*trans*” eens mochten verwisselen.

Bestaat er voor dien omzwaai echter een schijn van grond?

Hoe onwaarschijnlijk het ook moge klinken, het antwoord op deze vraag moet *bevestigend* luiden.

Gaat men na hoe men te weten is gekomen of een zekere verbinding de carboxylgroepen in *cis*-, dan wel in *trans*-stelling bevat, dan blijkt het, dat men uitsluitend afgaat op analogie in chemische eigenschappen (smeltpunt, oplosbaarheid, bestendigheid tegen HCl).

In het algemeen geven die stoffen, wier chemisch gedrag aan het maleïnezuur doet denken, ook anhydriden, de „fumaroïde” modificaties niet. Als van twee geometrische isomeren één een anhydride vormt, dan ziet men hierin, op grond van dit feit, een *cis*verbinding, getuige het volgende citaat betreffende cyclopropaan-*trans*-1.2-dicarbonzuur²⁴⁾:

„Die Säure kristallisiert aus Wasser wasserfrei, „schmilzt bei 175°, ist in Wasser weniger leicht „löslich als die *cis*-Säure, destilliert ohne dass „Wasserabspaltung bemerkbar wäre und wird „durch Kochen mit Acetylchlorid „nicht in ein Anhydrid übergeführt; „aus letzterem Umstand *folgt man ihre Configuration*”²⁵⁾.

In dezen zin ligt de sleutel van het vraagstuk opgesloten.

Men bewijst het dus niet, men *neemt* het eenvoudig aan!

Ik sta echter op het standpunt van de theorie der synchrone rotaties en *niet* op dat der tetraëdervoorstelling en daar nu aan het maleïnezuur, op grond dier rotatie-theorie, zoowel *cis*- als *trans*-structuur mag worden toegekend, heb ik (zolang er niets bewezen is) precies evenveel recht om aan te nemen, dat het omgekeerde waar is, dus dat malenoïde verbindingen *trans*- en fumaroïde vormen juist *cis*-modificaties zijn.

Ik zal aan dit recht, dat ik met nadruk opeisch, voortaan korthedshalve refereeren als „de omkeering”.

En vraagt men mij nu: „kan er iets bewezen worden, hoe het nu eigenlijk is? dan zeg ik „ja”, en wel als volgt:

Van de twee geometrisch isomere modificaties van het cyclopropaan-1.2-dicarbonzuur geeft slechts één een anhydride. Dit is volmaakt in overeenstemming, zoowel met de theorie van van 't Hoff als met de theorie der synchrone rotaties. Optische activiteit is een kenmerk, dat geen beslissing kan brengen onafhankelijk van de theorieën in quaestie.

Aan dit relatieve kenmerk willen wij dus geen aandacht schenken.

Er is nu een ander middel om met wiskunstige zekerheid uit te maken, of wij de *cis*- dan wel de *trans*modificatie onderhanden hebben. Dit middel is de bepaling van het aantal (niet-actieve) isomeren, indien in het dicarbonzuur nog een H-atoom door een andere substituent wordt vervangen; de *cis*-modificatie geeft er 3, de *trans*modificatie 2, precies

¹⁷⁾ Chem. Weekblad 19, 598 (1922).

¹⁸⁾ Chem. Weekblad 20, 92 (1923).

¹⁹⁾ Chem. Weekblad 19, 598 (1922).

²⁰⁾ Hierover nader in een volgend artikel.

²¹⁾ Vergelijk ook: Chem. Weekblad 19, 599 (1922), 1e kolom, 2e, 3e en 4e alinea.

²²⁾ C. K. Ingold, „The Structure of the Benzene Nucleus”, J. Chem. Soc. 121, 1135 (1922).

²³⁾ Ann. 258, 149.

²⁴⁾ V. Meyer & Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie (1902) II, 1, 20.

²⁵⁾ cursiveering van mij.

als bij benzol in driehoekstructuur zich meta- en ortho-dicarbonzuur verhouden.

Dit onderzoek zal niet eenvoudig zijn, maar het is uitvoerbaar, en voert met zekerheid tot het doel, want door de beide modificaties op deze wijze te onderscheiden, onafhankelijk van anhydridevorming en optische activiteit, kan men nu beide verschijnselen toetsen.

Door deze mogelijkheid van toetsing mijner theorie der synchrone rotaties wordt althans één der vele strijdmiddelen, die Hermans tegen mij in het veld brengt²⁶⁾, waardeloos, doordat gelogenstraft wordt zijn bewering:

„Jammer is het maar, dat het juist in den aard „der zaak blijkt te liggen (samenhangend met de „weinig werkelijk exakte werktuigen, waarover we „in de chemie beschikken), dat die extra hulphypothesen nooit²⁷⁾ met zekerheid kunnen worden getoetst en altijd²⁷⁾ bijna met twee voeten in het rijk „der fantasie moeten blijven staan”²⁸⁾.

Het goed recht van zijn, in bovengenoemd artikel, over mijn streven uitgesproken banvloek²⁹⁾ staat of valt met den uitslag van het door mij aangegeven experiment. Hierdoor zal dan tevens kunnen worden uitgemaakt welke theoriën verder nog aan het „archief vol onbruikbare theoriën” dienen te worden toegevoegd.

Dat von Baeyer zeer goed beseftte, dat hij niet op den bodem der werkelijkheid stond, als hij met tetraëders werkte, blijkt wel uit zijn volgende uitslating³⁰⁾:

„Aus der van 't Hoff'schen Theorie geht hervor, „dass die geometrische Isomerie zwischen den beiden „Hexahydrophthalsäuren durch die Vertretung des „einen oder des anderen Wasserstoffatoms einer „Methylengruppe zu erklären ist. Dagegen giebt „diese Theorie von vornherein keinen Aufschluss „darüber, bei welcher Modification die Carboxyle „auf der einen Seite des Ringes stehen. Bei der „Hexahydroterephthalsäure habe ich die Annahme „gemacht³¹⁾, dass letzteres bei der leichter löslichen „Modification stattfindet, ohne einen Beweis beizubringen³¹⁾, bei der Hexahydrophthalsäure kann dasselbe, jedoch unter der Voraussetzung „der Richtigkeit der van 't Hoff'schen „Hypothese über die Constitution der „Malein- und Fumarsäure, mit aller Strenge „geführt werden”.

Het „bewijs”, dat nu volgt, kan natuurlijk nooit een steun zijn voor de premisse, waarop het is gebaseerd; met de geldigheid dezer premisse vervalt ook het bewijs.

Bij het lezen nu van v. Baeyer's verhandeling over de hydrophthalzuren vallen de volgende merkwaardige feiten het meest op:

1. Volgens de theorie van Kekulé moeten er (afgezien van enantiomorphie) 7 isomere dihydrophthalzuren zijn, nl. 6 structuurisomeren en 1 geometrisch isomeer.

²⁶⁾ P. H. Hermans: „Is het nodig en heeft het zin om te zoeken naar een nieuwe „Structuurformule” voor benzol?” Zie: Chem. Weekblad 20, 326 (1923).

²⁷⁾ Ik cursiveer.

²⁸⁾ Chem. Weekblad 20, 329 (1923), 2e kolom, 7e alinea.

²⁹⁾ Chem. Weekblad 20, 328 (1923), 2e kolom, 6e alinea en Noot 3. Zie verder: blz. 330, 1e kolom, 3e alinea.

³⁰⁾ Ann. 258, 176-177.

³¹⁾ cursiveering van mij.

Hij vond er echter niet meer dan één (blz. 158).

Dat zevental is uit bijgaand schema (zie fig. 3) gemakkelijk af te leiden (X = carboxyl), nl. $\Delta^{1,3}$; $\Delta^{1,4}$; $\Delta^{2,4}$; $\Delta^{2,5}$; $\Delta^{2,6}$ en $\Delta^{3,5}$. Natuurlijk is het $\Delta^{3,5}$ zuur dan het eenige, dat een geometrisch isomeer heeft.

Von Baeyer legt zich neer bij de leemte, welke de theorie hier aanwijst. Hij beredeneert nog,

dat zijn ééne dihydrozuur vermoedelijk nevenstaande structuurformule toekomt, „kann aber nichts „Bestimmtes darüber sagen, da von den 6 „möglichen stellungsisomeren Säuren nur „diese einzige bekannt ist” (blz. 160).

Op grond mijner benzoltheorie is het nu zeer verklaarbaar, dat v. Baeyer³²⁾ slechts één dihydrophthaalzuur verkreeg door reductie van phthaalzuur. Het ligt nl. voor de hand om aan te nemen, dat het „reductie-effect”, bij voorkeur, slechts op een wijze verloopt (zie hiervóór).

Fig. 2b zou dan tevens de structuurformule voor dit eenige zuur voorstellen (zie fig. 4).

