

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijndijk, Telefoon 1449

Redactie-Commissie: Dr. A. van Rossem, scheik. ing., J. Rutten, scheik. ing., Dr. G. L. Voerman, D. van der Want, scheik. ing.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Sectie voor brandstofchemie. — Dr. C. F. van Duin, Het principe der geïnduceerde afwisselende polariteit in organische verbindingen. — Prof. Dr. N. Schoorl, Rationeel afgeronde atoomgewichten ten gebruike bij de chemische analyse. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als buitengewoon lid:

M. P. J. M. Jansen, chem. cand., 's-Gravenhage, Kon. Mariastraat 15.

Candidaat-buitengewoon lid:

D. Mac Gillavry, chem. cand., Amsterdam, Lomanstraat 59; voorgedragen door J. Rinse, Overveen en G. M. Kraay, Amsterdam.

Mej. J. R. Broeze, chem. cand., Leiden, Stadhouderslaan 35; voorgedragen door J. v. d. Lee, Koudekerk a/d. Rijn en A. Tasman, den Haag.

Adresveranderingen:

Dr. P. H. Hermans, scheik. ing., scheikundige a. d. Holl. Kunstzijde-Ind., Breda, Wilhelminapark 106.

H. Hesselink, scheik. ing., Helmond, Eikendreef 11, tel. 286, bedrijfsing. N. V. de Wit & Co's Dekfabrieken.

* * *

Recueil. Geregeld ontvangt de secretaris der Nederl. Chem. Ver. aanvragen uit het buitenland om oude jaargangen van het Recueil. Leden, welke bereid zijn complete oude jaargangen (met register) af te staan wordt verzocht deze aan den secretaris-penningmeester, Verspronckweg 100, Haarlem toe te zenden. Speciaal volledige jaargangen 1921, 1922 en 1923 zijn welkom.

Dr. A. D. DONK, secretaris-penningmeester,
Verspronckweg 100, Haarlem.
telef. 12928.

Sectie voor brandstofchemie.

Mededeelingen van het Bestuur:

1. Prof. Dr. J. P. Wibaut heeft bedankt als lid van het bestuur; het ondervoorzitterschap zal voorloopig worden waargenomen door Dr. G. L. Voerman.

2. Op Donderdag 2 April a.s. zal van 2—5 uur nm. te 's-Gravenhage een gecombineerde bijeenkomst gehouden worden met de leden der B. B. I. van het Technisch Economisch Genootschap.

3. Op Donderdag 26 Maart zal in de vergadering van den Leidschen Chemischen Kring, welke gehouden wordt te 8 uur nm. in het Anorganisch-chemisch Laboratorium der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden, één der leden een voordracht houden over „De technologie van het winnen en destilleeren van steenkolen”, met lichtbeelden en film.

Het bestuur der Leidsche Chemische Kring deelt mede, dat leden der sectie in deze vergadering gaarne zullen worden geïntroduceerd.

Cl. G. DRIESSEN,
secretaris-penningmeester.
Warmonderweg 17, Oegstgeest.

54(062)(492)8 : 662.6

SECTIE VOOR BRANDSTOFCHEMIE.

De 6de bijeenkomst werd gehouden te 's-Gravenhage op Maandagmiddag 9 Maart in één der lokalen van Hotel „Terminus”.

Een groot aantal leden der sectie was aanwezig, terwijl geïntroduceerd waren: Ir. R. Borger, Gemeentelijk Inspecteur te Amsterdam en Th. A. M. F. v. Mierlo Jr., Technisch Directeur der gasfabriek te Tilburg.

Na het woord van welkom deelde de voorzitter, Ir. J. Rutten, mede dat binnenkort een gecombineerde bijeenkomst zal gehouden worden van leden der sectie met die van de B. B. I. van het Technisch Economisch Genootschap. Hij verzocht den leden, welke in deze bijeenkomst een voordracht wenschen te houden, zich bij den secretaris op te geven.

Betreffende punt 2 van de agenda: „Advies Sectie aan Alg. Bestuur der Ned. Chem. Vereeniging betreffende Statutenwijziging, resp. wijzigingen in Huishoudelijk Reglement”, droeg de vergadering het bestuur der sectie op het Alg. Bestuur te adviseeren Statuten of Huish. Reglement voorloopig niet te wijzigen doch eerst de toestand eens aan te zien hoe deze zich zal ontwikkelen wanneer tot de secties personen toetreden, welke geen lid der Ned. Chem. Ver. zijn.

Ten slotte maakte een punt van uitvoerige bespreking uit het karakter en de naam van de sectie en in welke richting de sectie zich in de toekomst zal dienen te ontwikkelen. Een besluit kon niet worden genomen aangezien dit punt niet op de agenda vermeld was. Op een volgende bijeenkomst zal dit punt aan de orde worden gesteld teneinde een definitieve beslissing uit te lokken.

Na afloop hiervan sloot de voorzitter de bijeenkomst. Hierna werd onder geleide van Ir. Rutten en Prof. Ir. Brender à Brandis een bezoek gebracht aan de gasfabriek „Trekvluit”. Woorden van waardeering en dank zijn hier zeker op hun plaats voor de wijze waarop de leiders dezer excursie zich van hun taak kweten en voor het vele interessante dat den bezoekers te zien werd gegeven.

Cl. G. DRIESSEN,
Secretaris.

541.5:547

HET PRINCIPE DER GEÏNDUCEERDE AFWISSELENDE POLARITEIT IN ORGANISCHE VERBINDINGEN

door

C. F. VAN DUIN.

Inleiding.

Volgens de nieuwere valentie-theorieën, ontwikkeld door Lewis, Kossel en Langmuir, geschiedt de binding van atomen door middel van de electronen, die zich in de buitenste schaal, de z.g. valentieschaal bevinden en wel volgens deze twee fundamentele regels:

1. dat de enkelvoudige chemische binding wordt bewerkstelligd door twee electronen, die beide behoren tot de valentieschalen van de atomen, die zij verbinden;

2. dat gebonden atomen trachten een buitenste schaal met acht electronen te vormen; de vorming van deze octet vindt plaats, hetzij door een of meerdere electronen van de valentieschaal van andere atomen op te nemen of daaraan af te staan, hetzij door een of meerdere paren electronen gemeenschappelijk te bezitten¹⁾. De eerste methode resulteert in een z.g. electrovalentie, de tweede in een z.g. covalentie.

Voor geen dezer beide regels bestaat een afdoende verklaring; voor de tweede is de aanwezigheid van acht electronen in de buitenste schaal der edelgassen (behalve helium) en in de valentieschaal der meest voorkomende elementaire ionen, zooals S^{--} , Cl^- , Na^+ , Ba^{++} , Al^{+++} , enz., dus in zeer stabiele systemen, verantwoordelijk²⁾. Tot het opstellen van de eerste regel hebben geleid het feit, dat helium met twee electronen even stabiel is als de anderen edelgassen met een octet in de buitenste schaal, alsmede de aanwezigheid van een even aantal electronen in de kern van bijna alle atomen en in de valentieschaal van bijna alle verbindingen³⁾.

Door Sidgwick⁴⁾ is nu de veronderstelling gemaakt, dat een gemeenschappelijk electron een achtvormige baan beschrijft om de kernen der beide atomen, welke het verbindt; volgens Nicholson⁵⁾ is deze veronderstelling de eenige, die in staat is, het spectrum van moleculaire waterstof te verklaren. Het is dan tevens duidelijk, waarom twee gemeenschappelijke electronen voor de enkelvoudige binding noodzakelijk zijn. Immers, wanneer het eene electron dicht bij een der beide kernen is, is zijn aantrekking op de andere kern zoo gering, dat het tweede electron nodig is, om de beide kernen samen te houden. Fowler⁶⁾ heeft er bovendien op gewezen, dat, wanneer een electron, zich bewegend in de door Sidgwick gepostuleerde baan, twee atomen zou verbinden, deze afwisselend geladen en niet geladen

zouden zijn en alleen bestendig in afwezigheid van andere moleculen.

Ten slotte zij erop gewezen dat het door Lewis, Kossel en Langmuir ontwikkelde, relatief statische, beeld van het atoom, zeer goed verenigbaar is met het planetaire stoombeeld van Rutherford-Bohr, wanneer men volgens Bohr aan ieder electron een aparte baan toekent en met Lewis deze geheele baan van fundamenteel belang beschouwt, onafhankelijk van de positie van het electron in die baan⁷⁾.

Het principe der geïnduceerde afwisselende polariteit. Onafhankelijk van elkander en gelijktijdig is door Lapworth⁸⁾ en door Kermack en Robinson⁹⁾ het principe der geïnduceerde afwisselende polariteit in organische verbindingen, uitgaande van een z.g. sleutelatoom, ontwikkeld; onder een sleutelatoom wordt daarbij verstaan een atoom, dat een uitgesproken neiging heeft een buitenste schaal met acht electronen te vormen, hetzij door opname, hetzij door afgifte van een of meerdere electronen. Een atoom wordt nu negatief genoemd, wanneer het omgeven is door een stabiel octet of wanneer het neiging bezit die te vormen door opneming van electronen van andere atomen, terwijl omgekeerd een atoom positief wordt genoemd, wanneer het door een niet stabiel octet is omgeven of neiging bezit de electronen uit de valentieschaal af te staan aan andere atomen. Een octet is bovendien des te stabiel, naar mate het atoomgewicht van het element kleiner is en naar mate minder electronen van die octet tevens behoren tot de octet van een ander atoom; daarmede is in overeenstemming dat het negatief karakter der elementen J, Br, Cl, N, O, F, van links naar rechts voortdurend toeneemt. Het positief karakter van waterstof brengt mede, dat een stabiele toestand bestaat, wanneer geen electronen de kern omgeven. De door Kermack en Robinson gegeven afleiding van het principe der geïnduceerde afwisselende polariteit berust nu op de veronderstelling, dat niet alleen de neiging om een octet te vormen grooter is, naar mate deze reeds voor een grooter deel is gevormd, maar dat tevens een octet die niet stabiel is, neiging heeft tot verder uiteenvallen. Wanneer dus in een systeem $A:B:C:D:E:F$ de octet rondom het atoom A stabiel is, wil dat zeggen, dat het atoom A zich de twee electronen, die het gemeenschappelijk met B bezit, min of meer heeft toegeëigend voor de octetformatie, zoodat de octet rondom het atoom B niet stabiel is en andere atomen zich de verdere drie electronenparen van die octet ook min of meer kunnen toeëigenen om een stabiele octet te vormen. De octet rondom het atoom C zal dus stabiel zijn, die om D niet, enz.; houdt men de boven gegeven definitie van positief en negatief in het oog, dan blijkt, dat de atomen A, C en E negatief, B, D en F positief zijn. Op geheel analoge wijze wordt de invloed van een positief atoom, zooals waterstof en de alkalimetalen, verklaard; daar deze gemakkelijk een electron afstaan, bevorderen zij, dat het aangrenzende atoom een stabiele octet vormt, het

¹⁾ G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, New-York 1923, 79.

²⁾ G. N. Lewis, l.c. 66.

³⁾ G. N. Lewis, l.c. 79, 57, 80.

⁴⁾ V. N. Sidgwick, *Trans. Faraday Soc.* 19, 469 (1923).

⁵⁾ Vgl. V. N. Sidgwick, l.c.

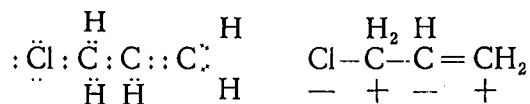
⁶⁾ R. H. Fowler, *Ibid.* 19, 459 (1923).

⁷⁾ G. N. Lewis, l.c.; *Trans. Faraday Soc.* 19, 452 (1923).

⁸⁾ A. Lapworth, *J. Chem. Soc.* 121, 416 (1922).

⁹⁾ W. O. Kermack and R. Robinson, *Ibid.* 121, 427 (1922).

