

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. — Gevraagde en aangeboden betrekkingen. — H. A. J. Pieters, scheik. ing., Over het "Journal of Chemical Education". — Dr. D. J. Hissink en Dr. Jac. van der Spek, Het wezen van den zuurgraad van den grond. — C. W. A. Lely, mijning., De structuur der dihydrobenzolen en enkele verwante verbindingen. — Boekaankondigingen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Adresveranderingen:

- L. A. v. d. Ent, scheik. ing., 's-Gravenhage, L. van Meerder-voort 320.
E. Ferman, scheik. ing., Pankalan Brandan (S.O.K.), p. a. Bat. Petr. Mij.
F. Groeneveld, scheik. ing., Amsterdam, Hoofdweg 148^{II}, adj. insp. v. d. arbeid.
G. J. Lambert, scheik. ing., Helmond, Aarlerixtelsche weg 14.
C. J. Rondberg, scheik. ing., Valenciennes, dir. de la S. A. La Soie de Valenciennes.
E. L. Swart, chem. cand., Amsterdam, Amstelveense weg 47 (p. a. Kamerling).
E. Schwarz, scheik. ing., Schiedam, Nieuwe Haven 157 (voorloopig).
L. Elfrink, scheik. ing., 's-Gravenhage, Willem de Zwijgerlaan 77 (nà 15 October).
D. J. van Wijk, Rijswijk (Z.H.), Frederiklaan 25, 1e luit. veld-art.

* *

Gevraagde en aangeboden betrekkingen.

Aangeboden betrekking:

Fabriek van vernis, verf en Japanlakken zoekt met 1 Nov a.s. voor haar lab.: scheik. ing., bij voorkeur Delft, eenigszins gespecialiseerd in oliën en vetten of andere richting, in verband met het bedrijf; met veel practischen zin en animo zich in de behoeften van het bedrijf in te werken. Samenwerking met tegenwoordigen functionaris gedurende korten tijd zeer gewenscht.

Brieven, gefrankeerd voor doorzending, te zenden aan den secr.-penningm. der Ned. Chem. Vereeniging.

* *

De leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging, welke nog niet aan financieele verplichtingen over 1925 voldaan hebben, ontvingen d.d. 1 September van den Secretaris-Penningmeester een schrijven, waarin hun verzocht werd, ten spoedigste aan hunne verplichtingen te voldoen. Aan leden, welke 1 November a.s. nog niet hunne contributie hebben voldaan, zal met ingang van dien datum de toezending der periodieken worden gestaakt (voor leden in het buitenland geldt deze mededeeling tot 1 December).

Dr. A. D. DONK, secr.-penningm.
Haarlem, Verspronckweg 100; tel. 12928,
postgiro N. Ch. V. 7680.

37:54(05)

OVER HET "JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION".

door

H. A. J. PIETERS.

Reeds geruimen tijd heb ik het plan, een en ander mede te deelen over dit nieuwe Amerikaansche tijdschrift, dat zeker de moeite waard is, om er kennis mede te maken. Het werd gesticht door de Division of Chemical Education van de American Chemical Society. Deze Division was opgericht in 1922, en sedert sterk in ledental toegenomen, zoodat tenslotte het aantal artikelen en lezingen, gehouden op de halfjaarlijksche bijeenkomsten, te groot werd, om door de bestaande periodieken te kunnen worden opgenomen. Het resultaat was in 1924, dat de Division besloot tot het uitgeven van het onderhavige tijdschrift. Het doel is omschreven in de volgende woorden van den uitgever:

1. To act as a medium for bringing before chemistry-teachers the timely papers given before the Division of Chemical Education of the American Chemical Society and other valuable papers of like nature and thereby conserve any worthwhile work done in Chemical Education.
2. To encourage community of effort in any instituted reforms, furnishing a medium through which significant reports, studies and experiments will be given wide circulation.
3. To encourage sufficient research among the teachers so that the proper investigational atmosphere may prevail in our class rooms.
4. To keep the teacher and student in closer touch with current opportunity furnished by the American Chemical Society and other scientific organizations and institutions.