Wij kunnen als vaststaande aannemen, dat de X's aan twee naburige C-atomen gebonden zitten. Von Baeyer zegt³³⁾:

„Die Hexahydrophthalsäure enthält, wie „unter gezeigt werden wird, die Carboxyl- „gruppen unzweifelhaft in der Orthostellung, „dasselbe muss daher auch für die Tetra- „und Dihydrosäuren gelten, welche sich zu ersterer, „wie eine ungesättigte zu einer gesättigten Säure „der Fettreihe verhalten”.

Daar bij het hexahydrozuur geen verschil van meening kan bestaan omtrent v. Baeyer's bedoeling met het woord „orthostand”, zoo volgt hieruit, dat dus ook bij de partiël gereduceerde zuren de X's in 2 opeenvolgende hoekpunten gedacht moeten worden.

2. Het dihydrophthaalzuur geeft met acetylchloride geen anhydride (blz. 196).

Noch von Baeyer, noch Astié, die de experimenten uitvoerde, weten hiervoor een verklaring te geven. Laatstgenoemde verkreeg wel een anhydride met phosphoroxychloride; hij zegt hiervan³⁴⁾:

„Beim Erwärmen der Säure mit Phosphoroxychlorid und Zersetzen der Lösung durch Aufgiessen „auf Eis wurde ein bei circa 120° schmelzendes „Anhydrid erhalten, von dem es dahingestellt bleiben „muss, ob es wirklich ein Anhydrid der unveränderten „Säure ist. Die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes, mit der ich noch beschäftigt bin, wird „diese Frage wohl entscheiden, welche von allg.- „meinerem Interesse ist, da man nicht einsehen kann, „weshalb nur diese eine Hydrophthalsäure nicht im „Stande sein soll ein Anhydrid zu bilden”.

En inderdaad is dit niet in te zien, indien de carboxylgroepen in dit zuur precies denzelfden stand innemen als in phthaalzuur, waaraan de Kekulétheorie niet mag doen twijfelen.

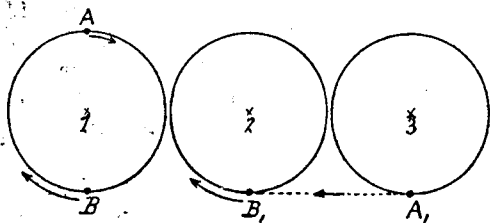
Uit mijne theorie volgt echter, dat met deze carboxylen, bij de reductie, een principiële ver-

³²⁾ De bereiding van dit zuur werd door Astié uitgevoerd.

³³⁾ l.c. blz. 158.

³⁴⁾ l.c. blz. 197.

andering heeft plaats gehad: zij moeten daarbij van een transrotatie in een cis-



rotatie zijn overgegaan. Dit is uit b.s. schema duidelijk, als wij hierbij de verplaatsing van de aan 3 gebonden groep naar punt 2 veronderstellen (verg. fig. 2a).

Daar A_1 zich niet in een ondeelbaar oogenblik naar B_1 kan verplaatsen moet er bij de plaatsverwisseling een verandering der phase optreden. A en A_1 roteerden trans, B en B_1 cis. Het is dus (na uitoefening van mijn recht tot „omkeering”) een fumaroïde modificatie geworden.

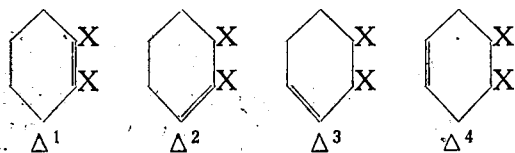
Dat Astié niettemin met phosphoroxchloride toch een anhydride zou verkregen hebben behoeft ons bij voorbaat niet te verwonderen, daar de carboxylen hier op ongeveer de helft van den afstand staan als in isophtaalzuur (in driehoekstructuur).

3. Volgens de theorie van Kekulé moeten er 4 structuur- en 2 geometrisch isomere tetrahydrophthalzuren mogelijk zijn.

Er zijn slechts 4 isomeren bekend.

Niet minder merkwaardig is, dat v. Baeyer, zonder eenig bewijs aan te voeren, zegt: „bekannt 4 Stellungen-isomere”. (blz. 159).

Straks zal blijken, dat hij dit eigenlijk niet streng kan beredeneeren, maar ik zal maar dadelijk zeggen waarom hij wel *gedwongen* is om de mogelijkheid van geometrische isomeren te verwerpen: hij zou daardoor genoodzaakt zijn geweest om anhydridevorming bij beide transverbindingen aan te nemen en dit liet de tetraëdervoorstelling van van 't Hoff niet toe. Want er *was* anhydridevorming geconstateerd bij alle vier isomere tetrahydrozuren (zie fig 5),



Tetrahydrophthalzuren volgens v. Baeyer.

Fig. 5.

wel is waar bij 2 gemakkelijk en bij 2 moeilijk, doch dit feit versterkte hem zonder twijfel in zijn geloof. Verder zegt v. Baeyer:

„Seine (Astié's) Versuche diese Säuren durch Umkrystallisieren oder Darstellung von Salzen zu trennen, hatten indessen keinen befriedigenden Erfolg, es gelang dies erst durch die Darstellung der Anhydride, deren Eigenschaften sowohl die Isolierung der einzelnen Säuren als auch ihre Umwandlung in einander in höchst eleganter Weise ermöglichten”. (blz. 198).

Waar v. Baeyer dus *uitging* van de anhydriden kunnen wij, op grond mijner theorie, inzien, dat hij nooit de zuren Δ^1 en Δ^2 (van fig. 5) kon hebben onderscheiden, daar in: x deze x niet roteert!

Deze 2 zuren geven dus geen anhydriden.

Is er nu gereede grond voor de gevolgtrekking, dat von Baeyer dus de 2 structuurisomeren Δ^3 en Δ^4 onder handen had en dan van elk de 2 geometrisch isomere vormen?

Wij zullen inzien, dat dit hoogstwaarschijnlijk gemaakt wordt door het verband der feiten.

In de eerste plaats ontstaan uit fig. 4 voor het dihydrozuur, door reductie, precies de 2 structuurisomeren Δ^3 en Δ^4 (zie fig. 5). Daar dat dihydrozuur, zooals ik aantoonde, echter een cis-roterende verbinding was, zullen ook de aanvankelijk verkregen tetrahydrozuren beide cis-roterende verbindingen zijn.

Maar hoe kreeg hij dan de beide daarmee geometrisch isomeren, de transverbindingen? Om de eenvoudige reden, dat de *anhydriden* van elk dezer cis-verbindingen in dat der transverbinding overgaat!

Om deze redeneering aannemelijk te kunnen doen zijn, moeten vier dingen vast staan:

1°. dat bij v. Baeyer's vier isomere tetrahydrozuren de anhydriden van 2 daarvan in de anhydriden van de 2 andere overgaan.

2°. dat twee der zuren „malenoïde” eigenschappen vertoonen en twee meer „fumaroïde”.

3°. dat zich werkelijk het ongehoorde feit voordoet, dat een *trans*-verbinding een anhydride geeft.

4°. dat het anhydride van een cis-verbinding werkelijk in het anhydride van de geometrisch isomere transverbinding overgaat.

Nadere toelichting hierop volgt uit het onderstaande. Op blz. 160 lezen wij:

„Beim Kochen von Phtalsäure oder Dihydrophthalsäurelösung mit Natriumamalgam entsteht als „Hauptproduct Δ^2 Tetrahydrophthalzäure”.

Of dit nu v. Baeyer's Δ^3 , dan wel zijn Δ^4 zuur geweest is (zie fig. 5) kan in het midden gelaten worden. Hoofdzaak is, dat wij de eigenschappen toetsen in verband met de vier zooeven geformuleerde eischen. Wij herinneren ons, dat volgens *mijne* theorie, dit zuur een *cis*-verbinding is en dus *minder* gemakkelijk een anhydride zal geven dan zijn geometrisch isomeer.

Op blz. 161 vervolgt v. Baeyer:

„Mit Chloracetyl liefert sie ein bei 78° bis 79° schmelzendes Anhydrid, welches sich beim Erwärmen in das isomere Anhydrid der Δ^1 Tetrahydrophthalzäure umlagert”³⁵⁾.

Mijne theorie verlangt dus, dat *dit* het anhydride van de transverbinding is, zoodat dit zuur, als zijnde een z.g. „malenoïde” vorm (denk aan de omkeering!) gemakkelijker een anhydride zal moeten vormen en een lager smeltpunt moet hebben. Dit blijkt ook inderdaad het geval te zijn, want wij lezen op blz. 161, aangaande het:

Δ^1 Tetrahydrophthalzäure.

„Diese Säure ist identisch mit der früher von mir „durch trockene Destillation der Hydropyromellithsäure erhaltenen, und unterscheidet sich von allen anderen Tetrahydrophthalzäuren durch die Niedrigkeit des Schmelzpunktes und die Leichtigkeit der Anhydridbildung”³⁶⁾.