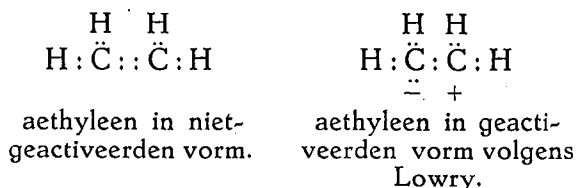
daaropvolgende een niet stabiele, enz. Een eenvoudig voorbeeld vindt men in allylchloride:



waarin de stabiele octet rondom het chlooratoom bewerkt, dat de octet van het aangrenzende koolstofatoom niet stabiel is, enz., zoodat de boven neergeschreven polaire formule van allylchloride het gedrag van deze verbinding weergeeft, zoodra de octet rondom het chlooratoom stabiel is geworden. Door Lapworth zoowel als door Kermack en Robinson wordt nu aangenomen, dat een negatief sleutelatoom een stabiele octet vormt of een positief een electron afstaat in den geactiveerden vorm, waarin een molecule deelneemt aan een reactie en die b.v. onder den invloed van een oplosmiddel of door de vorming van een additieproduct met een ander molecuul door middel van het sleutelatoom ontstaat. Terwijl in het algemeen een organisch molecuul weinig gepolariseerd is¹⁰⁾, is het dus mogelijk voor een molecuul in den geactiveerden toestand een polaire formule op te stellen, die zijn gedrag weergeeft. In hoeverre met deze toeëigening der electronen voor octetformatie een toeëigening in electrostatischen zin plaats heeft, waarbij dan een covalentie in een electrovalentie overgaat, is nog een open vraag¹¹⁾; zeer waarschijnlijk zal in de meer polaire oplosmiddelen, die blijkens hun dissociërend vermogen het optreden van een electrovalentie bevorderen, een geactiveerd atoom zich de beide electronen van een covalentie geheel kunnen toeëigenen.

Een recent onderzoek van Norris¹²⁾ over de additie van broom aan aethyleen maakt het nu zeer waarschijnlijk, dat zelfs in een symmetrisch molecuul en bij afwezigheid van een krachtig sleutelatoom in den geactiveerden vorm een covalentie min of meer in een electrovalentie over gaat. Deze onderzoeker vond, dat droog aethyleen en broom niet of uiterst weinig met elkaar reageren in vaten, waarvan de wanden met paraffine waren bedekt en dat de reactiesnelheid grooter is, naar mate het karakter van de stof, waarmee de wand is bedekt of waaruit deze bestaat, meer polair is. Zoo was de reactiesnelheid grooter, wanneer de wand bedekt was met een laagje stearinezuur, dan wanneer die uit glas bestond en in dit laatste geval weer grooter dan met een bedekking van cetylalcohol. Daar polaire verbindingen het optreden van een electrovalentie begunstigen, neemt Norrish aan, dat in den reactieven vorm van aethyleen de gemeenschappelijke electronen, die de beide koolstofatomen verbinden, een verschuiving uit hun symmetrischen stand hebben ondergaan, zoodat de octet van het eene koolstofatoom meer stabiel is geworden, dan die van het andere. Het grensgeval van deze veronderstelling is dan de hypothese van Lowry¹³⁾, dat onverzadigde organische verbindingen in den reactieven vorm een z.g. gemengde dubbele binding bevatten, be-

staande uit een covalentie en een electrovalentie. B.v. voor aethyleen:

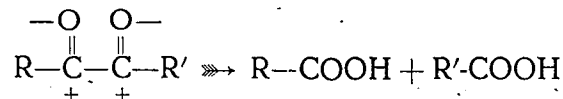


Het behoeft geen betoog, dat bij aanwezigheid van een sleutelatoom deze verschuiving der electronen gemakkelijker zal plaats hebben, daar in die gevallen de opeenvolgende atomen gemakkelijk een afwisselende polariteit kunnen verkrijgen, ja als het ware daartoe voorbeschikt zijn.

Opgemerkt dient nog, dat het afwisselend effect zich sterker door onverzadigde ketens voortplant dan door verzadigde; dit is niet alleen experimenteel aangetoond, doch volgt tevens uit het feit, dat meervoudig gebonden atomen meer electronen gemeenschappelijk bezitten dan enkelvoudig gebondene, zoodat de electronen in eerstgenoemde systemen beweeglijker zijn.¹⁴⁾

Naast het optreden van de afwisselende polariteit heeft het invoeren van een positief of negatief atoom een algemeen effect ten gevolge, bestaande in een algemeene verschuiving der electronen van het positieve atoom af of naar het negatieve atoom toe. Als voorbeeld mogen de vergróoting der dissociatieconstante van organische zuren door het invoeren van halogeenatomen worden genoemd¹⁵⁾, alsmede de algemeene invloed van substituenten op de hydrolyse van gesubstitueerde benzyl-chloriden en -bromiden (zie onder).

Bij aanwezigheid van meerdere sleutelatomen is het alleen mogelijk een polaire formule voor een verbinding aan te geven, die steeds haar gedrag weergeeft, wanneer de door die sleutelatomen geïnduceerde afwisselende polariteiten overeenstemmen en dus elkaar ondersteunen (homogene polariteit); is dit laatste niet het geval (heterogene polariteit), dan wordt het polaire karakter der verbinding bepaald door het sleutelatoom, door middel waarvan de vorming van het additieproduct plaats heeft. Terwijl later op dit punt nog nader zal worden ingegaan, zij hier er op gewezen, dat de toestand der homogene afwisselende polariteit de meest stabiele is en dat het optreden van een reactie of het verschil in reactiviteit van isomeren dikwijls mede zijn verklaring vindt in het feit, dat daarbij een heterogene polariteit in een homogene overgaat. Van de laatste categorie zullen later meerdere voorbeelden worden besproken; van de eerste mogen als voorbeeld worden genoemd: de gemakkelijke oxydeerbaarheid van α -diketonen door waterstofperoxyde



en de beweeglijkheid van een nitrogroep tegenover aminen, alcoholaten, enz., wanneer zich in ortho- of parastand een of meerder nitrogroepen bevinden:

¹⁰⁾ Vgl. G. N. Lewis, l.c. 146.

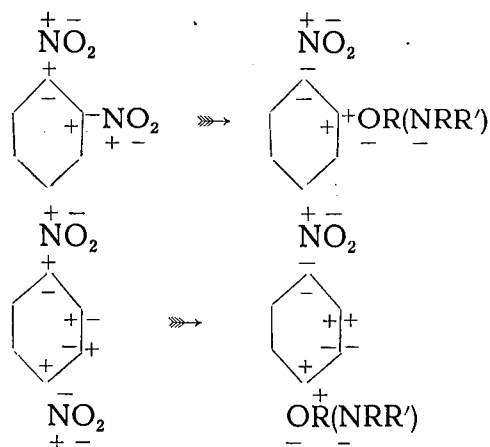
¹¹⁾ R. Robinson, Trans. Faraday Soc. 19, 506 (1923).

¹²⁾ R. G. W. Norrish, J. Chem. Soc. 123, 3006 (1923).

¹³⁾ T. M. Lowry, J. Chem. Soc. 123, 822 en 2111 (1923).

¹⁴⁾ G. N. Lewis, l.c. 90; W. O. Kermack en R. Robinson, l.c. 432.

¹⁵⁾ G. N. Lewis, l.c. 85, 139.



Afleiding van het principe der geïnduceerde afwisselende polariteit uit de theorie van Bohr. Uit de hypothese, dat een gemeenschappelijk electron een achtvormige baan beschrijft rondom de kernen der beide atomen, die het verbindt, heeft Sidgwick¹⁶⁾ de z.g. frequentie-conditie afgeleid, die zegt, dat een gemeenschappelijk electron de kernen der beide atomen even dikwijls moet bezoeken als de andere niet-gemeenschappelijke, aequivalente electronen. Beschrijft dus een gemeenschappelijk electron b.v. een 2_1 baan in het atoom A en een 2_2 baan in het atoom B, dan zal het de kern van A even dikwijls bezoeken als de niet gemeenschappelijke 2_1 electronen van A en die van B even dikwijls als de niet gemeenschappelijke 2_2 electronen van B.¹⁷⁾

Fowler heeft uit Sidgwick's hypothese bovendien de z.g. symmetrieconditie afgeleid¹⁸⁾, volgens welke de beschouwingen van Bohr over de samenstelling der verschillende electronengroepen ook gelden voor atomen, die door middel van gemeenschappelijke electronen met covalenties zijn gebonden, zoodat de beweging van het gemeenschappelijk electron in beide atomen zooveel mogelijk de baan zal volgen, die het in een niet gebonden atoom bezit. De banen, die gemeenschappelijke electronen in een atoom beschrijven, zullen dus zóó zijn, dat het niet tot de kern behorende electronenstelsel zooveel mogelijk de structuur nabootst van het naast hoogere edelgas. Een koolstofatoom zal b.v. de gemeenschappelijke electronenbanen opnemen als vier 2_2 banen, daarbij zooveel mogelijk de neonstructuur nabootsende; het chlooratoom als een 3_2 baan met dezelfde neiging ten opzichte der argonstructuur.

Daar volgens de theorie van Bohr de baan der valentie-electronen de kern zeer dicht nadert en de krachten, die daarbij optreden, van essentieel belang zijn voor de stabiliteit van het atoom, is het duidelijk, dat de frequentie-conditie van meer belang is dan de symmetrie-conditie, en dat, zoo noodig, de laatste moet wijken.

Uitgaande van deze beschouwingen van Sidgwick en Fowler heeft Højendahl¹⁹⁾ aangetoond, dat het invoeren van een sleutelatoom in een organische verbinding noodzakelijk het optreden der afwisselende polariteit ten gevolge heeft en aldus aan het door Lapworth en Robinson ontwikkelde principe een physische basis gegeven. Hij beschouwt daartoe een

lange paraffineketen, waaraan een chlooratoom is gebonden. De binding van het chloor- en het koolstofatoom komt tot stand doordat een 2_1 electron van het koolstofatoom een 3_2 baan beschrijft in het chlooratoom en een 3_1 electron van het chlooratoom een 2_2 baan in het koolstofatoom; aldus komt het koolstofatoom zooveel mogelijk de neonstructuur nabij en het chlooratoom de argonstructuur. Voor het chlooratoom eischt nu de frequentie-conditie, dat de omlooptijd van het gemeenschappelijk 3_1 electron dezelfde is als die van de niet gemeenschappelijke 3_1 electronen; de symmetrie-conditie echter eischt, dat de 3_1 lus van de gemeenschappelijke baan zooveel mogelijk gelijk is aan de baan der niet gemeenschappelijke 3_1 electronen. Daar aan beide condities niet tegelijk kan worden voldaan en, zooals wij boven zagen, de frequentie-conditie de belangrijkste is, moet de symmetrie-conditie wijken, al eischt zij dan ook dat de 3_1 lus in het chlooratoom zoo groot mogelijk is. Om de omlooptijd van het electron constant te houden, moet derhalve de 2_2 lus in het koolstofatoom beneden de normale grootte dalen. Evenzoo zal, wat betreft de andere helft der binding, het chlooratoom trachten de 3_2 lus van de baan van het 2_1 electron van het koolstofatoom zoo groot mogelijk te maken, zoodat de grootte van de 2_1 lus beneden de normale waarde daalt. Daar het chlooratoom behalve de 3_1 - en 3_2 -banen, behorende tot gemeenschappelijke electronen, nog drie 3_1 - en 3_2 -banen bezit van niet gemeenschappelijke electronen, zal er een sterke neiging bestaan om de eerstgenoemde zooveel mogelijk aan de andere gelijk te doen zijn en de grootte der 2_1 - en 2_2 -banen, die de gemeenschappelijke electronen in het koolstofatoom beschrijven, zal aanmerkelijk beneden de normale waarde dalen. De hierboven voor het chlooratoom gegeven overwegingen gelden nu niet voor het koolstofatoom, daar dit alleen gemeenschappelijke 2_1 - en 2_2 -banen bezit. De symmetrie-conditie eischt nu, dat de banen van alle 2_1 - en 2_2 electronen rondom het α koolstofatoom kleiner worden dan normaal, zoodat de tijd, gedurende welke het α koolstofatoom electronen in zijn omgeving heeft, is verkort. Een geheel analoge redeneering toont nu aan, dat de valentie-electronen langer dan normaal in de buurt zijn van het β koolstofatoom, weer korter in die van het γ koolstofatoom, enz., zoodat het α , γ , enz. koolstofatoom positief, het β , δ , enz. negatief zijn ten opzichte der omgevende atomen.