En in het eerste artikel voegt Slosson er aan toe:

How can we increase the living links between the school and outside world?

Bij het doorwerken van wat er tot nu toe verschenen is van dit in omvang en beteekenis groeiende tijdschrift, kan men niet anders zeggen, dan dat het de door den uitgever gestelde verwachtingen niet teleurstelt. Wel vinden wij er vogels van sterk uiteenlopende pluimage, maar het geheel is goed en enthousiast, en een welkome aanwinst op een gebied, waarop nog veel te doen is.

In den eersten jaargang vinden wij resultaten van het werk, dat een commissie uit de Am. Chem. Society is begonnen, n.l. om te komen tot een minimum pro-

gramma voor den eersten leergang in scheikunde 1e. op universiteiten en 2e. voor de High Schools, waaraan dan verbonden is het moeilijke vraagstuk van de aansluiting van die beide leergangen. Wij vinden in den eersten jaargang het concept van bedoelde commissie, en verschillende artikelen met commentaar. De commissie heeft zich de volgende vragen voorgelegd.

1. To prepare an outline for high school chemistry which is satisfactory for students who wish to get a general knowledge of chemistry as for those who are going to college.

2. To list only the minimum essential topics which are common to all localities so that the high school teacher will have time in developing the course to supplement these minimum topics with material which he considers especially suitable for his locality or for the future work of his students.

3. To prepare an outline which would cover the essentials of any State requirements.

4. To prepare an outline which would be in tune with the syllabus of the College Entrance Board.

Tevenis geeft de commissie aan, wat den leeraar moet leiden bij de ontwikkeling van het grondplan. Zij noemt daarbij:

het doen uitkomen van de beteekenis van de chemie in de maatschappij, de aangegeven onderwerpen geheel naar eigen inzicht te rangschikken, bij den leerling te ontwikkelen opmerkingsgave en zuivere gedachtengang, te bevorderen het maken van goede aantekeningen van proeven,

te bevorderen, dat de chemie-cursus zal worden gegeven nadat de leerlingen reeds een jaar les hebben gehad in "general science",

voort te bouwen op het vroeger geleerde,

te bevorderen, dat de leerlingen nog andere boeken dan hun leerboek gebruiken, den nadruk te leggen op de algemeene beginselen.

Daarna volgt de lijst van onderwerpen welke de minimum eischen vormen.

Wat het minimum eerste jaar scheikunde college aangaat, werd het volgende beoogd:

1. To prepare an outline for college chemistry which is satisfactory for students who wish to get a general knowledge of chemistry as well as for those who are to continue their work in chemistry.

2. To list only the minimum essential topics which are common to all localities, so that the teacher will have time in developing the course to supplement these minimum topics with material which he considers especially suitable for his locality or the future work of his students.

3. To prepare an outline which would not be a repetition of the Standard High School Course in Chemistry. Ook hier volgen analoge wenken voor den docent en vervolgens een lijst van onderwerpen. Van de lijst voor de High School noem ik de volgende hoofdgroepen, die in het verslag uitvoerig worden onderverdeeld:

Water; zuurstof; waterstof; wetten, hypothesen en theorieën; symbolen, gewichts- en volume-betrekkingen in chemische reacties; lucht; stikstof; oxyden van stikstof; salpeterzuur; ammonia; zuren, basen en zouten; ionentheorie; zwavel; oxyden van zwavel; zwavelzuur; zwavelwaterstof; halogenen; koolstof; koolstofdioxyde; koolmonoxyde; metalen algemeen; na-

trium; calcium; ijzer; aluminium; koper; droge distillatie van hout en van steenkool; petroleum; enkele organische stoffen.

Er wordt verder een lijst van aanvullingsonderwerpen toegevoegd.

Het minimum programma voor het eerste jaarscollege bevat de volgende hoofdstukken:

1. Bouw der materie: hoofdwetten, atomen, molekulen, electronen; eigenschappen van gassen; molekulaire- en atoomgewicht; symbolen, formules en berekeningen; valentie; vergelijkingen en berekeningen. 2. Het periodiek systeem: geschiedenis; bespreking der tabellen. 3. Fosforgroep. 4. Ionogenen: zuren, basen en zouten; theorie van Arrhenius; reacties van ionen; chemisch evenwicht. 5. Zwavelgroep. 6. Halogenen. 7. Oxydatie en reductie en electrochemie. 8. Koolstofgroep. 9. Kolloidchemie. 10. Metalen.