Von Baeyer's Δ^2 en Δ^1 zuren vormen dus één stel, dat aan de 2 eerste voorwaarden voldoet.

³⁵⁾ spatieëring van mij.

³⁶⁾ spatieëring van mij.

Dat hij bij de bereiding van zijn Δ^1 zuur werkelijk *uitging* van dat door „umlagerung” ontstane anhydride, staat op blz. 203 beschreven.

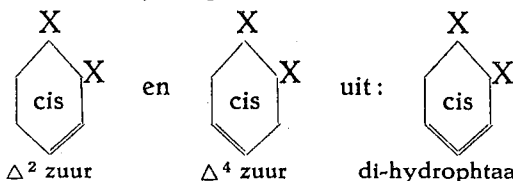
Hij geeft nog wel een wijdloopige redeneering als „bewijs” voor de juistheid der door hem aangenomen structuurformule voor het Δ^1 zuur van fig. 5 (Ann. 258, 161—164), zegt echter ten slotte, dat hij *geloofd* „einen hinreichend strengen Beweis für die Stellung der doppelten Bindung” gegeven te hebben (blz. 164).

Wij gaan nu naar blz. 166:

Δ^4 Tetrahydrophthalsäure.

„Bei der Reduction der Phthalsäure und namentlich „der Dihydrophthalsäure in der Wärme entsteht neben „der bei 215° schmelzenden Δ^2 Tetrahydrossäure eine „isomere Säure von gleichem Schmelzpunkt, welche „sich aber dadurch von ersterer trennen lässt, dass „sie von Acetylchlorid in der Kälte nicht in „Anhydrid verwandelt ³⁷⁾ und gelöst „wird. Beim Kochen mit diesem Reagens löst sie „sich auf und liefert dann ein Anhydrid vom Schmelz- „punkt 140°, während das der Δ^2 Säure schon bei „79° schmilzt”.

Hoefte het ons te verwonderen, dat bij de reductie van het dihydrozuur (een cis-verbinding met een structuur volgens fig. 4), de twee isomeren ontstaan, die hieronder zijn afgebeeld:



en dat beide, als zijnde dus ook cis-rooteerende ver- bindingen, zeer moeilijk anhydriden geven?

Deze structuurformule voor het Δ^4 -zuur klopt in dit geval met de door v. Baeyer aangenomene (verg. fig. 5).

Ook bij dit zuur zien wij nu weer het anhydride overgaan in het anhydride van de vierde isomeer. Op blz. 167 lezen wij:

Δ^3 Tetrahydrossäure.

„Bei längerem Erhitzen des Anhydrides der Δ^4 „Säure entsteht ein öliges Anhydrid, das mit „Wasser behandelt, eine sehr leicht lös- „liche ³⁸⁾, aber schön krystallisierende Säure liefert”.

De gemakkelijke oplosbaarheid wijst op een („om- gekeerde”!) malenoïden vorm, dus op een *transver- binding*!

Hiermee zijn dus de vier isomere tetrahydrophthaal- zuren ingedeeld in twee stellen, die voldoen aan de onder 1° en 2° geformuleerde voorwaarden.

Tevens zien wij, dat in beide gevallen het anhy- dride van den fumaroïden vorm overgaat in het anhy- dride van den malenoïden vorm.

Von Baeyer was er zelf bijna aan toe om tot de noodzakelijkheid van geometrische isomerie tusschen zijn Δ^4 en Δ^3 zuren te besluiten, als hij zegt (blz. 167): „Nach der Analogie mit der fumaroïden ³⁹⁾ „Hexahydrophthalsäure sollte in diesem Falle das „Anhydrid der malenoïden ³⁹⁾ Δ^4 Tetrahydrossäure „gebildet werden.”

³⁷⁾ spatiëring van mij.

³⁸⁾ spatiëring van mij.

³⁹⁾ Men denke hierbij aan de „omkeering”.

Hij redeneert deze mogelijkheid echter opzettelijk weg en besluit met te zeggen, dat hij *geloofd*: „dass „beim Erhitzen des Δ^4 Anhydrides neben dem Ueber- „gange der Stellung der Carboxyle aus der fumaroïden „in die malenoïde Form auch noch eine Wande- „rung der doppelten Bindung von Δ^4 nach Δ^3 „stattfindet. Die neue Säure wäre demnach die „malenoïde Δ^3 Säure”.

Dat er bij deze uitspraak „twijfel in zijn ziel” bestond, leert ons de slotzin van deze paragraaf op blz. 168: „Die eben vorgetragene Theorie der Δ^3 „und der Δ^4 Tetrahydrossäuren kann übrigens noch „nicht als mit Sicherheit festgestellt betrachtet werden, „und ich werde mich daher bemühen, noch weitere „experimentelle Beweise für die Richtigkeit derselben „beizubringen.”

De door v. Baeyer gevolgde weg werd hem echter *mogelijk* gemaakt, doordat de Kekulé-structuur juist vier structuur-isomere vormen toeliet; hij werd dien weg *opgedrongen* door de tetraëdervoorstelling van van 't Hoff.

Ziehier het dwaalspoor, waarop die tetraëdervoorstelling van Baeyer had gebracht.

De misleiding werd volkomen, doordat de Kekulé- formules niet aan de mogelijkheid van anhydride- vorming bij de vier tetrahydrozuren hoefden te doen twijfelen.

Hoe sterk de suggestieve kracht dezer stijve te- traëdervoorstelling is, blijkt wel daaruit, dat v. Baeyer aan zijne opvatting omtrent deze vier zuren vast- hield, ondanks het feit, dat het voorbeeld van een anhydride-vormende *trans*- ver- binding in zijn handen was.

Dit ongehoorde feit ervoer hij bij zijn experi- menten met het *hexahydrophthaalzuur*. Want waar v. Baeyer 2 isomere modificaties van dit zuur vindt, ziet hij natuurlijk in, dat deze niet anders *kunnen* zijn, dan de 2 geometrisch isomere vormen van één zuur, dus *cis*- en *trans*-vorm.

Wij zijn thans gekomen tot het volgende merk- waardige feit:

4. Zoowel *cis*- als *trans*-hexahydrophthaalzuur geven een anhydride (vergelijk 3e voorwaarde).

En zoowaar zag v. Baeyer ten derden male het anhydride der fumaroïde vorm over- gaan in het anhydride der malenoïde vorm (vergelijk 4e voorwaarde).

Men kan de beteekenis van dit feit: een *anhy- dride* vormende *trans* ver- binding, niet licht over- schatten.

In de eerste plaats levert het hexahydrophthaalzuur dus de voorbeelden, waardoor ook aan de 3e en 4e voorwaarde wordt voldaan (de „omkeering” in aan- merking genomen).

Men zal verder inzien, dat genoemd feit in strijd is met de tetraëdervoorstel- ling van van 't Hoff.

Wislicenus was deze meening reeds toegedaan ⁴⁰⁾, doch von Baeyer laat die voorstelling nog recht wedervaren en tracht nog recht te praten wat krom is. Zijn pleidooi is te lang om weer te geven; men zij verwezen naar de oorspronkelijke verhan- deling ⁴¹⁾. De moeilijkheid zit natuurlijk daarin, dat,

⁴⁰⁾ Ann. 258, 177.

⁴¹⁾ l. c., blz. 177 e. v.

terwijl men de cis- en transfiguren (in navolging van van 't Hoff) steeds vergeleek resp. met maleïnezuur en met fumaarzuur, deze laatste stof geen anhydride vormt *).

Von Baeyer zegt hieromtrent nu ongeveer het volgende:

Fumaarzuur zelf vormt geen anhydride, omdat de valenties, waaraan de 2 carboxylgroepen zitten, een hoek van 180° maken, terwijl die hoek bij het trans-hexahydrophthaalzuur *nur wenig mehr als 109° beträgt.* ⁴²⁾

Deze opmerking doet vreemd aan uit den mond van een streng wetenschappelijk man als v. Baeyer.

Waarom zegt hij niet precies *hoeveel graden* de hoek is, nl. 120° ? Hij stelt zich dan verder voor, dat door tegengestelde draaiing der betreffende tetraëders de 2 carboxylgroepen „in corresponderender Stellung” komen en de anhydridevorming aldus mogelijk wordt.

Een eenvoudige stereometrische overweging leert ons evenwel, dat „die hoek” nooit kleiner dan 109° kan worden en de afstand der carboxylen nooit kleiner dan 1.73a (als a = lengte ribbe tetraëder).

Indien deze maten voldoende klein zijn om anhydridevorming mogelijk te maken, dan is het niet in te zien waarom geen anhydride optreedt indien die hoek eveneens 109° is en de afstand niet 1.73a, maar *precies a*. M. a. w.: α -trimethyleen-dicarbonzuur (cis-trans cyclopropan -1.1- dicarbonzuur) moest een anhydride geven. Ik heb hier vroeger al op gewezen ⁴³⁾.