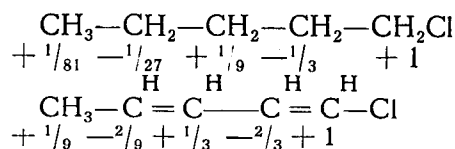
Voor een semi-quantitatieve berekening van de afname der afwisselende polariteit in een koolstofketen neemt Højendahl nu aan, dat de spanning, veroorzaakt door de electronenbanen in het chlooratoom die de deformatie der electronenbanen in het α koolstofatoom bewerken, gelijkmatig door de drie andere paren electronenbanen worden gecompenseerd. In een verzadigde koolstofketen wordt dus $\frac{1}{3}$ van het effect overgebracht op het β koolstofatoom, $\frac{1}{9}$ op het γ -, enz., zoodat de grootte daarvan zeer snel afneemt met toenemende afstand van het sleutelatoom. Veel minder is dit het geval in onverzadigde ketens, daar een dubbele binding 2_3 van het effect op het volgend atoom over brengt. Men vergelijke daartoe de onderstaande verzadigde en onverzadigde verbindingen, waarbij het effect op het α koolstofatoom $+1$ is gesteld:

¹⁶⁾ N. V. Sidgwick, Trans. Faraday Soc. 19, 469 (1923).

¹⁷⁾ Zie ook R. H. Fowler, Trans. Faraday Soc. 19, 463 (1923).

¹⁸⁾ R. H. Fowler, Ibid. 19, 458 (1923).

¹⁹⁾ K. Højendahl, J. Chem. Soc. 125, 1381 (1924).



Voor chloorbenzol krijgt men volgens de formulering van Kauffmann-Thomson-Robinson, en in aanmerking nemende, dat het effect zich, uitgaande van het α -koolstofatoom, in twee gelijke deelen splitst, die beide met verminderende intensiteit rondgaan door den ring:

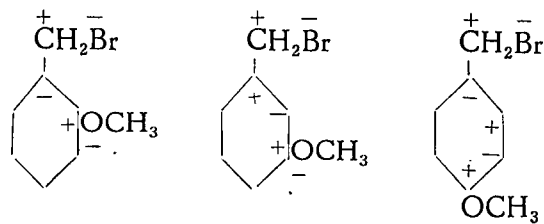
voor de ortho-plaatsen : $-\frac{1}{2} - \frac{81}{1250} = -0.565$,
voor de meta-plaatsen : $+\frac{3}{10} + \frac{27}{250} = +0.408$,

voor de para-plaats : $-\frac{9}{50} - \frac{9}{50} = -0.360$, waaruit men ziet, dat de ortho- en para-plaatsen hetzelfde teeken hebben en dat het effect den geheelen ring door sterk blijft.

In tegenstelling met de opvatting van Lapworth en Robinson bestaat volgens de beschouwingen van Højendahl bij aanwezigheid van een sleutelatoom ook in den niet geactiveerden vorm van een molecule reeds een afwisselende toestand, die wel is waar in den geactiveerden toestand een meer uitgesproken karakter verkrijgt, doch op zichzelf reeds voldoende is om de tegenstelling in het gedrag van α , γ , enz. atomen en β , δ , enz. atomen te verklaren.

Onderzoekingen uitgevoerd ter toetsing van de theorie. In den korten tijd, die sinds de opstelling der theorie is verlopen, zijn nog slechts weinig onderzoekingen ter toetsing uitgevoerd; daarvan mogen genoemd worden:

A. Vóór alles het onderzoek van Lapworth en Shoesmith²⁰⁾ over de hydrolyse en de reductie der isomere methoxy-benzylbromiden,



waarbij de reductie werd onderzocht met joodwaterstofzuur in ijsazijn en de hydrolyse in ongeveer 80 %ige alcohol. Volgens de in bovenstaande formules aangegeven afwisselende geïnduceerde polariteiten uitgaande van het zuurstofatoom, moet de meta-verbinding het langzaamst worden gehydrolyseerd en het snelst gereduceerd, hetgeen door het experiment volkomen werd bevestigd. Gevonden werd:

voor de hydrolysesnelheid: para > ortho > meta;
voor de reductiesnelheid: meta > ortho > para.

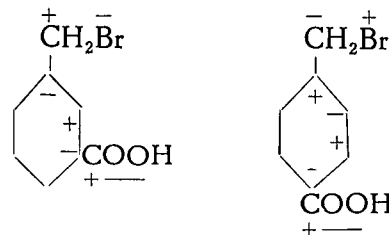
Dit resultaat is van groot belang, omdat geen andere theorie dan die der geïnduceerde afwisselende polariteit in staat is, het te verklaren.

Bij isomere benzolderivaten is alleen een vergelijking van de meta- en para-verbindingen van belang, daar het gedrag der orthoverbinding mede door sterische factoren wordt bepaald.

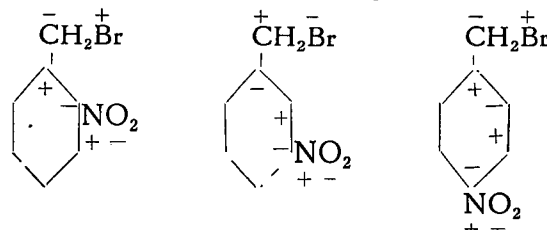
²⁰⁾ A. Lapworth and J. B. Shoesmith, J. Chem. Soc. 121, 1391 (1922); J. B. Shoesmith, Ibid. 123, 2828 (1923).

Bij de uitbreiding van dit onderzoek door Shoesmith, Hetherington en Slater²¹⁾ is verder aangetoond, dat in overeenstemming met de theorie:

m- ω -broomtoluylzuur sneller wordt gehydrolyseerd en langzamer gereduceerd dan de para-verbinding;²²⁾

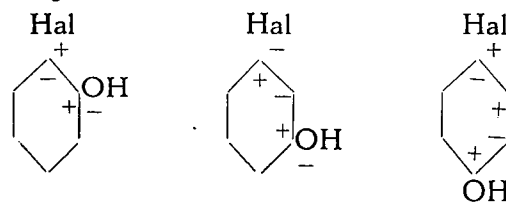


m-nitrobenzylbromide sneller wordt gehydrolyseerd dan de ortho- en para-verbindingen;



3-nitro-4-oxy-benzylbromide sneller wordt gehydrolyseerd dan de 3-nitro-4-methoxy-verbinding; dit is in overeenstemming met het feit, dat de waterstofatomen der para OCH₃ groep het negatieve karakter van het ω -broomatoom verminderen, terwijl het waterstofatoom der para-OH groep die vermeerderd: OCH₃ en OH;

m-halogeenoxyphenolen niet, doch wel de ortho- en para-verbindingen door joodwaterstofzuur in ijsazijn worden gereduceerd:



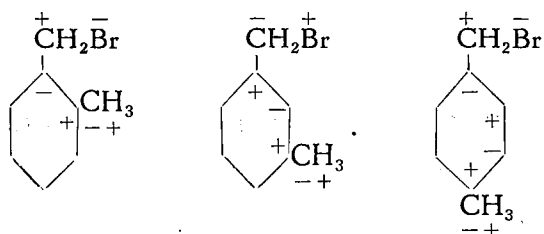
Bij het bovengenoemd onderzoek der ω -broomtoluylzuren is nu tevens gebleken, hoe bij dezelfde verbindingen de algemeene invloed van een substituent dan wel het door die substituent geïnduceerde afwisselend effect kan overheerschen. Gevonden was, dat de hydrolyse der meta- en para-verbinding beide langzamer verloopt dan die van benzylbromide zelf. Het invoeren van een carboxylgroep zal nu in het algemeen belemmerend op de hydrolyse werken, daar zij twee sterk negatieve atomen bevat en bij de hydrolyse het broomatoom door een meer negatief atoom wordt vervangen. Het feit, dat ook m- ω -broomtoluylzuur, waarin de door de zuurstofatomen der carboxylgroep geïnduceerde afwisselende polariteit de hydrolyse bevordert, langzamer wordt gehydrolyseerd dan benzylbromide bewijst dus, dat de algemeene invloed bij de hydrolyse overheerschend is. Bij de reductie was nu gevonden, dat de para-verbinding sneller wordt gereduceerd dan benzylbromide en dit weer sneller dan de meta-verbinding.

²¹⁾ J. B. Shoesmith, A. C. Hetherington en R. H. Slater, J. Chem. Soc. 125, 1312 (1924).

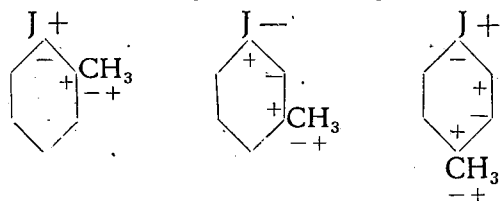
²²⁾ De ortho-verbinding kon niet worden onderzocht, daar onder de gekozen proefcondities H Br-afsplijting optreedt onder vorming van phthalide.

Nu bevordert het invoeren van een carboxylgroep in het algemeen de reductie, omdat daarbij een negatief atoom door een positief wordt vervangen, terwijl de geïnduceerde afwisselende polariteit bij de meta-verbinding de reductie belemmert. Daar laatstgenoemde verbinding langzamer wordt gereduceerd dan benzylbromide, overheerst bij de reductie de invloed van het algemeen effect.

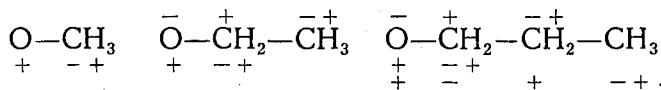
In een recent onderzoek toonden Shoesmith en Slater²³⁾ tevens aan, dat van de isomere ω -broomxylofenol de meta-verbinding het langzaamst wordt gehydrolyseerd en het snelst gereduceerd,



terwijl bij de isomere jood-toluolen, waarin het halogeenatoom een plaats dicht bij het sleutelatoom staat, de volgorde juist omgekeerd is.



B. Het onderzoek van Robinson²⁴⁾ over het oriënterend vermogen van alkyl-oxygroepen, waarbij werd aangetoond, dat het oriënterend vermogen van de aethoxy-groep groter is dan van de methoxy-groep of van de propyloxy-groep.

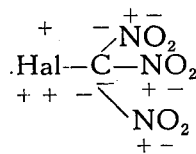


Bij de methoxy-groep wordt het negatief karakter van het zuurstofatoom en daarmee de sterkte van het geïnduceerde afwisselend effect, verminderd door de drie waterstofatomen van het α -koolstofatoom; bij de aethoxy-groep verminderd door twee waterstofatomen van het α -, doch versterkt door de drie waterstofatomen van het β -koolstofatoom; bij de propyloxy-groep verminderd door twee waterstofatomen van het α - en drie van het γ -koolstofatoom, doch versterkt door twee waterstofatomen van het β -koolstofatoom, zoodat het negatief karakter van het zuurstofatoom het grootst is in de aethoxy-groep.

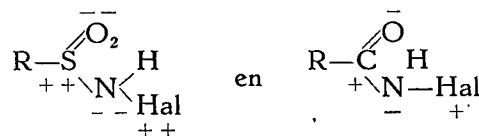
C. De onderzoeken van Macbeth en medewerkers²⁵⁾ over de reductie van positief halogeen door middel van een alkalische hydrazineoplossing of van titaanchloruur, waarbij bleek, dat alle halogeenverbindingen, die gereduceerd kunnen worden een of meer geïnduceerd positieve halogeenatomen bezitten en dat de reductie des te gemakkelijker plaats heeft, naar mate het positieve karakter van het halogeenatoom sterker is. Bij de reductie van zulke

halogeenatomen gaat dan een heterogene polariteit in een homogene over. Als voorbeelden mogen genoemd worden

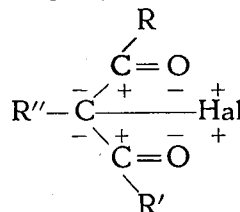
verschillende halogeen-nitromethanen:



N-halogeen-sulfon- en -carboonzuur-amiden:



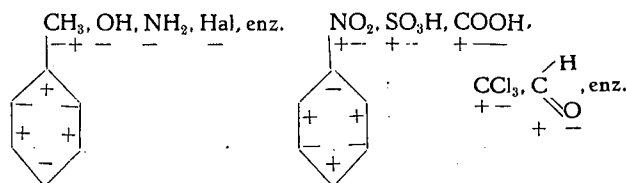
verschillende verbindingen met de groepeerings:



Tevens toonden deze onderzoekers aan, dat, in overeenstemming met de theorie, broomverbindingen gemakkelijker worden gereduceerd dan chloorverbindingen.²⁶⁾

Andere voorbeelden. De boven beschreven onderzoeken zijn de belangrijkste, die zijn uitgevoerd met de uitgesproken bedoeling de theorie aan het experiment te toetsen; hieronder zullen andere voorbeelden worden besproken, waarbij uit den aard der zaak een willekeurige greep uit het groote materiaal is gedaan.