Om deze voorstellen van de bovengenoemde commissie groepeeren zich artikelen van verschillenden aard, handelend over allerlei daaruit volgende onderwerpen. B.v. voorstellen omtrent bestaande leerboeken; het voor of tegen van electronentheorie in een eerste scheikunde cursus; over nomenclatuur, enz.

Daarnaast vinden wij belangrijke artikelen over de eischen, die men aan het scheikunde onderwijs en de docenten moet kunnen stellen, terwijl de redactie naar aanleiding daarvan een betere salariering bepleit. Bowers bepleit de voordeelen van laboratoriumwerk voor beginners, terwijl andere artikelen gewijd zijn aan het onderwijs in analytische chemie, chemische technologie en landbouwchemie. Ook worden ons de tests (o. m. die van Powers) niet onthouden, die voor ons wel geen bevredigende oplossing zullen zijn, maar om hun merkwaardigheid hier worden vermeld.

Het tijdschrift werkt verder actief mede aan de invoering van het metriek stelsel.

De algemeene inhoud is als volgt ingedeeld:

Editor's outlook, dan verschillende artikelen, vervolgens verenigingsnieuws, uittreksels uit artikelen, die in andere periodieken zijn verschenen, en boekbespreking.

De inhoud strekt zich ook uit over psychologische onderwerpen, voor zoover die voor de lezers van beteekenis kunnen worden geacht, terwijl ook artikelen uit andere landen worden opgenomen.

Dat het tijdschrift succes heeft, mag worden afgeleid uit de geweldige uitbreiding, die het heeft ondergaan. De tweede jaargang, waarvan nu 8 nummers zijn verschenen, telt reeds over de 700 bladzijden.

Behalve de reeds genoemde onderwerpen, die de hoofdschotel vormen, vinden wij van tijd tot tijd korte mededeelingen uit het leslokaal, b.v. over demonstratie-proeven, voorbeelden van lessen over bepaalde onderwerpen, aanwijzingen over het oplossen van vraagstukken, nieuwe modellen van het periodiek systeem, atoommodellen, tests, resultaten van gehouden enquêtes, en daarnaast soms zeer naïeve opmerkingen, verzen met betrekking op de chemie, dramatische bewerkingen van enkele onderwerpen, uittalingen van leerlingen, enz. De tweede jaargang ontwikkelt zich volgens de lijnen, die de eerste reeds aangeeft. Men vindt er toeneming van het aantal en den omvang der artikelen betreffende theoretische en toegepaste chemie.

Merkwaardig is een artikel, dat antwoord geeft op

de vraag van een pas aangesteld docent, die niet weet hoe te beginnen, en vooral moeite heeft met het inrichten van een eenvoudig laboratorium.

Een belangrijke instelling lijkt mij verder, dat een commissie van de Am. Chem. Ver. een lijst van onderwerpen publiceert, welke aanleiding kunnen geven tot zelfstandig onderzoekswerk voor docenten, die daartoe niet al te best in de gelegenheid zijn. De tweede jaargang bevat vervolgens enkele opstellen over onderwerpen uit de geschiedenis der chemie.

Ten slotte wil ik een en ander mededeelen over een heel merkwaardige instelling, n.l. de Prize Essay Contest van de Am. Chem. Ver.

De heer Garvan, voorzitter van de Chemical Foundation, heeft in 1923 een fonds gesticht voor het doel, dat genoemd is: *National Prize Essay Contest*. De bedoeling is, te bevorderen, dat de Amerikaansche jeugd een goed inzicht krijgt in de beteekenis van de chemie voor 's lands welvaart en verdediging. Daartoe worden jaarlijks in elke staat 6 prijzen beschikbaar gesteld, voor de leerlingen van alle middelbare scholen, voor de 6 beste opstellen, die ervan blijk geven, dat de schrijver de beteekenis van de chemie in het nationale leven duidelijk heeft begrepen.