Dérx en Hermans voeren hiertegen aan, dat het zuur dit niet doet, omdat het bij verhitting CO_2 afsplitst ⁴⁴⁾. Doch ik zou in het midden willen brengen, indien van een stof, op grond der tetraëdervoorstelling, verwacht mag worden, dat ze een anhydride geeft, maar ze doet dit niet, omdat ze CO_2 afsplitst, dat men dan van die tetraëdervoorstelling mag verwachten, dat ze ons verklaart *waarom CO_2 -afsplitsing plaats heeft*. Dit doet de tetraëdervoorstelling echter in het minst niet. Bovendien moet de stof vrij hoog verhit worden, alvorens ze CO_2 loslaat en het moet ons meer verwonderen, dat ze aanvankelijk geen anhydride vormt, dan dat ze bij voortgezette verhitting gaat ontleden.

Von Baeyer trekt uit de draaiing der tetraëders de logische gevolgtrekking, dat dan in den ring van het fumaroïde anhydride een grootere „spanning” moet heerschen, hetwelk daarom „ein Tendenz zur „Umlagerung in das malenoïde Anhydrid erklärlich macht. Dies ist nun auch wiederum der Fall, das „fumaroïde Anhydrid geht beim Erhitzen in das „malenoïde über” (blz. 178).

Men ziet het, de tetraëdervoorstelling is gered, maar hoe! Vertalen wij nu dat verschijnsel (het overgaan van het fumaroïde anhydride in het male-

noïde) uit de tetraëdertaal in de taal der synchrone rotaties, dan krijgen wij (na de „omkeering”) het cis-anhydride gaat over in het trans-anhydride, en daar nu bij het eerste de groepen $\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}$ een veelhoek vormen, staande ongeveer loodrecht op het vlak van den ring en bij het laatste een veelhoek, *nagenoeg liggende in het vlak van den ring*, zoo komt bovengenoemde overgang dus neer op een neerslaan van den veelhoek in het vlak der C-atomen, waardoor de figuur met de hoogste symmetrie ontstaat. Dit beeld is minder verwrongen, dan hetgeen men door de tetraëdervoorstelling (zonder „omkeering”) verkrijgt. Het is evenzêr van toepassing op de beide fumaroïde tetrahydrophthaalzuuren.

Dat v. Baeyer „fumaroid” hexahydrophthaalzuur verkreeg uit dihydro- of tetrahydrophthaalzuur, spreekt vanzelf; wij hebben beide stoffen leeren kennen als cis-roterende verbindingen. Dat het toch een anhydride geeft kan, evenals bij de andere hydrozuren, verklaard worden uit den geringeren afstand der carboxylen, in vergelijking met isophthaalzuur (in driehoekstructuur). Gemakkelijk gaat dit overigens ook weer niet, want op blz. 215 lezen wij: „Bei „raschem Erhitzen destilliert die Säure unverändert „über ...”

Hoe het anhydride verkregen wordt, vinden we op blz. 216 beschreven, nl. door inwerking van acetylchloride, bij matige verwarming, op het droge poeder van het zuur.

Daar nu dus gebleken is, dat aan alle vier hiervoor geformuleerde voorwaarden is voldaan, meen ik te mogen concluderen, dat mijn opvatting omtrent v. Baeyer's vier tetrahydrozuren juist is, en dat mijne geheele interpretatie van zijn theorie der hydrophthaalzuuren aan waarschijnlijkheid wint. Nog verdient vermelding, dat v. Baeyer dan nog berekeneert, dat ook bij pentamethyleen nog de trans-1.2-verbinding een anhydride kan geven, doch dat dit bij verdere afname van het aantal C-atomen in den ring steeds moeilijker wordt, daar de hoek tusschen de naburige transvalenties steeds grooter wordt. Bij trimethyleen is het, volgens v. Baeyer, dus zeker de cis-verbinding, bij tetramethyleen acht hij de mogelijkheid van een trans-anhydride nog onzeker.

Naar mijne inzichten is het echter de toename van den afstand tusschen de naburige cis-valenties, bij afname van het aantal C-atomen in den ring, welke de vorming van het cis-anhydride steeds moeilijker maakt. Mijn conclusie is dus, dat het cyclo-propan 1.2—dicarbonzuur *juist alleen een trans-anhydride geeft*.

Zonder mij thans in een diepgaande bespreking van de theorie der hydro-terephthaalzuuren te begeven, wil ik te dezer plaatse toch nog eenige opmerkingen maken over het 1.4- en het 1.3-cyclohexaan-dicarbonzuur.

Van het 1.4-zuur bestaan ook twee geometrisch isomere modificaties; deze geven *geen van beide* een anhydride. Dit is, wat de cis-verbinding betreft, opvallend, omdat zich hier zoo'n bij uitstek geschikte gelegenheid biedt voor een „para”-binding om zich eens op ondubbelzinnige wijze te manifesteren in den vorm van een anhydride. Dat zij uitblijft kan niet anders dan het geloof in „para”-bindingen bij benzol (volgens Kekulé) ernstig schokken.

*) Noot: Het staat m. i. integendeel vast, dat fumaarzuur wel een anhydride geeft. Met P_2O_5 op 160° verhit gaat het n. l. volledig in maleïnezuur-anhydride over (volgens Tanatar). Zooals ik reeds vroeger aanvoerde, zie ik hierin een overgang van fumaarzuuranhydride in maleïnezuuranhydride, op de daarbij aangevoerde gronden, een overgang, welke geheel te vergelijken is met den anhydriden-overgang der beide hexamethyleen -1.2-dicarbonzuren, doch alleen veel sneller verloopt.

⁴²⁾ I. c., blz. 178 (ik cursiveer).

⁴³⁾ Chem. Weekblad 19, 597 (1922), 1e kolom, regel 17; ook Chem. Weekblad 20, 82 (1923), 6e alinea.

⁴⁴⁾ Chem. Weekblad 20, 147 (1923).

Den te grooten afstand van de plaatsen 1 en 4 kan men (als aanhanger der Kekuléformule) bezwaarlijk als tegenargument laten gelden, want die afstand heeft bij de andere benzolderivaten (bijv. bij paraverwisselingen of para-afsplittingsen niet het minste gewicht in de schaal gelegd. Men mag echter op grond van de theorie der synchrone rotaties hier *juist geen* trans-anhydride verwachten, omdat de beide carboxylgroepen in 1 en 4 *in twee evenwijdige vlakken roteeren* en elkaar dus niet dicht naderen dan ze in den cis-stand doen, alwaar de afstand (volgens mijne inzichten) *veel te groot* is om eenige wisselwerking te mogen doen verwachten.

Van het 1.3-cyclohexaan-dicarbonzuur geeft één der twee geometrische modificaties een anhydride. Volgens de nog algemeen geldende begrippen is dit *dus* de cis-verbinding.

Volgens driehoekformules en synchrone rotaties is het echter de transmodificatie, die het anhydride geeft en hierin heeft men de carboxylen dan in den zelfden stand te denken als in orthophtaalzuur in driehoekstructuur. Het experimenteele bewijs kan hier geleverd worden op geheel analoge wijze als bij het cyclopropan-1.2-dicarbonzuur is aangegeven.

Was het bovendien de cis-verbinding, die het anhydride gaf bij een afstand van 1.73 Å der hoekpunten en een hoek van 60° tusschen de cis-valenties der carboxylen, dan mocht men wel even gemakkelijk een cis-anhydride verwachten bij cyclo-tetramethyleen-1.3-dicarbonzuur, waar de hoek, wel is waar 70° 30' is, doch de afstand der hoekpunten *kleiner* dan in het vorige geval.

Daar nu de tetramethyleenverbinding *geen* anhydride geeft, is dit een *bewijs tegen het bij voorkeur optreden van cis-anhydriden in het algemeen* ⁴⁵⁾.

Het cyclo-tetramethyleen-1.3-dicarbonzuur vormt dus een indirect bewijs vóór de theorie der synchrone rotaties.

Men mag, op grond mijner geheel afwijkende denkbeelden, volgens welke dus de isomerie tusschen phtaalzuur en isophtaalzuur (zoo goed als tusschen alle ortho- en meta-disubstituten) geen andere is dan wat men als cis-trans-isomerie pleegt aan te duiden, verwachten, dat dus de genoemde dicarbonzuren van benzol de chemische en physische eigenschappen vertoonen, welke ook de andere z.g. malenoïde en fumaroïde vormen kenmerken.

De eersten lossen gemakkelijker in water op, smelten bij lager temperatuur en vormen gemakkelijker een anhydride *).

Neemt men de „omkeering”, die mijne theorie verlangt, in aanmerking, dan moet dus tusschen de trans-verbinding (phtaalzuur) en de cis-verbinding (isophtaalzuur) een dergelijk onderscheid zijn aan te wijzen.