A. Het substitutieprobleem van de benzolkern is door Fraser en Humphries²⁷⁾ uitvoerig besproken, zoodat voor een goed deel naar hunne mededeeling kan worden verwezen. Hoe men zich het substitutieprobleem ook denkt, hetzij met Holleman²⁸⁾ als primair een additieproces, hetzij met Prins²⁹⁾ als een reactie aan de C-H binding, het is duidelijk, dat substituenten die aan de benzolkern zijn bevestigd met een negatief atoom anders zullen dirigeren als die, welke daaraan met een positief atoom zijn bevestigd en dat de eerstgenoemde ortho-para en de laatstgenoemde meta dirigeren, omdat dan verbindingen met een homogene polariteit ontstaan.



o-p dirigerend

m-dirigerend

Speciale vermelding verdient het meta-dirigerend karakter der ammoniumgroep in quaternaire ammo-

²³⁾ J. B. Shoesmith and R. H. Slater, J. Chem. Soc. 125, 2278 (1924).

²⁴⁾ R. Robinson, Trans. Faraday Soc. 19, 529 (1923).

²⁵⁾ A. K. Macbeth en medewerkers, J. Chem. Soc. 119, 1356 (1921); 121, 892, 904, 1109, 1116, 2169, 2527, 2601 (1922); 123, 1122, 1130 (1923).

²⁶⁾ Vgl. ook: R. A. Gotts and L. Hunter, J. Chem. Soc. 125, 442 (1924).

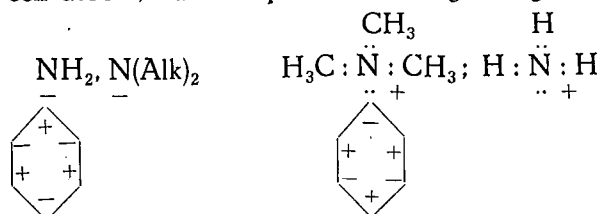
²⁷⁾ R. Fraser and J. E. Humphries, Chem. News 126, 241, 257 (1923).

²⁸⁾ A. F. Holleman, Die direkte Einführung u.s.w. 475 (1910).

²⁹⁾ H. J. Prins, Chem. Weekblad 15, 98, 571 (1918).

niumzouten³⁰⁾ en in de zouten van aromatische aminen met sterke zuren.

Deze anders onverklaarbare tegenstelling met het ortho-para dirigerend karakter der al dan niet gesubstitueerde aminogroep vindt thans een bevredigende verklaring in het feit, dat de laatstgenoemde groepen met een negatief atoom (stabiele octet) aan de benzolkern zijn bevestigd en de eerstgenoemde met een atoom, dat een positieve lading draagt.



o-p dirigerend

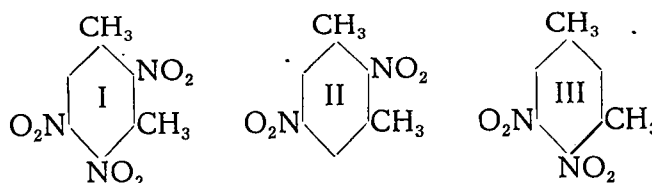
m-dirigerend

Van de Vliet³¹⁾ heeft de onjuiste conclusie getrokken, dat de moderne electronentheorie der valentie het substitutieprobleem niet verklaart, omdat hij alleen het algemeen effect van den reeds aanwezigen substituent beschouwt, doch niet het door dien substituent geïnduceerde afwisselend effect.

B. Bij vervanging van reeds aanwezige substituenten door andere dient men twee gevallen te onderscheiden:

1. waar een heterogene polariteit door een homogene wordt vervangen, zooals b.v. bij de inwerking van alcoholen, loogen, alcoholaten, aminen, sulfiden, enz. op nitroverbindingen, waarin nitro-groepen ortho of para ten opzichte van elkaar zijn geplaatst. Ibbotson en Kenner³²⁾ hebben er nu op gewezen, dat bij aanwezigheid van nog andere substituenten dan deze nitrogroepen de juiste keuze van het sleutelatoom geenszins alleen door de geïnduceerde polariteiten der substituenten wordt bepaald, doch dat sterische invloeden daarbij een overheerschende rol kunnen spelen. Het feit, dat in 2.3. dinitrotoluol, 2.3. dinitrochlorbenzol, 2.5. dinitro-1.3. dichloorbenzol, 3.4. dinitro-1.2. dichloorbenzol, 4.5. dinitro-1.2.3. trichloorbenzol, 3.6. dinitro-1.2.4. trichloorbenzol, 2.3. dinitro-anisol en 5.6. dinitro-o-chloor-toluol de aangeduide nitro-groep de beweeglijke is, bewijst, dat de nitrogroep, die sterisch het minst gehinderd is, door middel van zijn zuurstofatomen het primaire additieproduct vormt en dat deze zuurstofatomen dus als sleutelatomen fungeren. Daar dit zelfs het geval is, wanneer de verdere substituenten de beweeglijkheid der andere nitrogroep begunstigen, volgt hieruit, dat de sterische invloeden de krachtigste zijn. Echter kan een voldoende opeenhooping van substituenten ten gevolge hebben, dat de gezamenlijke invloed der geïnduceerde polariteiten sterker wordt dan de sterische invloed; dit is b.v. het geval in 2.4.5. trinitro-m-xylol (I), waarin alle substituenten de beweeglijkheid der nitrogroep op plaats 5 begunstigen, terwijl sterische overwegingen zouden doen besluiten tot de beweeglijkheid der nitrogroep op plaats 2 of 4. In 2.5. dinitro-m-xylol (II), waarin de gezamenlijke polariteitsinvloeden zwakker zijn wegens het ontbreken der nitro-groep op plaats 4,

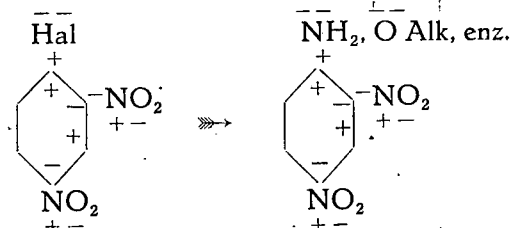
doet de sterische invloed zich weer overheerschend gelden, zoodat bij inwerking van alcoholische ammoniak 5 nitro-2. m-xylidine wordt gevormd. Evenzoo is dit het geval in 4.5. dinitro-m-xylol (III), waarin met hetzelfde reagens hoofdzakelijk de nitro-groep op plaats 4 wordt vervangen en in veel mindere mate die op plaats 5.



Waarschijnlijk behoort tot deze categorie ook de inwerking van natriumsulfiet³³⁾ op dergelijke nitro-verbindingen, waarbij de nitrogroep door de sulfonzuurgroep wordt vervangen. De aanvankelijk bestaande heterogene polariteit bestaat wel is waar ook in het reactieproduct doch waarschijnlijk in mindere mate dan in het uitgangsubstantie.

2. waar de bestaande polariteiten kwalitatief blijven gehandhaafd; hiertoe behooren b.v.:

a. omzettingen van halogeennitrobenzolen, waarin zich in ortho- of para-stand van het halogeenaatoom nitrogroepen bevinden, met alcoholaten, loogen en aminen.



Zeer waarschijnlijk is bij de omzetting der chloor-, broom-, en joodverbindingen van belang, dat de intredende substituent met een meer negatief atoom aan de benzolkern is bevestigd dan degene die wordt vervangen, waardoor in de nieuwgevormde verbinding een nauwere aaneensluiting tusschen de verschillende geïnduceerde polariteiten aanwezig is dan in het uitgangsubstantie. Immers, benzotrifluoride wordt niet gehydrolyseerd³⁴⁾ onder omstandigheden, waarin zulks met benzotrichloride wel het geval is;³⁵⁾ in beide gevallen bezit het methaankoolstofatoom een sterke geïnduceerde positieve polariteit doch bij de hydrolyse van het trifluoride worden de fluooratomen vervangen door minder negatieve en bij die van het trichloride de chlooratomen door meer negatieve atomen. Het feit, dat 2.4 dinitrofluorbenzol ook met natriummethylaate reageert onder vorming van 2.4. dinitro-anisol bewijst echter, dat de door de Fraser en Humphries³⁶⁾ uitgesproken meening, als zou de grootere octetstabiliteit van den intredenden substituent van beslissenden invloed zijn voor het al dan niet intreden der reactie onjuist is. Men dient bij de omzettingen der halogeennitrobenzolen tevens in het oog te houden, dat het halogeenaatoom daarbij in den geïoniseerden toestand overgaat en dat de neiging om in dien toestand over te gaan,

³³⁾ Vgl. O. L. Brady, S. W. Hewetson and L. Klein, J. Chem. Soc. 125, 2400 (1924).

³⁴⁾ F. Swarts, Bull. acad. roy. Belg. 1920, 389.

³⁵⁾ E. Spreckels, Ber. 52, 315 (1919); nitreering zonder hydrolyse was alleen mogelijk met N_2O_5 in tetrachloorkoolstof.

³⁶⁾ R. Fraser en J. E. Humphries, l.c.

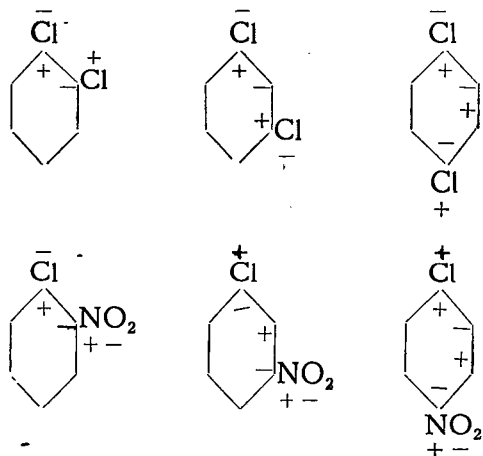
³⁰⁾ D. Vorländer und Siebert, Ber. 52, 263 (1919).

³¹⁾ P. G. van de Vliet, Rec. trav. chim. 43, 630 (1924).

³²⁾ K. Ibbotson and J. Kenner, J. Chem. Soc. 123, 1260 (1923).

bij fluoor groter is dan bij de andere halogenen. Bovendien wordt de vergelijking der fluoorverbindingen enerzijds en der andere halogeenvverbindingen anderzijds bemoeilijkt door de omstandigheid, dat het algemeen effect van met negatieve atomen beladen substituenten het invoeren van substituenten met grotere octetstabiliteit belemmert en van die met kleinere octetstabiliteit bevordert. Uitvoerige onderzoeken zullen nog noodig zijn om aan alle hierboven genoemde factoren haar juiste waarde toe te kennen.

Opgemerkt zij hierbij, dat de beschouwingen van van de Vliet³⁷⁾ over de isomere dichloor- en chloor-nitro-benzolen onjuist zijn, daar hierbij de Cl- en de NO₂-groep als gelijksoortige groepen worden beschouwd, terwijl de eerste met een negatief- en de laatste met een positief atoom aan de benzolkern is bevestigd. Het is inderdaad volkomen in overeenstemming met de theorie, dat bij de dichloorbenzolen de meta-verbinding het snelst reageert met natriummethylaet en bij de chloornitrobenzolen de meta-verbinding het langzaamst.