Vervolgens zijn 6 hoofdprijzen beschikbaar gesteld, bestaande uit een studiebeurs in chemie aan Yale University of Vassar College. De geheele regeling werd opgedragen aan de Am. Chem. Ver. Na het succes, dat de wedstrijd had, heeft de heer Garvan het fonds vernieuwd en uitgebreid ook voor studenten van universiteiten.

De beoordeeling werd opgedragen aan een jury, waarin de verschillende staten waren vertegenwoordigd. Door een geleidelijke schifting door plaatselijke en landelijke commissies kon het groote aantal opstellen vlot worden beoordeeld.

De volgende 6 onderwerpen werden door de commissie aan de deelnemers opgegeven, waaruit deze dus hun keuze konden doen:

Relation of Chemistry to Health and Disease.	
" " " " the Enrichment of Life.	
" " " " Agriculture and Forestry.	
" " " " National Defense.	
" " " " the Home.	
" " " " the development of the Industries and Resources in your State.	

Om de leerlingen van middelbare scholen het werk gemakkelijker te maken, werden een 5-tal boeken zoo goedkoop mogelijk verspreid. Deze boeken zijn op zichzelf zeer belangrijk en hebben veel bijgedragen tot het doel van den wedstrijd.

In 1924 werden 20.000 stel der genoemde boeken, waarover straks meer, portvrij verspreid. Het resultaat schijnt verrassend te zijn. De vraag naar scheikundeboeken van dezelfde strekking is sterk toegenomen. De verschillende radiostations namen gelijksoortige onderwerpen in hun programma's op, en het aantal lezingen over de chemie nam geweldig toe.

In het geheel zijn er ongeveer 500.000 opstellen ingekomen. De 6 bekroonde vinden wij afgedrukt in het eerste nummer van het J. of Chem. Ed. van dit jaar.

De 5 boeken, die in zoo grooten getale zijn verspreid, zal ik met een enkel woord hier beschrijven.

1. Het eerste is te zeer bekend om bespreking noodig te maken, n.l. *Life of Pasteur, by Vallery-Radot*; zooals bekend is, is dit een heel goed boek over den grooten onderzoeker.

2. Het tweede is *Creative Chemistry, by Slosson*, dat eenigen tijd geleden reeds in het Chem. Weekblad is aangekondigd. De schrijver heeft het zeldzame en bewonderenswaardig talent, om gemakkelijk en boeiend te schrijven over onderwerpen, die het lekenpubliek, waarvoor het boek is geschreven, meestal afschrikken. Slosson doet het zoo goed, dat het boek ook voor den meer ingewijde interessante lectuur wordt, iets wat men van een populair werk zelden kan zeggen. Het is zeer enthousiast en geestig geschreven.

3. Het derde is *Riddle of the Rhine, by Victor Lefebvre*, en is een zakelijke verhandeling over den chemischen oorlog en de beteekenis van de georganiseerde Duitsche chemische industrie voor, gedurende en na den wereldoorlog. Het boek bevat vele interessante gegevens, doch mist de levendigheid van Slosson's werk.

4. *Discovery, the Spirit and Service of Science, by Gregory* is een hoogstaand werk, dat als het ware doortrokken is met den geest van den onderzoeker. De schrijver tracht het publiek te doen inzien, hoe de eeuwen door moeizaam is voortgewerkt aan de ontwikkeling van de wetenschap, het bevat vele historische wetenswaardigheden over groote werkers en hun leven, en wekt ertoe op, dat het wetenschappelijk onderzoek meer algemeene waardeering zal te beurt vallen.

5. Het vijfde boek is veel kleiner dan de andere, en is het verslag van een commissie, bestaande uit medici en chemici. Daarin wordt met klem aangedrongen op een georganiseerde samenwerking van medici en chemici, ten einde ten slotte te kunnen geraken tot de oplossing van verschillende vraagstukken, waarop de wereld noode wacht. Zij wijzen op de uitstekende en verrassende resultaten, die de mobilisatie van gelijksoortige krachten in den wereldoorlog heeft gehad, en op het werk, dat reeds gedaan is, en leiden daaruit af, dat van de voorgestelde samenwerking veel heil te verwachten is. Verder wordt nagegaan, in hoeverre bestaande instellingen in Amerika en in Europa reeds voldoende aan het beschreven ideaal.