⁴⁵⁾ Er is van het cyclobutaan-1.3-dicarbonzuur maar één modificatie bekend. Dat dit de cis-verbinding is, ondanks het feit, dat dit zuur geen anhydride geeft, blijkt daaruit, dat het met aether en behandelen met acetylchloride het gemengde anhydride $C_4H_6(CO_2 \cdot C_2H_5O)_2$ geeft. (Verg. Ber. 23, Ref. 432).

*) Noof. Derx en Hermans hebben nagespoord, dat symmetrisch trimethyleen-tricarbonzuur (sm.p. 150°) *waarschijnlijk* toch een anhydride geeft. (Zie Chem. Weekblad 20, 146). Evenwel schijnt dat toch niet gemakkelijk te gaan. Zij zullen, na het voorgaande, ingezien hebben, dat mijne theorie niet steunt op het *absoluut ontbreken* van een anhydride bij cyclomethyleenverbindingen, wanneer de carboxylen in naburige hoekpunten in cis-stelling roteeren, doch op het groote onderscheid tusschen gemakkelijk en zeer moeilijk.

Dit is nu inderdaad het geval.

Ter verduidelijking zijn de resp. eigenschappen in het volgend staatje vermeld:

	<i>Phtaalzuur.</i> (trans = malenoïd)	<i>Isophtaalzuur.</i> (cis = fumaroïd) ¹
Oplosbaarheid . .	1 dl. in 18 dln. H ₂ O (99°)	1 dl. in 460 dln. kokend H ₂ O
Smeltpunt	ca. 195°	boven 300°
Anhydridevorming .	vanaf 140°	geen.

Ik ben thans aan het slot mijner beschouwingen gekomen. Als ik de conclusies daarvan samenvat, dan luiden zij:

„Zowel de benzoltheorie van Kekulé als de tetraëdervoorstelling van van 't Hoff is onhoudbaar”.

Daar ik verwacht dat het voor de tetraëdervoorstelling bewezen kan worden, hoeven we ons niet neer te leggen bij „argumenten”.

Men zal op mij den bewijslast willen leggen voor dergelijke revolutionaire denkbeelden. Maar ik vraag omgekeerd: „Is hier geen verzuim gepleegd; mag men zich tevreden stellen met *onderstellingen*, waar *bewijs* mogelijk is?”

Zoo niet, dan dient dit verzuim zoo spoedig mogelijk te worden hersteld en dient het experiment alsnog te beslissen!

Ik behoef hier nauwelijks te verklaren, dat m.i. de uitslag van dat experiment van onberekenbaren invloed op onze begrippen in de organische scheikunde zal kunnen zijn.

Worth-Rheden, April 1923.

's-Gravenhage, December 1923.

545.27 : 541.182

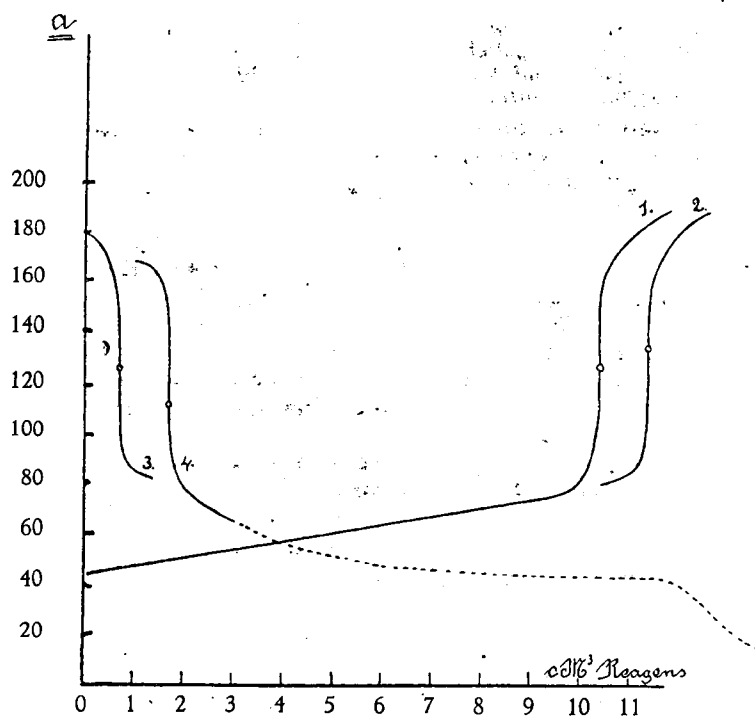
DE CHLOORBEPALING VOLGENSVOLHARD BIJ AANWEZIGHEID VAN KOLLOÏDEN

door

I. M. KOLTHOFF en O. TOMIČEK.

Door een misverstand is in de vorige aflevering (blz. 107) het cliché zonder de er bij behorende cijfers en zonder de onderschriften afgedrukt.

Daarom wordt hiernaast de figuur nog eens gereproduceerd.



- 1: NaCl met AgNO_3 .
 2: NaCl + zetmeel-oplossing met AgNO_3 .
 3: NaCl + AgNO_3 met NH_4CNS .
 4: NaCl + AgNO_3 + zetmeel-oplossing met NH_4CNS .

BOEKAANKONDIGINGEN.

553.48(022)

Rumbold, Nickel Ores; London, John Murray, 1923, 8°, 81 pgs. sh. 5/.

Ook dit deeltje der bekende roode serie van het Imperial Institute over de mineral resources heeft waarde voor iedereen, die belang stelt in de voornaamste metalen. Naast een kort overzicht over de metallurgie, de eigenschappen en het gebruik van het metaal en van zijne legeringen, wordt een uitvoerig overzicht gegeven over de diverse ertsen en de voornaamste vindplaatsen. De statistieken zijn dikwijls volledig bij. Een bibliografie besluit het boekje. Een kleine wereldkaart geeft alle bekende vindplaatsen van nikkelerts aan, zonder echter de belangrijkheid er van nader aan te duiden.

J. F. van Oss.

* * *

66(085)(73)

Chemical Engineering Catalog, Eighth Annual; 1923, ed. New-York \$ 3.50, 4° 1050 pg.

Voor iedereen, die te maken heeft met chemische fabrieken, van welken aard ook en laboratoria voor chemisch werk, is deze catalogus van belang. 225 pgs. van dit kloeke deel bevatten indices van adverteerende firma's en van de artikelen, die zij voeren, terwijl de rest in beslag genomen wordt door de goed geïllustreerde beschrijvingen der diverse apparaten, die deze firma's aan te bieden hebben. Vrijwel alle groote firma's, die iets hebben aan te bieden voor de chemische industrie, hebben een of meer pagina's in dit boek ter beschikking en geven meermalen leerrijke afbeeldingen of beschrijvingen.

Wegens de informaties die het geeft en de suggestieve kracht van vele details er van, kan zeker gezegd worden, dat dit boek voor elken gebruiker den prijs zal kunnen opbrengen.

J. F. van Oss.

* * *

547(021)

An Introduction to the Study of the Compounds of Carbon, (Organic Chemistry), by Ira Remsen, Revised and Enlarged with the Collaboration of the Author, by W. R. Orndorff, Ph. D., Professor of Organic Chemistry, Cornell University; London, Macmillan & Co., Ltd., jaartal en prijs niet aangegeven, 543 blz.

Reeds sedert 1886 wordt het bekende leerboek van Remsen in Duitsche bewerking (Chemie der Kohlenstoffverbindungen) hier te lande gebruikt en heeft zich, daar het beknoptheid aan groote duidelijkheid paarde, in den loop der jaren vele vrienden verworven. Ook deze, door prof. Orndorff geheel omgewerkte en gemoderniseerde, uitgave heeft nog voor een groot deel de mérites van het oorspronkelijke werk behouden. De beschrijving van laboratoriumproeven is geheel weggelaten, wat, gezien het bestaan van zeer goede practicumhandleidingen, niet betreurd behoeft te worden. De hier en daar tusschen den tekst geplaatste „notes for student” zijn behouden gebleven; voor zelfstudie zijn deze van veel nut, al zijn de vragen wel eens aan den naieven kant.

Voor vrijwel alle fysisch-chemische en zelfs voor sommige zuiver organische kwesties is naar speciale werken verwezen; een methode, die het boek niet ten goede is gekomen. De inleiding is hierdoor te beknopt en zonder een enkele figuur; refractie en verbrandingswarmte van organische verbindingen blijven geheel onbesproken, terwijl b.v. voor de spanningstheorie van Baeyer naar het werk „Stereochemistry” wordt verwezen, als ware het een hier overbodige uitweiding.

De indeeling in hoofdstukken kan niet zeer geslaagd worden genoemd. Voor de aliphatische verbindingen is ze volgens een bepaald principe consequent doorgevoerd; bij de aromatische daarentegen worden benzol-, furaan-, pyridine- en terpeenderivaten in één hoofdstuk vereenigd, dat dan ook 160 blz. beslaat, ongeveer 10 maal den gemiddelden omvang der andere hoofdstukken.