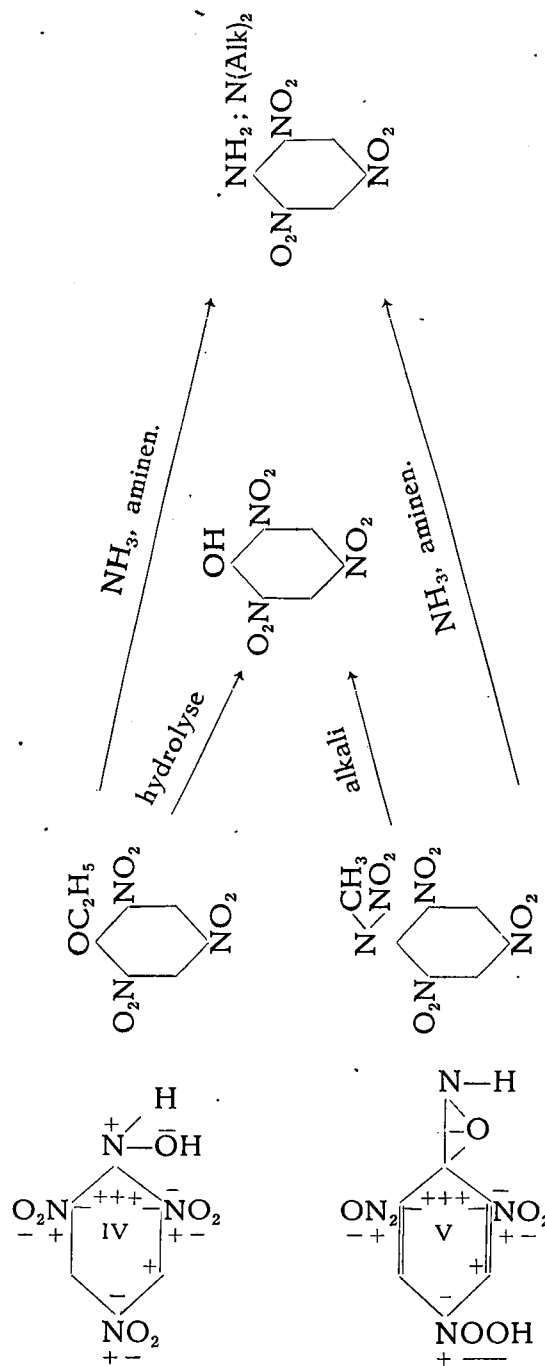


Immers, bij ortho- en para-dichloorbenzol wordt dan de bestaande heterogene- en bij de meta-verbinding de reeds aanwezige homogene polariteit versterkt, terwijl bij de chloornitrobenzolen juist bij de ortho- en para-verbinding de bestaande homogene polariteit wordt versterkt en bij het meta-isomeer de heterogene polariteit; het meta-isomeer neemt dus in beide gevallen juist de tegenovergestelde plaats in.

b. omzettingen van nitrophenolaethers en genitreeerde methylnitraminen; hierbij kan de reactieve groep vervangen worden door een meer of minder negatieve groep, afhankelijk van het gebruikte reagens, zoodat andere dan polariteitsinvloeden hierden. doorslag geven. Zooals uit de hieronder meegedeelde voorbeelden blijkt, is in deze gevallen het verschil in octetstabiliteit tusschen de uit- en in-tredende substituent gering.

De door Borsche³⁸⁾ bestudeerde omzetting van nitrophenolaethers met hydroxylamine tot nitrophenyl-hydroxylaminen is in strijd met de theorie, wanneer aan het reactieproduct de formule IV toekomt, daar een homogene polariteit dan in een heterogene zou overgaan. Wegens de eigenschappen dezer verbindingen is de formule V echter waar-

schijnlijker en daarmee het reactieverloop in overeenstemming met de theorie.



In sommige gevallen wordt echter wel degelijk een homogene polariteit door een heterogene vervangen, zooals b.v. bij de inwerking van natriumsulfiet op o-chloorbenzaldehyde, waarbij dus klaarblijkelijk de boven besproken overgang van het aanvankelijk covalent gebonden chlooratoom in den geioniseerden toestand het reactieverloop beheerscht. Dat dergelijke reacties echter niet gemakkelijk intreden, bewijst de omzetting van 3.4.dinitro-chloorbenzol met natriumsulfiet, waarbij alleen de nitrogroep op plaats 3 door de sulfonzuurgroep wordt vervangen.

Niet onvermeld mag blijven, dat Fraser en Humphries (l.c.) ook hebben gewezen op de analogie tusschen de directe substitutie in den benzolkern en de vervanging van reeds aanwezige substituenten

³⁷⁾ P. G. van de Vliet, Rec. trav. chim. 43, 632 (1924).

³⁸⁾ W. Borsche, Ber. 56, 1494, 1939 (1923).

door andere, daarbij uitgaande van de bijna algemeene regel, dat de reactiviteit van geïoniseerde verbindingen grooter is dan van niet geïoniseerde. „Although we do not anticipate ionisation as a cause of the reactivity of a substituent, possessing a stable octet, we do regard increasing octet stability as parallel with increasing likelihood of lability”. Daar nu bij waterstof de stabiele toestand bestaat, wanneer geen electronen de kern omgeven, heeft de directe substitutie plaats aan een *negatief*, en de vervanging van reeds aanwezige substituenten door andere aan een *positief* koolstofatoom van den benzolkern.

C. De onderzoeken van Olivier³⁹⁾ over de hydrolyse van gesubstitueerde benzylchloriden toonen aan, dat in alle onderzochte gevallen de algemeene invloed van een substituent overweegt. In overeenstemming met de theorie werd gevonden, dat de gemethyleerde benzylchloriden sneller worden gehydrolyseerd dan benzylchloride zelf en de gehalogeneerde, genitreeerde en gecarboxyleerde verbindingen langzamer: tevens dat bij de positieve substituenten (NO₂, COOH) de meta-verbinding sneller reageert dan de para-verbinding en bij de negatieve substituenten (CH₃, halogenen), de para-verbinding sneller dan het meta-isomeer.

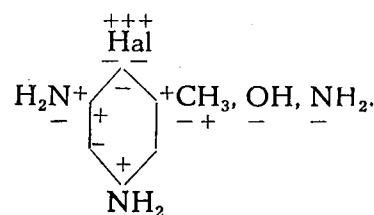
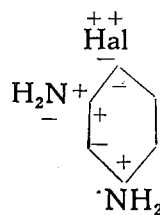
D. Reductie van halogeen-nitroverbindingen. Bij de reductie van halogeen-nitroverbindingen wordt dikwijls het halogeenatoom verwijderd; zoo geeft b.v. 2.4. dinitrobroombenzol bij reductie met tin en zoutzuur m-phenyleendiamine⁴⁰⁾. Blanksma⁴¹⁾ heeft er nu op gewezen, dat de verwijdering van halogeen alleen plaats heeft, wanneer het halogeenatoom zich in ortho- of para-stand ten opzichte van een nitrogroep bevindt en dat een OH, NH₂ of CH₃-groep in meta-stand ten opzichte van de nitrogroep de verwijdering vergemakkelijkt; zoo geeft b.v. 2.4.6. tribroomnitrobenzol bij reductie 2.4.-dibroomaniline, doch 2.4.6. tribroom-m-nitrotoluol m-toluidine. Volgens Blanksma vindt de reductie van het halogeen plaats, na de reductie der nitro-groep; dit is ook de meening van Loring Jackson en Calvert⁴²⁾, die er in slaagden 2.4.6. tribroom-m-phenyleendiamine met tin en zoutzuur tot m-phenyleendiamine te reduceeren. Deze opvattingen zijn geheel in overeenstemming met de theorie der geïnduceerde afwisselende polariteit, daar een ortho-standige NH₂ groep aan het halogeenatoom een positieve polariteit induceert, zoodat wij hier met dezelfde verschijnselen te doen hebben als bij de reeds besproken onderzoeken van Macbeth. Het is dan ook geheel natuurlijk, dat de bovengenoemde negatieve substituenten de reductie vergemakkelijken, wanneer zij zich in meta-stand bevinden ten opzichte van de nitrogroep.

³⁹⁾ S. C. J. Olivier, Rec. trav. chim. 41, 301, 646 (1922); 42, 516, 775 (1923).

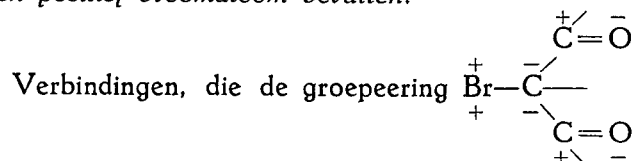
⁴⁰⁾ Zincke en Sintenis, Ber. 5, 792 (1872).

⁴¹⁾ J. J. Blanksma, Rec. trav. chim. 24, 320 (1905).

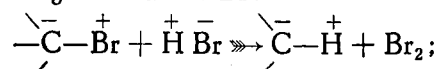
⁴²⁾ Loring Jackson en Calvert, J. Am. Chem. Soc. 18, 466 (1896).



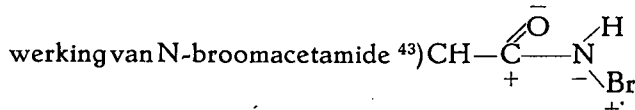
E. Bromering met behulp van verbindingen, die een positief broomatoom bevatten.



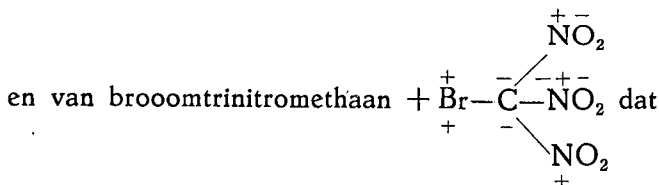
bevatten, kunnen bromerend werken, speciaal in tegenwoordigheid van HBr:



verder mogen genoemd worden de bromerende



dat ook broomeerend werkt bij afwezigheid van HBr en b.v. phenol overvoert in p-broomphenol



in tegenwoordigheid van HBr phenol bromiert tot 2.4.6. tribroomphenol⁴⁴⁾.

F. Bij nitreering van 2-nitro-p-cymol ontstaat naast 2.6. dinitro-p-cymol onder verdringing der isopropylgroep 2.4. dinitrotoluol; evenzoo wordt bij de nitreering van p-cymol-2-sulfonzuur p-nitrotoluol-o-sulfonzuur gevormd⁴⁵⁾. In deze verbindingen stemmen de door de CH₃ en de NO₂-(SO₃H-) groep geïnduceerde afwisselende polariteiten overeen, terwijl van een eenigszins belangrijke geïnduceerde polariteit der isopropylgroep geen

sprake is, daar het α koolstofatoom een negatieve polariteit krijgt van het daaraan bevestigde waterstofatoom, doch een positieve polariteit van de zes waterstofatomen der β-koolstofatomen. Bij de nitreering wordt nu deze ongeveer „neutrale” isopropylgroep zoo gemakkelijk verwijderd, daar zij bevestigd is aan een koolstofatoom, dat in overeenstemming met de reeds bestaande polariteiten de nieuw in-tredende nitrogroep moet opnemen en omdat van de groep zelf practisch geen geïnduceerde afwisselende polariteit uitgaat.

G. Additie-reactie's. Uit de reeds besproken

⁴³⁾ A. Wohl, Ber. 32, 51 (1919).

⁴⁴⁾ Th. Hendersan and A. K. Macbeth, J. Chem. Soc. 121, 892 (1922).

⁴⁵⁾ Alfthan, Ber. 53, 78 (1920).

bewezen is, dat het afwisselend effect zich ook in ketens van enkelvoudig gebonden atomen voortplant.

Utrecht, Februari 1925.

545.0012 : 541.2
RATIONEEL AFGERONDE ATOOMGE-
WICHTEN TEN GEBRUIKE BIJ DE
CHEMISCHE ANALYSE

door
N. SCHOORL.

Nu de Commissie van de Union internationale de la Chimie pure et appliquée, de internationale tabel van atoomgewichten voor 1925 heeft doen verschijnen, vermeld ik hieronder de wijzigingen welke daarvan het gevolg zijn in de rationeel afgeronde atoomgewichten ten gebuik bij de chemische analyse, welke door mij in het Chemisch Weekblad 15, 547—562 (1918) zijn gepubliceerd.

Slechts met wijziging in de internationale atoomgewichten van meer dan 0.01 is rekening gehouden.

Element	Symbol	Internat. atoomgew. 1916	Internat. atoomgew. 1925	Atoomgew. in de lucht	Afgerond atoomgew.	Afgerond 1916
Aluminium	Al	27.1	26.97	26.96	27.0	27.1
Borium	B	11.0	10.82	10.81	10.8	11.0
Bismuth	Bi	208.0	209.0	209.01	209.0	208.0
Kobalt	Co	58.97	58.94	58.94	58.9	59.0
Jood	J	126.92	126.932	126.912	127.—	127.—
Phosphor	P	31.04	31.027	31.015	31.0	31.0
Zwavel	S	32.04	32.064	32.049	32.0	32.0
Antimoon	Sb	120.2	121.77	121.765	121.8	120.2
Silicium	Si	28.3	28.06	28.05	28.0	28.3

De belangrijkste veranderingen in de atoomgewichten zijn derhalve ingetreden in die van Bismuth en van Antimoon, welke voor het practisch gebruik 1 resp. 1.6 hooger zijn geworden. De overige wijzigingen zijn klein, terwijl de afgeronde atoomgewichten van J, P en S zelfs geen verandering behoeven te ondergaan ten gevolge van de wijzigingen in hunne atoomgewichten in de internationale tabel.