Om tegemoet te komen aan de toegenomen vraag naar populaire lectuur over de chemie en hare toepassingen, heeft de Chemical Foundation verschillende vooraanstaande personen uitgenoodigd, om mede te werken aan een boek over de Amerikaansche chemische industrie. Het resultaat was het eerste deel van een boek, getiteld: *Chemistry in Industry, a cooperative work intended to give examples of the contributions made to industry by chemistry*.

Wij vinden er weinig of geen chemie, maar wel interessante beschrijvingen van belangrijke industrieën, waarbij telkens wordt aangegeven, waar de chemie ingrijpt en regelt, en in hoeverre van de chemie verbeteringen in het beschouwde bedrijf worden verwacht. Gezien het groot aantal medewerkers zal het niet verwonderen, dat de aard der opstellen uiteenlopend is. Over het geheel is het een prettig en enthousiast boek, goed uitgegeven en fraai geïllustreerd. Wij vinden er verhandelingen over: alcohol, kooks en bijproducten, katoen en bijproducten, elektro-chemische industrieën, meststoffen, glas, ijzer en

staal, leer, "Packinghouse Processes", papier, parfumerieën, petroleum, fotografie, rubber, textiel- en verschillende andere industrieën. Steeds wordt erop gewezen hoe men erop uit is, een uitweg te vinden voor afval- en bijprodukten, op de verliezen die het zijn van verwaarloozing daarvan, enz. *)

Zierikzee, Augustus 1925.

631.134 HET WEZEN VAN DEN ZUURGRAAD VAN DEN GROND ¹⁾

door

D. J. HISSINK en JAC. VAN DER SPEK.

Wanneer men grond met water schudt, blijkt in vele gevallen deze waterige grondsuspensie zuur te reageren. De grond moet dus stoffen bevatten, die met water in aanraking gebracht, in staat zijn waterstofionen af te splitsen.

Deze stoffen moeten in hoofdzaak de kleisubstantie en de humussubstantie zijn. Er moeten dus, wat men zou kunnen noemen, kleizuren en humuszuren bestaan.

Men neemt algemeen aan, dat de grond uitwisselbare of adsorptief gebonden basen (Ca, Mg, K, Na) bevat. Aangezien bij behandeling van den grond met een oplossing van een neutraal zout, er niet alleen een uitwisseling van basen uit den grond met het kation van het zout plaats heeft, maar de grondsuspensie tevens zuurder wordt, moet de grond ook uitwisselbare waterstof bevatten. De hoeveelheid kation, die uit de zoutoplossing verdwijnt, blijkt aequivalent te zijn met de hoeveelheid basen plus waterstof, die door den grond aan de oplossing wordt afgegeven.

De kolloidale gronddeeltjes zijn in water elektrisch negatief geladen. — Het ligt nu voor de hand, om aan te nemen, dat bij deze deeltjes de uitwisselbare basen en de uitwisselbare waterstof gedeeltelijk geïoniseerd zijn, aldus rondom deze deeltjes een elektrische dubbellaag vormend. In de buitenste helft van de dubbellaag bevinden zich dus Ca-, Mg-, K-, Na- en ook H-ionen. De korresponderende negatieve ionen in de binnenste helft van de dubbellaag moeten wel uit de zuurresten van de bodemzuren bestaan.

Bij kleizuren zal deze zuurrest wel bestaan uit een verbinding van Al_2O_3 en SiO_2 ; kleizuren moeten een soort aluminiumkieselzuren zijn. Bij humuszuren is deze zuurrest van organische samenstelling.

De waterstofionen in de buitenste helft van de elektrische dubbellaag geven de waterige grondsuspensie een zuur karakter, vooropgesteld, dat die grondsuspensie alleen deeltjes van kolloidale grootte, en grooter, bevat. Gaan de kolloidale deeltjes over in deeltjes van moleculaire afmetingen, dan gaat het bodemzuur over in een waar zuur, dat vrije H-ionen in het water afsplitst. En deze waterstofionen zullen de grondsuspensie mede zuur doen reageren.