Verder nog eenige opmerkingen van ondergeschikten aard. De aliphatische stikstofverbindingen konden wat uitgebreider behandeld zijn: meer aminebereidingsmethoden, onderscheid tusschen de diverse nitroverbindingen, optisch actieve N-verbindingen; hetzelfde geldt voor andere soortgelijke verbindingen, als sulfoniumverb. e.d. Op pag. 81—82 wordt een analogie tusschen mierenzuur en zwaveligzuur opgesteld, die tot zeer eigenaardige consequenties kan leiden. Het constitutiebewijs voor mesityleen uit zijn vormingswijze (via methylacetyleen), dat op pag. 324 wordt gegeven, is werkelijk een „ingenious speculation”, maar ook niet veel meer. En ten slotte geeft het boek als tusschenreactie bij de Skraupsche chinolinesynthese (pag. 510) niet de logische vorming van een Schiff'sche base, maar laat een product optreden, waarvan zoowel de vorming, als de ringsluiting door oxydatie buitengewoon onwaarschijnlijk zijn.

De verzorging van het uiterlijk van het boek is uitmuntend; drukfouten ontbreken geheel.

Zooals reeds in den aanvang gezegd werd, kan onze conclusie over dit werk gunstig worden genoemd. Liefst met een goed dictaat of ander leerboek ter vergelijking kan het ook door Nederlandsche studeerenden zeer goed worden gebruikt.

S. L. Langedijk.

* * *

547(076)

Synthetic Inorganic Chemistry. A Course of Laboratory and Classroom Study for First Year College Students, by Arthur A. Blanchard, Ph. D. and Joseph W. Phelan, S. B. Entirely Rewritten and Greatly Enlarged. Third Edition. 1922: New York. John Wiley and Sons. London: Chapman and Hall Ltd. 11 Henrietta Street, Covent Garden. W. C. 2; Price 15/- net. 321 pag.

De schrijvers, beide als associate-professor verbonden

aan het Massachusetts Institute of Technology, hebben deze handleiding bestemd voor de eerste-jaars leerlingen dezer inrichting. Men vindt er in de voorschriften voor een 66-tal eenvoudige anorganische preparaten; bovendien zijn bij elke verbinding eenige kwalitatieve proeven opgenomen, waarvan de bedoeling is de eigenschappen van het preparaat te leeren kennen of zijn zuiverheid te controleren. Daar bovendien telkens een reeks vragen beantwoord moet worden, wordt de leerling voortdurend gedwongen zich goed rekenschap te geven van het waargenomen verschijnsel en het resultaat in woorden en vergelijkingen uit te drukken. De bewerking is overal duidelijk en zorgvuldig, zoodat het boek zeker tot de zeer goede handleidingen behoort, welke voor dergelijk eenvoudig practicumwerk bestaan.

F. Goudriaan.

* *

621.3(075)

Leerboek der Electrotechniek door Ir. R. Drucker en Ir. J. R. G. Isbrücker. Deel V. De toepassingen der sterkstroomtechniek door Ir. J. R. G. Isbrücker. 158 pag. + 19 platen. Rotterdam, Nygh en van Ditmar's Uitgevers-Maatschappij, 1922. Ing. f 5.50; geb. f 6.50.

De eerste vier deelen van dit werk zijn reeds vroeger aangekondigd. In dit vijfde deel vindt men achtereenvolgens behandeld: de accumulatoren, de elektrische leidingen, schakelapparaten, beveiliging van sterkstroominstallaties, elektrische centraalstations, elektrische verlichting, elektrische hefwerktuigen, aandrijving van machines, elektrische tractie, electrochemie.

F. Goudriaan.

* *

77.6 + 77.7(022)

Husnik, Die Zinkhochätzung, 4. vermehrte Auflage, neu bearbeitet von Reg. Rat. prof. Aug. Albert, Band 130 der chemisch-technische Bibliothek; Wien und Leipzig, A. Hartleben's Verlag, 1923, 224 blz.

Husnik, Das Gesamtgebiet des Lichtdruckes und die Emailphotographie, 5. Auflage, vollständig umgearbeitet und ergänzt von Reg. Rat. prof. Aug. Albert; Band 22 der chemisch-technische Bibliothek; Wien und Leipzig, A. Hartleben's Verlag, 1922, 247 blz.

Van deze in het bijzonder den chemigraaf bekende werkjes zijn nieuwe drukken verschenen, bewerkt door prof. Albert, die als deskundige practicus beide werkjes op de hoogte van hun tijd bracht. Daar het aantal procédés op elk graphisch gebied zoo buitengewoon groot en daardoor moeilijk te overzien is (men raadplege Albert's Führer durch die Reproduktionstechnik), acht ik het een voordeel, dat de bewerker van den nieuwen druk op deskundig critische wijze verouderde procédés zooveel mogelijk heeft geëlimineerd of slechts terloops heeft genoemd; hierdoor zijn de werkjes frisch gebleven en den lezer is het opnemen van veel ballast bespaard.

Terecht zegt de schrijver in de korte inleiding van het eerst genoemde werkje, dat gezien de groote concurrentie, welke de vlakdruk en de diepdruk den hoogdruk aandoen, de chemigraaf al zijn krachten zal moeten inspannen om te maken, dat hij niet wordt verdrongen in menig graphisch bedrijf. M.i. heeft de schrijver met de bewerking van deze nieuwe uitgave er zeker flink toe medegewerkt hem in zijn strijd te steunen door niet alleen vooral op de meest economische procédés den nadruk te leggen, maar ook door zich bij de bespreking zelfs te begeven buiten het gebied door den titel aangegeven; hij laschte n.l. ook in de bespreking van enkele procédés die als „overgangsprocédés” tot vlak- en diepdruk den chemigraaf van voordeel kunnen zijn.

Wat betreft het in de tweede plaats genoemde deeltje, dat ook in de bovenbedoelde praktische omwerking deelt,

wijs ik speciaal op de uitstekende behandeling van de uitvoering der negatiefretouche; het practisch talent van den schrijver komt vooral uit bij de behandeling daarvan voor kleurenlichtdruk.

Ik durf in een zuiver chemisch tijdschrift niet uitvoeriger stilstaan bij deze werkjes, welke in een graphisch weekblad ongetwijfeld met waardeering zullen worden genoemd.

W. P. Smit.

* *

691.75(022)

The Causes and Prevention of Corrosion by Alan A. Pollitt, M.Sc. (Tech.), Associate of the Manchester College of Technology, Member of the Institute of Metals, London, Ernest Benn Ltd., 8 Bouverie Street, E. C. 4, 1923. 230 + X pgs.; 46 fig.; prijs f 17.50.

Er is geen fabriek of industrieel bedrijf of men heeft er te strijden tegen het verroesten of wegvreten van de metalen materialen. De corrosie, welke hierbij de hoofdrol speelt, is geheel schuldig aan het jaarlijksch verloren gaan van duizenden tonnen ijzer, staal en andere materialen. Er zijn ook in de literatuur weinig onderwerpen, waar zooveel over gepubliceerd is, als wel over de corrosie waargenomen in het fabrieksbedrijf bij voorwarmers, ketels, oververhitters, turbines, enz. en het is meestal de incompetentie van den waarnemer-schrijver, dat oorzaken en symptomen onjuist of duidelijk worden weergegeven en zoo een foutief beeld wordt verspreid van wat eigenlijk als het begin en het essentieele van elk corrosieproces moet worden aangezien. Alleen toch door van een zuiver wetenschappelijk standpunt uit te gaan, is elk corrosiegeval nader te bestudeeren en op te lossen en zijn zoodoende de storingen in het bedrijf, welke hiervan het gevolg waren, te herstellen.

Het is de verdienste van Pollitt in zijn boek deze zuiver wetenschappelijke methode gevolgd te hebben, waardoor de talloze corrosie-verschijnselen in de techniek worden terug gebracht tot enkele hoofdoorzaken. Hiertoe behandelt hij in 43 bldz. alle theoriën betreffende de corrosie, waarna 88 bldz. volgen over de oorzaken van de corrosie. In het 3de deel van dit boek wordt beschreven het voorkomen van de corrosie in de techniek.

Al hoewel wij het in vele opzichten eens zijn met den geachten schrijver wat betreft de corrosie-theoriën, zouden wij toch gaarne voorbehoud willen maken met hetgeen vermeld staat op pg. 27, waar in een 4tal chemische vergelijkingen wordt medegedeeld, dat in tegenwoordigheid van water, koolzuur op ijzer inwerkt onder de vorming van ferrihydroxyde, formaldehyde en mierenzuur, enz., zoodat hierdoor zou worden bewezen dat bij een overmaat koolzuur, vrije of atmosferische zuurstof niet essentieel is om corrosie te veroorzaken. Iets analoogs komt voor op pgs. 101 en 102, alwaar ons wederom wordt medegedeeld, dat een sodaoplossing in een stoomketel ontleed wordt tot acetaldehyde, natriumacetaat en vrije zuurstof. Het is mogelijk, maar logischer lijkt ons toch aan te nemen, de ontleding van soda in den ketel tot natronloog en koolzuur.