Utrecht, Maart 1925.

BOEKAANKONDIGINGEN.

53(076)

H. Olivier, professeur à la faculté des sciences de l'Université de Strasbourg, Travaux pratiques de physique générale; première série. Hermann, Paris; 1924, 101 pag., 12 frs.

Soortgelijke proeven als hierin beschreven zijn (exécutés à l'Institut de Physique de la Faculté des sciences de Strasbourg en vue du Certificat d'études supérieures de Physique générale) worden bij ons uitgevoerd in de eerste practicumcursus voor candidandi. Daarom vinden we hier alleen z.g. „klassieke proeven”, d. w. z. van ieder hoofdstuk der Natuurkunde de allerbelangrijkste.

Bij de beschrijving dezer proeven zijn overal duidelijk de practische moeilijkheden aangegeven, waardoor het

boekje me zeer bruikbaar toeschijnt. De keuze der proeven is gelukkig; toch denk ik, dat ieder leider van een practicum liever zelf de proeven uit zal kiezen, zoodat het boekje in ons land wel niet spoedig als leidraad zal worden ingevoerd.

N. Bouman.

* *

172.4 : 662.16

F. S. Noordhoff, Stikgas, de chemische wetenschap voor oorlogsdoeleinden misbruikt; „Ontwikkeling”, Amsterdam, 1924; 16 blz., prijs f 0.10.

Deze brochure is bedoeld als een krachtige propaganda tegen het militarisme in 't algemeen en de chemicaliën-oorlog in 't bijzonder; en als zoodanig zeker geslaagd. Een bezwaar m.i. is het feit, dat de schrijver volkomen onbevoegd op chemisch gebied is, en zich dus geheel op anderen beroepen moet. Hierdoor blijft eenige overdrijving hier en daar niet uit. Behoudens deze kleine aanmerkingen, verdient deze brochure een ruimen lezerskring.

A. Tasman.

* *

548(021)

F. M. Jaeger, Inleiding tot de studie der kristalkunde, een handleiding voor studeerenden bij het onderwijs aan Nederlandsche Universiteiten en Hooze Scholen. J. B. Wolters' U. M., 1924; geb. f 22.50, 459 blz.

Een leerboek der theoretische kristalkunde, dus niet een leerboek der mineralogie en evenmin een handleiding voor een kristallografisch of mineralogisch practikum. Voor een tiental jaren zou het weinig zin hebben gehad een dergelijk leerboek samen te stellen in de Nederlandsche taal. Nu echter, sedert de ontdekking van Laue, de ruimtetralies der kristallen met behulp van Roentgenstralen te kunnen afbeelden, is plotseling de kristalstructuur tot een belangrijk onderzoeksobject der natuurkundigen geworden. Zoowel de student in de natuurkunde als die in de scheikunde hebben nu behoefte aan een degelijke inleiding in de kristallografie, de wetenschap die geroepen schijnt voorloopig de invalspoort te vormen, waardoor de toestand van de vaste stof moet worden ontraadseld. Het werk is in zes hoofdstukken verdeeld. Het eerste behandelt o.m. de kristallijne toestand, de ruimtelijke roosters, de kristalwetten en roostertypen. Het tweede hoofdstuk houdt zich met de uitwendige vorm der kristallen bezig, het derde met kristalgroepeerings- en tweelingsvormen. Het vierde hoofdstuk is aan de physische kristallografie gewijd. In het vijfde wordt uitvoeriger dan in de meeste buitenlandse leerboeken de structuurbepaling van kristallen met behulp van Roentgenstralen behandeld. Dit hoofdstuk heeft wel zeer bijzondere waarde evenals het zesde, waarin o.m. isomorfie, polymorfie en mengkristallen worden beschreven en bijzondere gevallen van allotropie en polymorfie in verband met de Roentgentechniek worden behandeld. Daarop volgt een belangrijk aanhangsel met talrijke tabellen. Het werk is royaal uitgevoerd; de gekleurde afbeelding der interferentiekleuren over vier ordes is als mislukt te beschouwen en staat verre ten achter bij de platen in Rosenbusch-Wülfig en Duparc & Pearce; de meer dan 500 ongekleurde figuren in den tekst zijn duidelijk.

* *

551.1 + 525(022)

H. Jeffreys, The Earth, Its Origin, History and Physical Constitution. University Press, Cambridge, 1924, XI + 278 blz., 16/.

Een boek over cosmogenische en geophysische onderwerpen, dat sterk wiskundig getint is. De schrijver vermoedt, dat het werk te mathematisch is voor geologische lezers en verzoekt deze dan maar sommige gedeelten over te slaan, te geologisch voor niet geologen en hoopt, dat er enkele menschen zullen zijn die de geheele argu-

mentatie zullen kunnen volgen. Het boek is volgens het decimale systeem verdeeld in hoofdstukken, paragrafen en onderparagrafen. De volgende onderwerpen worden er o.m. in behandeld: De nevelhypothese van Laplace, Het ontstaan van het zonnestelsel volgens de getijdentheorie, Het ontstaan van de maan, De ouderdom der aarde, De thermische geschiedenis der aarde, Het doorbuigen van de aardkorst door het gewicht der bergen, De theorie der isostasie, De thermische contractietheorie der gebergtevorming, Seismologie, Wrijving door getijden, De planetesimaal hypothese, De theorie van Jeans, Theorieën over klimaatveranderingen.

Het werk door Jeffreys geleverd is zeer nuttig vooral omdat er uit blijkt tusschen welke geofysische verschijnselen verband kan worden gelegd en ook omdat duidelijk tevoorschijn treedt in hoeverre deze voor mathematische behandeling in aanmerking komen. Men late zich echter door de vele formules en uitvoerige berekeningen niet verleiden de conclusies waartoe de schrijver komt, als volkomen vaststaande te beschouwen. De meeste geofysische verschijnselen komen neer op een vergelijking met x onbekenden en door $(x-1)$ buiten beschouwing te laten kan een oplossing worden gevonden, waarvan het echter de vraag is of het de juiste is.

B. G. Escher.

* * *

552(033)

E. Weinschenk, Petrographisches Vademekum; 3. und 4. verbesserte Auflage, bearbeitet von Dr. Josef Stiny; Herder & Co., Freiburg i. Br.; 236 blz.

Een boekje in klein formaat om op excursies te worden medegenomen. Voor niet in de petrografie gespecialiseerde geologen en voor belangstellenden in de gesteentekunde een praktisch werkje, dat tal van goede illustraties bevat. Met opzet is de beschrijving van den mikroskopischen bouw der gesteenten weggelaten. De scheikundige samenstelling der stollingsgesteenten, die „Durchbruchgesteine“ genoemd worden, is slechts globaal behandeld.

B. G. Escher.

* * *

552.8(021)

Rosenbusch-Wülfig, Mikroskopische Physiographie der petrografisch wichtigen Mineralien, Band I, Erste Hälfte: Untersuchungsmethoden; 5de druk 1921/24, 3e Aflevering. Schweizerhartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart. GM 26. blz. 533—846.

Met deze derde aflevering is van het klassieke werk van Rosenbusch het eerste gedeelte, bevattende de methodes van onderzoek van gesteenten en gesteentevormende mineralen, bewerkt door Wülfig, beëindigd. In de vierde druk neemt dit deel 467 blz., in deze nieuwste uitgave 846 blz. in beslag. Het is een betrouwbaar handboek waarin alle in aanmerking komende methodes worden beschreven en theoretisch verklaard, tevens een der beste werken over optische kristallografie. In de derde aflevering wordt het belangrijkste hoofdstuk, dat de optische onderzoeksmethodes behandelt beëindigd en worden de methodes van onderzoek der cohesie en dichtheid, de scheidingsmethodes, de mikrochemische methodes en de morfologie behandeld.

B. G. Escher.

* * *

552(021)

O. H. Erdmannsdörffer, Grundlagen der Petrografie. Ferdinand Enke, Stuttgart, 1924, Mk. 12.—, VI + 327 blz.

Dit boek biedt meer dan de titel aangeeft; het bevat de grondslagen der petrogenese. In een kort bestek is geprobeerd de geologische, physich-chemische en mechanische grondslagen der petrogenese in hun verband uiteen te zetten en het komt mij voor, dat Erdmannsdörffer hierin uitstekend is geslaagd. Van buitengewone be-

teekenis zijn de hoofdstukken die: de grondslagen der magmatische stolling (VI), de periodes in het stollingsproces (VII), en de metamorfose (IX en X) behandelen. Het eerste der genoemde hoofdstukken is een voortreffelijke chemisch-physische inleiding in de petrogenese der stollingsgesteenten, waarbij ook aan de rol der vluchtige bestanddeelen in het magma de zoo noodige aandacht wordt besteed. In hoofdstuk VII wordt de magmatische differentiatie uitvoerig behandeld en wordt de epimagmatische periode beschouwd waarbij pegmatieten, pneumatolyse en ertsgangen besproken worden. Metamorfose is de aanpassing der reeds gevormde gesteenten aan veranderde P-T-toestanden. Bij de zuivere metamorfose ontstaat een nieuwe mineraalcombinatie zonder verandering van de totale samenstelling van het gesteente; bij de metasomatose ontstaat een in samenstelling met het uitgangsmateriaal verschillend gesteente, hetzij door stof-afvoer of stof-toevoer. Ook aan de begrippen structuur en textuur der gesteenten wordt de noodige aandacht besteed. Het boek voorziet in een bestaande behoefte, omdat het den schrijver gelukt is in een niet te uitvoerig werk de moderne inzichten in de petrogenese der kristallijne gesteenten uiteen te zetten.

B. G. Escher.

* * *

676.2(021)

Das Papier. IV. Teil. Die Ganzstoffe der Papierfabrikation mit 138 Illustrationen oder etwa 274 Einzeldarstellungen, einer farbigen Tafel zur Farbenlehre und 7 Farbmustertafeln von † Ernst Kirchner, Ingenieur, Professor der Technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz. Herausgegeben vom Verleger des Günster-Staib'schen Wochenblattes für Papierfabrikation in Biberach a. d. Rsr. 342 pp. 1922 of 1923?

Kirchner is een naam voor welke in de annalen der wetenschappelijk gedreven papierindustrie ongetwijfeld een blijvende eereplaats is ingeruimd. Dat het volgende deel van een door hem geschreven levenswerk, zijn papiertechnologie, belangrijk is, spreekt dus vanzelf. Misschien daarom, maar des te minder verschoonbaar, is deze band op een zoo nonchalante wijze eenige jaren na den dood van den auteur († 1921) uitgekomen. Geen voorwoord licht den lezer er over in, of K. bedoeld heeft hem zoo te laten drukken als is geschied met o.a. Ristenpart als schrijver van het hoofdstuk over verven (over wien de titel geheel zwijgt). Ook over de vraag of dit nu het laatste is geweest van K's hand, of dat nog een manuscript over de papiermachine, enz. aanwezig is voor den slotband, ware eenige mededeeling op zijn plaats geweest. Uit dateeringen der vellen door den drukker blijkt, dat de eerste 12 vel reeds in 1911, verder 6 vel in '12, 8 vel in '13, 5 vel in '14, 2 vel in '16, 1 vel in '18¹⁾ en de rest in 1919 en wellicht (hier houdt de dateering op) later zijn afgedrukt. In opvolgende bijvoegingen moesten daardoor soms onderwerpen uit de reeds gedrukte gedeelten worden bijgewerkt. Overzichtelijkheid is daardoor een eigenschap, die het werk volkomen mist, aan welk gebrek zelfs niet door een index wordt tegemoet gekomen.

Het belangrijkste zijn de mechanisch-technologische en werktuigbouwkundige, ten deele mathematisch uitgewerkte beschouwingen over hollanders en andere maalwerktuigen, en de vergelijkingen van het nuttig effect van een aantal dezer machines naar aanleiding van practische proeven. Er blijkt overigens uit, op welk een geweldige hoeveelheid groot opgezette proefnemingen de heilgoedmalerij nog wacht, voordat zij met zekerheid voor elk te bereiken maaleffect van de bestaande machines de doeltreffendste en voordeeligst werkende kan kiezen. Up to date was het werk reeds bij het verschijnen niet meer, toen de

¹⁾ Als bijlage bij het Wochbl. Papierfabr.

„Holländerbetrachtungen“ van Hauszner en de beschouwingen van Varlot, Sigurd Smith, Sellergreen en Alison reeds waren verschenen, evenals die, over het chemisme van het heelgoed malen van Seibert en Minor, Schwalbe en Becker. Voor het bepalen van den maalgraad bleven de apparaten van Snowshoe en van Green ongenoemd.