De klei-deeltjes zijn niet kleiner dan kolloid-dispers, wel grooter. Bij kleigronden, die geen andere ver-

bindingen bevatten, die op den zuurgraad van invloed kunnen zijn (humus, koolzure kalk, zure sulfaten), wordt de zuurgraad van de waterige grondsuspensie dus *alleen* bepaald door de waterstofionen in de elektrische dubbellaag rondom de kleideeltjes. Het aantal H-ionen in deze dubbellaag is afhankelijk van het gehalte aan uitwisselbare waterstof van de kleideeltjes en den dissociatiegraad van de kleizuren.

Op grond van verschillende feiten, meenen wij de kleizuren van de onderzochte Nederlandsche gronden als buitengewoon zwakke zuren te mogen beschouwen.

Humusstoffen kunnen in alle graden van verdeeling optreden, dus ook in molekulaair-disperse, ware oplossingen voorkomen. Bij gronden, die humusstoffen bevatten, wordt de zuurgraad van de waterige grondsuspensie dus zoowel door de waterstofionen in de dubbellaag, als door de waterstofionen, die vrij in het water voorkomen, bepaald.

De sterkte van de humuszuren zal van grooten invloed op de concentratie aan H-ionen zijn. Wij zijn van meening, dat onder de humuszuren, naast zeer zwakke zuren, ook zuren van matige sterkte voorkomen.

Verscheidene onderzoekers hebben gevonden, dat de H-ionenconcentratie van zure grondsuspensies, bij toenemende verdunning afneemt. Op grond van dit verschijnsel en van andere overwegingen schrijven Salter en Morgan het zuur zijn van den grond toe aan de grootere adsorptie van de OH-ionen dan van de H-ionen van het water door de kolloidale gronddeeltjes.

Bradfield heeft dit verschijnsel waargenomen bij bodemsuspensies van enkel minerale, kolloidale deeltjes. Graphisch voorgesteld kreeg hij eenzelfde kurve, als wanneer hij de proef deed met een azijnzuuroplossing. Bradfield schrijft het zuur zijn van den grond dan ook toe aan een waar zuur van kolloidale afmetingen, zwakker dan azijnzuur.

Dat de H-ionenconcentratie van zure grondsuspensies bij verdunning afneemt, kan bij gronden, die geen ware zuren bevatten, alleen toegeschreven worden aan vermindering van het aantal der kolloidale deeltjes. Verwijderd men bij deze gronden alle kolloidale deeltjes, dan moet men een neutrale reactie verkrijgen, zooals Rice en Osugi ook hebben geconstateerd.

In aansluiting hieraan wijzen wij er op, dat het nu ook duidelijk is, waarom het heldere filtraat (centrifugaat) van een waterige grondsuspensie meestal iets alkalischer reageert dan de grondsuspensie zelf. Door het filtreren (centrifugeeren) worden de kolloidale gronddeeltjes geheel of gedeeltelijk weggenomen en daarmee ook de H-ionen in de dubbellaag rond deze deeltjes.

Vanwege dit verschil in zuurgraad tusschen suspensie en het filtraat daarvan, wordt de p_H van gronden altijd aan suspensies gemeten. Voor deze bepalingen wordt gebruik gemaakt van een z.g. roerelektrode. Tijdens de meting wordt er in de suspensie geroerd en tevens wordt er waterstofgas door geleid. Zet men onder het meten de roerder stil, dan stijgt de p_H -waarde van de suspensie plotseling vrij aanzienlijk (bijv. van p_H 4.2 op 4.6). Zet men daarna den roerder weer in werking, dan vindt men de eerste p_H -waarde weer terug.

Het maakt den indruk, alsof bij het stopzetten

*) De prijs van het J. Chem. Educ. is $\$ 2\frac{1}{2}$ per jaar.