In het 3de deel worden methoden aangegeven, door talrijke platen verduidelijkt, om ketelvoedingwater te ontharden, te ontoliën en te ontgassen. Ook de elektrische methoden om ketelwanden, enz. vrij van ketelsteen en corrosie te houden worden overzichtelijk behandeld.

Het is jammer, dat Pollitt bij het samenstellen van dit boek hoofdzakelijk alleen bestudeerd heeft de Engelsche en Amerikaansche literatuur op dit gebied, terwijl onderzoekers als Heyn en Bauer ternauwernood genoemd worden en den Franschman Paris zelfs geheel vergeten is gememoreerd te worden. Niettegenstaande dit alles, kunnen wij het werk van Pollitt aanbevelen aan een ieder, die een ernstige studie wil maken van het zoo interessante vraagstuk der corrosie.

Cl. G. Driessen.

CHEMISCHE KRINGEN.

Delftsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 11 Maart om 8 uur des avonds in Hotel „Central“, Wijnhaven, Delft. Spreker: Prof. Dr. H. R. Kruyt. Onderwerp: Het kolloïde kiezelzuur.

* * *

Leidsche Chemische Kring. In de vergadering van 26 Februari j.l. trad als spreker op Ir. Cl. G. Driessen, met het onderwerp: „Corrosieverschijnselen bij ketels en turbines“.

Spr. begon met een overzicht te geven van de wijze, waarop in de elektrische centrale te Leiden het ruwe water volgens het kalk-soda proces wordt onthard en in de toekomst van de opgeloste zuurstof door middel van ijzerkrullen zal worden bevrijd; verder aan welke eischen water moet voldoen, wat betreft waterstofionenconcentratie en zuurstofgehalte, om gebruikt te worden als ketelvoedingwater, hetwelk niet corrosief werkt op ketelwanden, enz.

Hierop volgde een uitvoerige bespreking van de oorzaken van het corrodeeren van turbineschoepen en werd nagegaan de invloed van de volgende factoren: De aanwezigheid van zuurstof, koolzuur en electrolyten, de verhooging van temperatuur en de soort van het metaal.

Aan de hand van staafjes van vloeijzer, gietijzer, staal, „stainless“ steel en monelmetaal geplaatst in gecondenseerden stoom, waaraan eenige druppels phenolphthaleïneopl. en roodbloedloogzoutopl. waren toegevoegd, benevens een hoeveelheid agar om het verschijnsel beter te demonstreeren, werd aangetoond, het optreden van lokaalelementen, door het niet volkomen homogeen zijn der gebruikte metalen, welke galvanische werking als regel in de techniek de aanleidende oorzaak is van elke corrosie.

Op de plaatsen, waar de metalen staafjes oplossingselectrode waren en dus corrosie optrad, werden Fe^{++} ionen uitgezonden, welke met het roodbloedloogzout Turnbull's blauw vormden en waardoor een blauwe kleur in de vloeistof werd waargenomen. Daarentegen trad overal, waar het metaal afleidingsselectrode was, door de aanwezigheid van OH^{-} ionen en phenolphthaleïne, een roode kleur op. Dezelfde proefjes werden ook vertoond met ketelvoedingwater en het bleek, dat dezelfde metalen in gecondenseerden stoom veel sterkere kleursverschijnselen vertoonden dan in dit ketelvoedingwater, zoodat de concentratie van de, in dit water opgeloste, electrolyten klaarblijkelijk een waarde moet gehad hebben, gelegen dicht bij de drempelwaarde volgens Heyn en Bauer. Ten slotte besprak spr. op welke wijze de chemische en physische controle op de productie van reinwater, condensaat, ketelvoedingwater en stoom geschiedt en demonstreerde de hiervoor in gebruik zijnde apparatuur.

Een langdurige discussie had plaats na deze voordracht.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraal examen pharmacie de dames P. E. Heederik en W. Westerbaan.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde F. Meij. M. A. Veenhoven.

INGEKOMEN VERHANDELINGEN.

Voor het Chem. Weekblad:

R. M. Barnette, F. C. Gerretsen, D. J. Hissink en Jac. van der Spek, De colorimetrische bepaling van den zuurgraad van den grond.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

C. von Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis; Schimmel, Miltitz, 1923, 814 blz.

Th. Sabalitschka, Heil-, Genuss-, Gewürz- und Farbstoffe aus den Tropen und ihre Veredelung; de Gruyter, Berlin, 1923, 133 blz.

A. Bernhard-Smith: Poisonous Plants of All Countries, Second Edition; Baillière, Tindal and Cox, London, 1923, 112 blz.

Ch. Manguin, La structure des cristaux déterminée au moyen des rayons X; Les presses universitaires de France, Paris, 1924, 281 blz.

J. S. Gander, Oil Fuel Burning at Sea and on Land; Glasgow, Munro, 356 blz.

Ch. Lienard-Fievet, Manuel de blanchiment-teinture; chimie tinctoriale; Paris, Baillière, 1924, 383 blz.

G. André, Chimie agricole; chimie végétale, I, II; Baillière, Paris, 1924, 442 en 460 blz.

J. Billeter, Chloralkali-Elektrolyse; Steinkopff, Dresden, 1924, 80 blz.

W. Peyer, Leitfaden zur Untersuchung der wichtigsten künstlichen Dünger; Schaper, Hannover, 1923, 34 blz.

F. Wirth, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse; Stilke, Berlin, 1923, 111 blz.

ONTVANGEN BROCHURES, ENZ.

(gratis beschikbaar voor belangstellenden).

Archief v. d. Suikerindustrie 1923, Nos. 7, 8, 9 en 10; Borgstrom, Determination of formaldehyde in presence of substances found in formalin; Karcher, A method for the measurement of sound intensity; United States Government specification for dry cells; Dunmore, Directive radio transmission on a wave length of 10 meters; Curtis, A method for the accurate measurement of short-time intervals; Grover, Formulas and tables for the calculation of the inductance of coils of polygonal form; Dellenger, Methods of measurement of properties of electrical insulating materials; Larson, Loading test of a hollow tile and reinforced concrete floor; Crocker, Application of the octet theory to single-ring aromatic compounds; Haslum, The water-gas reactions.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Zie ook de correspondentierubriek van Chemie en Industrie“.

* * *

W. te 's-G. Het adres van het Lister Institute is: Chelsea Gardens, London S. W. 1.

* * *

Chemisch Jaarboekje. Aanvullingen en verbeteringen van deel I worden gaarne spoedig verwacht. Van dat deeltje verschijnt n.l. 1 Juli a.s. een nieuwe druk. Daarin kunnen de correcties, aan te brengen in deelen II en III, ook worden vermeld.

* * *

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

No. du 15 janvier 1924: N. Bouman, The electrochemical behaviour of chromium, J. A. M. van Liempt, Die Ausflockung der Wolframsäure. H. G. Bungenberg de Jong, Contributions to the theory of vegetable tanning II: Dehydration of the gelatin sol by tannic acid, crystalline tannins and simpler phenols. A. Kiss, Studien über Katalyse bei homogenen Gasreaktionen, II: Katalyse der Nitrosylchloridbildung durch Nitrogenoxyd, W. P. Jorissen and J. Velisek, On the influence of some non-inflammable vapours of organic liquids on the limits of inflammability of methane air mixtures. H. J. Waterman and H. J. W. Reus, The cracking process of Burton. L. Seekles, Orthophthalaldehyde II. G. H. Leopold und W. J. de Mooy, Die Bestimmung von Butterfett und von Kokosfett in Fettgemischen.

No. du 15 février 1924: J. E. Verschaffelt, La polarisation des électrodes, III. J. Gillis, Le système: maltose-eau, I. I. M. Kolthoff, Die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionen-konzentration nach der Keilmethode und die Dissoziationskonstante verschiedener Indikatoren. E. H. Buchner et D. Kleyn, Recherches sur le système cyclohexane-aniline. A. J. J. Vandervelde, Contributions à l'étude des protéines halogénées, I: La bromo-ovalbumine. G. Berger, Konstitutive Einflüsse bei der säurekatalytischen Esterverseifung. J. Heslinga, L'action de l'ammoniaque sur les composés halogénés organiques à haute température. J. Heslinga, Nouvelles méthodes de dosage du chlore, du brome et de l'iode dans les composés organiques, II: Méthode par oxydation.