In het volgende hoofdstuk onder den titel „Leimen, Füllen, Färben des Ganzstoffes“, worden slechts de beide eerste bewerkingen behandeld. Colloid-chemische beschouwingen over het lijmen ontbreken daarbij geheel, evenals het lijmen met latex, het waterdicht lijmen en het verzwaren van papier.

In het algemeen treft, hoewel buitenlandse patenten wel worden vermeld, een afwezigheid van citaten van andere buitenlandse literatuur. Slechts Clayton Beadle kon natuurlijk niet worden genegeerd.

Ristenpart's hoofdstuk over verven begint met eenige blz. over de toepassing van Ostwalds kleurenleer, bevat overigens geen bijzondere vermeldenswaardige qualiteiten. Slechts is dit deel wel overzichtelijk, maar evenmin geheel volledig. (Invloed van maalgraad en stofdichtheid op de kleur).

H. A. J. Hietink.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Limburg. De leden werden den 7en Maart l.l. uitgenoodigd door de Vereeniging van Ingenieurs in Zuid-Limburg om de 50e Algemeene Vergadering der Vereeniging te komen bijwonen. In genoemde vergadering hield Dr. Ing. L. G. Stokvis te Parijs een voordracht over: „Iets over de schakelinrichtingen der geëlectriceerde spoorwegen in Frankrijk“.

De 12e Algemeene Vergadering van den Kring vindt plaats op Vrijdag 27 Maart e.k. in de bibliotheek van het Rijkslandbouwpfstation, 's avonds om 8½ ure. Voordracht door den heer A. H. J. Hintzen, arts te Maastricht, directeur-geneesheer van het gesticht Calvarieberg, over: „Het levenswerk van Pasteur“.

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 23 Maart 1925 des avonds te 8 uur in het Gebouw der H.B.S. aan den 's-Gravendijkwal. Ir. Jhr. R. J. Boddaert zal spreken over: „De invloed van den oorlog op de chemische industrie“.

Utrechtsche Chemische Kring. Vergadering op 12 Maart 1925: Spr. was Dr. I. M. Kolthoff, die een causerie hield over zijn reis naar Amerika. In het eerste gedeelte beschreef hij meer algemeen zijn indrukken over Amerikanen en toestanden in Amerika, en vertelde op welke wijze hij zijn reis had gemaakt (lichtbeelden). In het tweede gedeelte sprak hij over chemische laboratoria der universiteiten, researchlaboratoria en universiteiten in Amerika, waarbij hij trachtte verschillen met toestanden, zooals wij ze kennen, op den voorgrond te stellen.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit van Amsterdam is benoemd tot gewoon hoogleeraar in de organische chemie Dr. J. P. Wibaut, lector aan genoemde Universiteit.

Dr. P. Hermans, scheik. ing., is benoemd tot scheikundige aan de Hollandsche Kunstzijde-Industrie te Breda.

Prof. Dr. B. Sjollema te Utrecht heeft een uitnoodiging ontvangen tot het houden van eenige voordrachten aan de Landbouwhoogeschool te Berlijn.

Dr. A. van Rossem te Delft heeft 16 Maart voor het Rotterdamsch Natuurkundig Genootschap een voordracht gehouden over „Resultaten en problemen van het wetenschappelijk rubber-onderzoek“.

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde (pharmacie met toxicologie) Mevr. J. C. S. van den Hoever-Pomper.

Ir. W. F. Brandsma is benoemd tot scheikundige aan het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

Aan Ir. W. F. Brandsma is op zijn verzoek eervol ontslag verleend als assistent voor de anorganische scheikunde aan de Technische Hoogeschool. Als zoodanig is benoemd Ir. N. B. van Went, thans assistent voor de technische hygiëne.

Van Dr. J. J. van Laar's boek „Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten“ verschijnt binnenkort een Amerikaanse editie.

Voor het Technologisch Gezelschap, de D. S. N. V. „Christiaan Huygens“ en de Delftsche Stud. Amateur Fotografen-Vereeniging zal een lezing (met lichtbeelden) worden gehouden op Dinsdag 24 Maart 1925, te 8 uur n.m., in zaal β van het Gebouw voor Natuurkunde en Electrotechniek, Kanaalweg 2b, te Delft door Dr. C. J. van Ledden Hulsebosch, gerechtelijk expert te Amsterdam en privaats-docent in de leer van de opsporing van het Strafbare Feit aan de Universiteit aldaar, over: „Toegepaste natuurwetenschappen bij de opsporing van misdrijven“.

Natuur-Philosophische Faculteit der Amsterdamsche Studenten. Op 20 Maart heeft Prof. Dr. G. Hondius Boldingh gesproken over „Meelfabricage“. Op Donderdag 26 Maart, 's middags 2 uur, zal een excursie naar de Stoom-Meel- en Broodfabriek „Holland“ en de Ned. Fabriek voor Voedingsmiddeelen „Nefavo“, Zoutkeetsgracht 2, plaats vinden.

De nieuwe tabel (1925) van *Internationale Atoomgewichten* is samengesteld door F. W. Aston, G. P. Baxter, B. Brauner, A. Debiere, A. Leduc, T. W. Richards, F. Soddy en G. Urbain. Zij is voorzien van de noodige literatuur.¹⁾

Van 23 Maart tot 1 April vindt een *boekenveiling* plaats bij de firma Burgersdijk & Niermans, Nieuwsteeg 1, Leiden. De boeken en tijdschriften op chemisch en verwant gebied worden 24 Maart, des avonds te 7 uur, verkocht.

Op 9 Maart heeft Ir. W. H. D. de Jongh, uit Maastricht, voor de Mijnbouwkundige Vereeniging te Delft een voordracht gehouden over de *maatregelen tegen het mijngasgevaar tijdens het schieten in kolenmijnen*, waarvan het volgende verslag in de „N. R. Ct.“ verschenen is. Met behulp van de medegebrachte stukken werden de verschillende schietmethoden aanschouwelijk voorgesteld. Spreker begon met een korte beschrijving te geven van de oude wijze van schieten in de kool met gecompriëerd buskruit, dat in den handel gebracht wordt in den vorm van korte cylinders, voorzien van een centrale opening voor doorlating van de lont. Dit buskruit kon in mijngasrijke kolenlagen niet gebruikt worden en had nog enkele andere nadeelen, b.v. dat het bij te lange bewaring neiging vertoonde tot afschilfering. Toen het dan ook in den oorlog niet meer te krijgen was en men tot het gebruik van veiligheidsontploffbare stoffen bij het schieten in de kool moest overgaan, hebben de meeste mijnen het, ook nadat het na den oorlog weer verkrijgbaar was, niet meer aangeschaft. Bij het schieten met veiligheidsontploffbare stoffen in de kool worden gewoonlijk boorgaten van 2.5 meter maximum lengte in de kool geboord, welke gaten een doorsnede hebben van 40—48 mm. en bij een lengte van 2.5 meter geladen worden met 10—11 patronen van een of andere veiligheidsontploffbare stof, b.v. Rhenaniet.

Daarna werden deze patronen met leempatronen afgedekt, de laatstgenoemde eerst aangedrukt, later min of meer aangestampt en daarna werd de lading, hetzij door middel van lont en slaghoedje, hetzij electrisch ontstoken. Hierbij vormde zich in bepaalde kolenlagen door de min of meer brisante uitwerking der Rhenaniet vrij veel kolengruis en weinig stukkolon. Dit was een nadeel, daar bij het vullen van de wagentjes de grootere stukken het eerst werden opgeschept en het fijne gruis grootendeels in den „afbouw“ achterbleef. Men kwam toen op het denkbeeld om de brisante uitwerking te verzwakken door het vormen van luchtkamers tusschen de lading en de afdekkatronen.

¹⁾ Exemplaren zijn verkrijgbaar bij den Secretaris van den Chemischen Raad voor Nederland, Van 't Hoff-Laboratorium, Utrecht, tegen toezending van f.0.25 per exemplaar (desgewenscht gireeren op postrekening 16088 van Prof. Kruyt).

Hierdoor zou men: 1e. aan ontplofbare stoffen sparen, 2e. zou men in plaats van een brisante (plotseling verbrijzelende) een meer uiteenduwende uitwerking der Rhenaniet verkrijgen en daardoor meer stukken en minder fijnkolen. Om deze luchtkamers te vormen, werden zoogenaamde spaarpatronen of schietproppen in het boorgat gebracht. Eerst werden hiervoor houten stokjes van 25–50 cM. lengte gebruikt, die aan de uiteinden van een rechthoekig daarop aangebracht houten schijfje waren voorzien en na de ontplofbare stoffen in het boorgat werden geschoven, waarna de kleipatronen volgden ter afdekking. Inderdaad werd hierdoor het beoogde doel vrij goed bereikt en worden deze houten spaarpatronen ook nu nog wel op sommige kolenposten gebruikt. Zij hebben echter het nadeel, dat ze bij het niet afgaan van een schot evenals de leempatronen slechts met gebruikmaking van instrumenten kunnen worden verwijderd, hetgeen verboden is. Men is nu onlangs op een der mijnen overgegaan tot een proefneming met de spaarpatronen, die van een soort perkamentpapier gemaakt en met zand gevuld worden (patent Kruskopf). In een boorgat van 2.5 meter lengte werden dan in plaats van 10, slechts 8 patronen geplaatst, elk van 10 cM. lengte en verder werd er een 1.75 M. lange spaarpatroon in geschoven, welke er dus 5 cM. uitstak. De spaarpatroon bestaat uit een plat opgerolden cylinder van perkament, welke met vliegash uit de schoorsteen gevuld werd en een doorsnede had van 25 of 33 mM. De doorsnede van 25 mM. bleek te klein en de vliegash te licht te zijn, terwijl enkel zand als vulling te zwaar bleek te wezen, zoodat de patronen scheurden.

Ten slotte vond men een mengsel van zand en vliegash, dat zeer goed voldeed. Door het gebruik van deze patronen spaarde men 2 patronen per boorgat. Elke patroon kost f 0.11, zoodat men (de kosten van een spaarpatroon van 1.75 M. lengte bedragen ongeveer f 0.05) op elk boorgat pl.m. f 0.17 spaart. Indien het gebruik van deze spaarpatronen bij het schieten in de kool goed blijft bevalen, zullen ze wellicht ook bij het schieten in de steen worden beproefd. Wanneer men rekent, dat op een mijn met harde koollagen al gauw 200 boorgatladingen per dag in de kool worden ontstoken, zou dit een besparing geven van f 34 per dag of ruim f 10.000 in het jaar. Bovendien krijgt men een verhooging van het gehalte aan stukken van pl.m. 30 pct.

De 1.75 M. lange spaarpatroon wordt tengevolge van het schieten tot een 30 of 40 cM. lange prop in elkaar gedrukt, die daarna uiteen scheurt. De daarbij vrijkomende steenstof verhindert min of meer het optreden van vlammen buiten het boorgat, zoodat dit tevens een beveiliging is tegenover mijngas- en kolenstofgevaar, terwijl bij weigerende schoten de prop er snel en gevaarloos uitgetrokken kan worden. Wil men nog zekerder zijn tegenover het mijngasgevaar, dan slaat men in den mond van het boorgat een conisch stuk koper, waaraan een lus van ijzerdraad is bevestigd, waarin men een van onder spits toeloopt, met steenstof gevuld papieren zakje kan steken. Het tengevolge van de explosie opdwarende steenstof verstikt dan dadelijk de vlam. In de Belgische mijnen doet men dit, door vóór elk boorgat een horizontaal plankje op een stok te plaatsen; op het plankje wordt dan de steenstof opgehoopt. Den laatsten tijd is men er in de mijngasrijke mijnen in België toe overgegaan, veiligheidsontplofbare stofpatronen te gebruiken, b.v. Flammivore of Baleniet, welke omhuld zijn met een 3–5 mm. dikke zoutlaag van fluoorcalcium of fluoornatrium. Door de hitte der ontploffing ontstaan dan „fluoorassen” welke elke vlam onmiddellijk dooven. Voor het schieten in de steen wordt de fluoorzoutomhulling 3 mm. dik genomen en slechts over het cylinderooppervlak van de patronen aangebracht. Voor het schieten in de kool wordt de laag 5 mm. dik gemaakt, omdat het mijngas- en kolenstofgevaar daar veel groter is. Zij omsluit dan de patroon geheel en al, dus ook aan de uiteinden. In het laatste geval kan natuurlijk slechts één patroon in het boorgat worden gebruikt en bevat zulk een patroon daarom 250 gram springstof in plaats van 100 gram. De patronen met 5 m.m. dikke omhulling zijn dan ook 2½ maal zoo lang als die met 3 m.m. dikke omhulling. Als andere voorzorgsmaatregel tegen het mijngasgevaar worden tegenwoordig op de kolenposten in de Fransche en Belgische mijnen 1.5 meter lange boorgaten voorgeboord en deze na lading opzettelijk ontstoken, teneinde het mijngas over een groote afstand tot uitstrooming te brengen (provocation des dégagements instantanés de grisou). Deze boorgatladingen worden, zooals spreker o.a. in de Nord du Rieu du Coeur bij Mons heeft kunnen zien, alle tegelijk van uit een door perslucht geventileerde vluchtkamer nabij de schacht electrisch tot ontsteking gebracht, nadat alle arbeiders de mijn hebben verlaten. Er komt dan zóóveel mijngas vrij, dat daardoor de richting van den luchtstroom dikwijls gedurende verscheidene uren wordt omgekeerd. De kolenwerkfronten zijn dan echter over een diepte van pl.m. 6 meter in de kool mijngasvrij en men heeft minder kans

op dodelijke ongevallen of verstikkingen tengevolge van onvoorziene mijngasdoorbraken.