No. du 15 mars 1924: H. G. Bungenberg de Jong, The electroviscous effect in solutions of soluble starch. N. Schoorl, Viscosimetrische und refraktometrische Untersuchung des Ausflockungsvorganges eines lyophilen Kolloids. I. M. Kolthoff, Die zweite Dissoziationskonstante der Schwefelsäure. I. M. Kolthoff, Die Stärke der Säurefunktion der Schwefelsäure. A. Kiss und L. Demény, Beiträge zur Kenntnis der trimolekularen Gasreaktionen, I. Ueber den Mechanismus der Essigsäurebildung aus

Aldehyd und Sauerstoff. H. I. Waterman and F. Kortlandt, The treatment of Mexican asphalt and paraffin wax by heating under pressure with sodium formate and with carbon monoxide and water respectively. H. I. Waterman and F. Kortlandt, Transformation caused by heating a mixture of brown coal and paraffin wax in the presence of hydrogen or carbon monoxide, in closed vessels. H. J. Backer et J. H. de Boer, L'acide α -sulfobutirique et ses composants stéréoisomères. E. de Barry Barnett and J. Wilfred Cook, Note on the mechanism of substitution reactions in the aromatic nucleus. J. Böeseken et H. Gelissen, L'acide trichloracrylique et quelques uns de ses dérivés, III: Le peroxyde de l'acide trichloracrylique.

Le no. du 15 avril 1924 contiendra e. a.: E. J. A. H. Verzijl et I. M. Kolthoff, L'utilité du procédé de titrage potentiométrique du zinc au moyen de ferrocyanure. I. M. Kolthoff et E. J. A. H. Verzijl, Le titrage du zinc au moyen de différents ferrocyanures métalliques. I. M. Kolthoff et E. J. A. H. Verzijl, Un sel double de ferricyanure de caesium et de zinc. H. Gelissen und J. D. van Roon, Über Furfuroylperoxyd. A. W. K. de Jong, Les acides biscoumariques. L. Seekles, Ortho-phthalaldehydic acid. H. I. Waterman and P. Kuiper, The antiseptic action of benzoic acid, salicylic acid, cumamic acid and their salts. A. W. van der Haar, Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper, X: Über das Urson, A. J. J. Vandevelde, Contributions à l'étude des protéines halogénées, II: La bromopeptone. I. M. Kolthoff und O. Tomicek, Die potentiometrische Bestimmung von Vanadium, Chrom und Eisen nebeneinander und die Anwendung derselben in der Stahlanalyse.

Le prix de l'abonnement, port compris, est de 16.50 florins pour l'étranger. Dans les pays de dépréciation monétaire les bibliothèques des universités peuvent, sur demande, se procurer le Recueil à un prix plus bas. Demandes d'abonnements, s'adresser au secrétaire de la Société chimique néerlandaise M. B. Wigersma, 33 Eindhovenstraat, Haarlem (Hollande).

Figuren voor verhandelingen in het Recueil. Men wordt dringend verzocht, zowel in de handschriften (oorspronkelijke en vertaalde) als in de drukproeven, de plaats van de op te nemen figuren duidelijk in het Nederlandsch aan te geven.

E. te D. Voor *versuikering van hout* en de *alcoholbereiding uit hout* zie: Schwalbe, Chemie der Cellulose, Berlin, 1911; Hägglund, Die Hydrolyse der Cellulose, Stuttgart, 1915; Kull, Versuche über Verzuckerung der Cellulose, Dissertation, Danzig, 1916; Hägglund, Die Sulfitablaue und ihre Verarbeitung auf Alkohol, Braunschweig, 1915; Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie I, 721—723 (1914), VI, 414, 415, 466 (1919) en de daar aangegeven literatuur, ook octrooischriften.

Een adreslijst van Nederl. chemici, die niet lid der Nederl. Chem. Ver. zijn, wordt in 't vervolg niet meer in het Chem. Jaarb. opgenomen. Elke chemicus, die wenscht, dat zijn adres aan zijn collega's en andere belangstellenden bekend is, late zich dus voordragen als lid der Nederl. Chem. Vereeniging.

Met inzendingen voor de rubrieken „Chemische Kringen”, „Personalia, enz.”, „Correspondentie”, „Vraag en aanbod” en dergelijke kan nog voor de eerstvolgende afleveringen rekening worden gehouden, indien zij uiterlijk Woensdagavonds in handen van den hoofdredacteur komen. Deze ontvangt die mededeelingen echter liefst reeds 's Maandags.

Op- en aanmerkingen over den inhoud van dit Weekblad en het bijblad „Chemie en Industrie” en alles wat strekken kan om dien inhoud te verbeteren zende men *rechtstreeks* aan den hoofdredacteur.

Met wenschen van de lezers (o.a. in zake te behandelen onderwerpen) wordt gaarne rekening gehouden.

Beknpte verhandelingen worden steeds zeer spoedig opgenomen.

Handschriften voor het Recueil en het Chem. Weekbl. Men wordt verzocht, met het oog op de zetkosten, zoo weinig mogelijk uitgewerkte structuurformules met benzol-zeshoeken enz. en dus zooveel mogelijk zoogenaamde „horizontale” structuurformules te gebruiken. Verder beperke men het aantal tabellen.

Tevens wordt men verzocht in den tekst de figuren schetsmatig op te nemen met letters enz. en bovendien *afzonderlijk de geheel voor fotografische reproductie geschikte figuren* bij te voegen. Indien de figuren overgeteekend moeten worden, alvorens gereproduceerd te kunnen worden, zijn de *kosten van het overteekenen* voor rekening van den schrijver.

Men zende de handschriften *volkomen* persklaar in, zoodat in de drukproef slechts *zetfouten* behoeven te worden verbeterd.

Alle andere veranderingen kunnen als *extra-correctie* aan de schrijvers in rekening worden gebracht.

Overdrukjes. Men ontvangt gratis 25 overdrukjes (formaat van het Chem. Weekblad). Wenscht men een grooter aantal, een ander formaat, ander papier en een bedrukt omslag, dan wende men zich vooraf tot den drukker, den Heer C. DE BOER Jr., te Helder, met verzoek om prijsopgaaf.

V. te R. Uw opmerking zal in de volgende aflevering worden geplaatst.

Schrijvers in Chemisch Weekblad of Recueil, die de clichés van de in hun verhandelingen voorkomende figuren tegen een gedeelte van den prijs willen overnemen, gelieven zich te wenden tot den hoofdredacteur.

VRAAG EN AANBOD.

De opneming in deze rubriek geschiedt gratis. Bij elk antwoord dient echter porto voor doorzending aan aanbieder of aanvrager te worden ingesloten. Correspondentie over elk tijdschrift, boek, enz. op een afzonderlijk stukje papier te plaatsen en te richten tot den hoofdredacteur.

Ter overneming gevraagd:

Journ. of Bacteriology 1 tot en met 8 (of gedeelte); Z. Elektrochem. 1921 register afzonderlijk of geheele jaargang met register; 1922, Nos. 7 t/m. 12 of de geheele jaargang. Volksvoeding 1^{ste} Jaarg. en 2^{de} jaarg. voor zoover verschenen. Eenige afleveringen van „Scientific American” (desnoods oude).

Ter overneming aangeboden:

De Suikerindustrie 1918 (ontbr. no. 9) en 1919, gratis. Lux. 1918, 1919 en 1921. Pharm. Weekblad 1918, 1919, 1920 en 1921 (ontbr. no. 21). Tijdschr. v. d. Nederl. Maatsch. voor Nijverheid en Handel 1918, 1919 (ontbr. no. 1), 1920 (ontbr. no. 4 en 7) en 1921 (ontbr. nos. 5 en 8), gratis. De Natuur 1908. Een doos met gewichten van 50 gr. tot 1 mgr. (mgr. van goud en platina). Z. angew. Chem. 1903—1907, 1912, 4 dln., 1909 in afl. (ontbr. No. 14 en 25). Z. angew. Chem. 1913—1918 geb., 1919 en 1920 in afl. Ook map met bijlagen. Chem.-Kalender 1910, I en II. Chem. News 1914. Scheik. Jaarb. 1902, Chem. Jaarb. 1908/09, 1909/10, 1910/11, 1913/14. Techn. Studenten-tijdschr. 1—4 (1910—1914). Chem. Zentr.-Blatt. 1919/20, waarvan 1e halfj. 1919 geb. J. H. Jansen, Statistiek, bedrijfsresultaten van gemeente en particuliere gasfabrieken in Nederland 1914/15. Het Gas. Eenige verhandelingen v. h. Bataafsch Genootschap. Chem. Weekblad 1916, 1917, 1918, 1919, 1920 en 1921, enkele nummers ontbreken. Rec. trav. chim. 1920, 1921 en 1921, volledig in afl. V. Meyer & Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, volledig, laatste druk, geb. V. Meyer & Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, 2^{er} Band, 3^{er} Teil, 1^{er} Abteilung.

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