Verder zijn er voor de arbeiders aparte luchtwegen aangelegd en vluchtkamers gebouwd, die geventileerd worden door samengeperste lucht, welke door een op manshoogte horizontaal aangelegde luchtleiding stroomt. In deze leiding zijn net zooveel kleine openingen gemaakt, als er arbeiders in die afdeeling zijn. Elke arbeider houdt dan zijn mond aan zulk een opening tot het mijngas weg is. Indien in de mijn minister Stein in Duitschland, waar onlangs 139 menschen zijn omgekomen, dergelijke vluchtkamers waren beschikbaar geweest, waren vermoedelijk veel arbeiders gered. Gelukkig hebben slechts enkele van onze mijnen mijngasrijke kolenlagen en daarin komt het mijngas nog maar in betrekkelijk gering gehalte voor, zoodat de daartegen genomen maatregelen ruim voldoende zijn gebleken.

INGEKOMEN VERHANDELINGEN.

Voor het Rec. trav. chim.:

J. B. Menke, Nitrierung mit Nitraten. II.

H. ter Meulen, Le dosage de l'azote dans la houille, le coke et les matières albuminoïdes.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

Emil Abderhalden, Handbuch der biol. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 6, Heft 2, Fette; Urban und Schwarzenberg, Wien, 1925; 568 blz.

Idem, Abt. IV, Teil 1, Heft 2, Fermentforschung; 261 blz.

A. S. Pearse, Cotton in North Brazil; Int. Fed. Master Cotton Sp. and Manufact. Ass., Manchester; 130 blz.

E. Knecht and E. Hibbert, New Reduction Methods in Volumetric Analysis; Longmans Green, London, 1925; 134 blz.

A. Monvoisin, Le lait et les produits dérivés; Vigot, Paris, 1925; 470 blz.

J. Fritsch, Colles et Mastics; Girardot, Paris, 1925; 342 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Hun, die zich schriftelijk wenden tot den hoofdredacteur (of de redactie in 't algemeen), wordt verzocht porto in te sluiten voor het antwoord per brief of wel voor de opzending naar den drukker of voor de inwinning van informaties.

D. te M. Bedoeld boek is: Bibliotheca Chemico-mathematica, 2 vols.; Henry Sotheman and Co., 140 Strand, London W. C. 2. Het is in 1921 uitgekomen en beslaat 964 blz.

v. R. te D. Wij kunnen U nog noemen: „Technisch woordenboek in vier talen”, samengesteld onder leiding van P. W. Scharroo, Kapitein der genie, waarvan wij het derde deel („Materialen”) in handen kregen en dat ons wel geslaagd lijkt.

H. te R. De bespreking van een boek wordt natuurlijk liefst spoedig verwacht. Het boek wordt het eigendom van den bespreker.

P. te D. Voor Uw doel is aanbevelenswaardig: D. A. Clibbens, The Principles of the Phase Theory (Heterogeneous Equilibria between Salts and their Aqueous Solutions); London, 1920, 382 blz.

P.—N. I.— & E. H. te A. Wend U voor de adressen van importeurs der genoemde chemikaliën en verdere inlichtingen tot het „Adressenbureau” van „Chemie & Industrie” Amsterdam, 115, O.Z. Voorburgwal.

K. te R. Dank voor de toezending der 2 exempl. van de brochure „Nieuwe toepassing van chloorcalcium in de rubbercultuur, de sigarenindustrie, enz.” van de N.V. Krul's Chemikaliënhandel te Rotterdam. Wij zonden één exemplaar aan den aanvrager en het tweede aan bovengenoemd „adressenbureau”.

De Heer H. G. Bom Jr., 2de secretaris van de Museum-Commissie der Kon. Nederl. Brandweer-Ver., 's Gravenhage, Wilh. v. Pruisenstraat 28d, ontvangt gaarne een opgave van alle fabrieken, waar brandweercorpsen zijn.

F. te H. Het adres van het kantoor der N.V. Krul's Chemikaliënhandel is: Rotterdam, Gaffelstraat 27; interl. telefoon No. 30352.

v. L. te T. Dat Dr. A. D. Donk, Verspronckweg 100, Haarlem, sedert 1 Jan. 1925 secretaris-penningmeester is der Nederl. Chem. Vereeniging, is medegedeeld op blz. 1 van het Chem. Weekblad van 3 Januari 1925. Onder alle „Mededeelingen van het Algemeen Bestuur” is zijn naam en adres afgedrukt (zie blz. 2, 13, enz.). De rubriek „Gevraagde en aangeboden betrekkingen” heeft natuurlijk geen secretaris-penningmeester, wel elk der secties van de Nederl. Chem. Ver.

Dat het secretariaat en penningmeesterschap der Nederl. Chem. Vereeniging in één hand vereenigd zijn en dat Dr. Donk thans deze functie vervult, vindt U in het Verslag der Alg. Verg. van 30 Dec. 1924 (Chem. Weekblad 1925, blz. 22, 2de kolom en blz. 26 eerste kolom, regels 1 tot 3).

v. I. te D. De contributie voor de American Chemical Society bedraagt 17½ dollar per jaar. Daarvoor ontvangt men franco: J. Am. Chem. Soc., Chem. Abstracts en Ind. Eng. Chem., de drie tijdschriften van genoemde vereeniging. Men moet door twee of drie leden worden voorgedragen. Aanmeldingsbiljetten heeft de hoofdredacteur van het Chem. Weekblad in beperkt aantal beschikbaar. Verdere gewenschte inlichtingen geeft ook Dr. Ch. L. Parsons, Secretary, 1709 G Street N.W., Washington, D. C., U. S. A.

T. te D. Van „H. S. Taylor, A treatise of physical chemistry” bevindt zich een aankondiging ter drukkerij.

H. te A. Dank voor den door U gezonden gebonden jaargang van het Chem. Weekblad.

F. te H, I. B. te L. en anderen. Wend U voor het verkrijgen van een exemplaar der brochure over de binding van stikstof tot generaal C. F. Gey van Pittius, Den Haag, Riouwstraat 50, lid der Nederl. Chem. Vereeniging.

L. te 's G. Silumine is een tegen zuur bestendige silicium-aluminiumlegering van de Frankfurter Gold- und Silber-Scheidungsanstalt. Deze zal U wel nadere inlichtingen willen geven.

M. te H. De brochure over furfurol van de Miner Laboratorien is indertijd uitvoerig besproken in „Chemie en Industrie”; zij is herhaalde malen uitgeleend en ten slotte niet terug ontvangen.

R. te A. - Zie o.a.: „W. Fuchs, Der gegenwärtige Stand des Gärungsproblems” (Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr., Stuttgart, 1922) en de daar aangehaalde literatuur. Misschien wil een onzer lezers U nog andere monografieën op dit gebied noemen.

v. R. te R. Dank voor jaarg. 1924 v.h. Recueil.

C. te 's-H. Aluminiumplaten levert de firma Boudewijnse te Amsterdam (Jac. Obrechtstraat 3).

Gron. Nat. Phil. Fac. Ver.

Oplossing van het chem. kruiswoord-puzzel.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
b	u	t	y	l	×	v	e	n
10	r	a	t	×	a	b	l	×
13	o	l	×	c	n	o	a	g
16	×	a	×	17	a	t	m	×
19	m	a	a	21	g	×	e	×
24	×	u	r	o	t	r	o	p
25	a	i	d	m	×	z	×	t
27	m	×	e	×	28	c	u	o
29	i	r	×	30	f	r	u	i
32	n	a	t	×	34	b	r	k
36	e	s	t	e	r	×	37	a

Uitslag: Totaal aantal inzenders(sters) 33 en wel 23 uit Groningen. Aantal goede oplossingen 8, waaronder één uit Arnhem. Voor den hoofdprijs kwamen dus slechts 7 in aanmerking.

Na loting werd de hoofdprijs toegekend aan den Heer J. Brust, chem. doct. alhier.

De verdere prijzen werden na loting toegewezen aan: Mej. J. Anema, chem. cand., Mej. A. G. van der Wal, chem. stud. en den Heer J. B. Buys, chem. cand. (Arnhem).

Het is in het belang van vele leden der Nederl. Chem. Vereeniging, dat alle *vacatures op chemisch en verwant gebied* worden vermeld in het Chem. Weekblad, hetzij in de advertentierubriek, hetzij onder „Personalia”. Allen, die op de plaatsing van dergelijke advertenties invloed kunnen uitoefenen of berichten over vacatures kunnen inzenden, wordt dringend verzocht dit te doen.

Wij vernemen, dat de banden voor Chem. Weekblad en Rec. trav. chim. thans gereed zijn en spoedig aan de bestellers worden toegezonden.

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.

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 aangeboden:

Chem. Weekblad 1903 t/m 1917, geb.
Chem. Ztg. 1908 t/m 1918, geb.
Chem. Centr. 1902 t/m 1907, geb.
Apoth.-Ztg. 1908 t/m 1916, geb.
Zentr. Arzneimitt. K. 1913—1914, geb.
J. Zenneck, Lehrb. drahtlosen Telegraphie, 1915.
J. Am. Chem. Soc. 1920, '21, '22 en '23.
Ind. Eng. Chem., 1920, '21, '22 en '23.
Winkler-Brunck, Massanalyse, 1920, geb.
Cannizzaro, Historische Notizen und Betracht. ü. d. Anw. d. Atomtheorie i. d. Chemie u. ü. d. Systeme d. Konst. form. v. Verbind., 1913.
Werken van Huygens XII, XIIIa, XIIIb, XIV.
A. F. Holleman—E. H. Buchner, Leerboek der anorganische Chemie, 8ste druk (1924), geb.
Academia Groningana 1614—1914, Gedenkboek met register.
Diverse dissertaties, zie blz. 144 der vorige afl.
van Deventer, Physikalische Chemie, 2e Aufl., 1901; 3e Aufl., 1906.
E. Cohen, Vorträge für Ärzte 1907; Qua Vadimus; Photographie of Karikatuur? Uit het leven van Joseph Black, enz.
J. P. Treub, Over fabriekscontrole bij de vetsplitsing.
Max Roloff, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, 1902.
A. Müller, Die Theorie der Kolloide, 1903.
H. Shipley Fry, The Electronic Conception of Valence, 1921.
R. van Eecke, De Nederlandsche Thysanoptera, 1922.
Mej. L. Kaiser, De segmentale innervatie bij de duif, 1923.
Diverse overdrukjes, zie blz. 144 der vorige afl.
Physica, April en October 1921. De Ingenieur, No. 12, 1921.
Comp. rend. 178, No. 27 (1924). Arch. Néerl., 2e afl. 1915.
Ann. Report Geophysical Lab. Carnegie Instit., 1921 en 1922.

Ter overneming gevraagd:

Holleman, Anorg. chemie.
Analytische balans.
Viscosimeter volgens Engler.
Ontvlammingspunt-toestel volgens Pensky-Martens.

Zij, die nummers van Chem. Weekblad en Rec. trav. chim. wenschen te ontvangen, ter completeering van jaargangen, gelieven zich te wenden tot den hoofdredacteur.

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