¹⁾ Mededeeling, gedaan in de vergadering der Sectie voor Kolloïdchemie op 20 Juli 1925, door Dr. Jac. van der Spek.

van den roerder H-ionen aan de suspensie onttrokken worden, evenals dit bij filtreren (centrifugeeren) het geval is. Men zou dit kunnen verklaren door aan te nemen, dat na het stop zetten van den roerder de gronddeeltjes beginnen te bezinken, wat dan een soortgelijk effect als filtreren zou veroorzaken. Dit punt zal nog nader worden onderzocht.

Ten slotte wijzen wij nog even op de opvattingen van Kappen, die 3 soorten van „Bodenazidität” aanneemt. Kappen gaat daarbij uit van de veronderstelling, dat de kolloïdale kleideeltjes in water negatief geladen worden, door een grotere adsorptie van de OH-ionen, dan van de H-ionen van het water. Wij staan daarentegen op het standpunt, dat van de kolloïdale kleideeltjes, wanneer deze met water in aanraking komen, de grensvlakmoleculen eenige positieve ionen (Ca, Mg, K, Na, H) afsplitsen, waardoor het deeltje zelf ten opzichte van het water negatief geladen wordt.

Groningen, Sept. 1925.

547.22202

DE STRUCTUUR DER DIHYDROBENZOLEN EN ENKELE VERWANTE VERBINDINGEN

door

C. W. A. LELY.

Men neemt tegenwoordig, op grond van de theorie van Kekulé, algemeen aan, dat er slechts 2 dihydrobenzolen mogelijk zijn, n.l. het cyclohexadieën—1.3 en het cyclohexadieën—1.4. Zoo b.v. schrijft Professor Böeseken¹⁾: „volgens de structuurtheorie zijn er twee gevallen mogelijk: het cyclohexadieën 1.3 en 1.4”.

Het behoeft zeker geen betoog, dat wij de werkelijkheid zullen moeten toestaan anders te zijn, dan de klassieke theorie voor mogelijk verklaart, en de vraag is dus gerechtigd, of er eenige reden is te vermoeden, of de werkelijkheid ook anders is.

Na raadpleging der oorspronkelijke mededeelingen van de talrijke onderzoekers, die zich met het dihydrobenzol hebben bezig gehouden, is het mij gebleken, dat de gestelde vraag in bevestigenden zin beantwoord moet worden, en dat er niet twee, maar drie cyclohexadieënen bekend, doch niet onderkend zijn, en men kan zich eenigszins de verwarring voorstellen, die er moet heerschen, indien men steeds tracht, drie verschillende verbindingen bij twee structuurformules onder te brengen.

Ik ben n.l. tot de conclusie gekomen, dat één der drie denkbare structuurformules op onvoldoenden grond uit de theorie is geschrapt. Dat men in deze materie dan ook nog niet tot een definitief helder inzicht is gekomen, bewijst het volgende citaat²⁾:

„Die Lage der Doppelbindungen und vor allen Dingen die Einheitlichkeit ist bei den Dihydrobenzolen in den meisten Fällen noch zweifelhafter wie bei den Tetrahydrobenzolen”.

En ook Professor Böeseken komt tot de conclusie:

¹⁾ J. Böeseken, Koolwaterstoffen I, 287 (1915).

²⁾ Von Richter, Organische Chemie 11^e Aufl., p. 431.

„dat de acten over de plaats der beide dubbelbindingen nog niet zijn gesloten”³⁾.

Bij het doen van een poging, om in deze aangelegenheid eenige meerdere klaarheid te brengen, heb ik mij door twee beginselen laten leiden, n.l. dat de beperkingen, welke de thans vigeerende structuurtheorie ons oplegt, als opgeheven mogen worden beschouwd, en verder dat nog niet alle chemici de theorie der synchrone rotaties naar „het archief vol onbruikbare theorieën” hebben verwezen.

Een enkele maal werd, wel is waar, de opmerking gemaakt (bijv. door Harries en Antonie, alsook door Crossley), dat de afsplitsing van broomwaterstof naar verschillende zijden kan plaats hebben (waarvoor uit het 1.4-dibroomcyclohexaan zoowel 1.3- als 1.4-cyclohexadieën kan ontstaan), doch door geen der onderzoekers is ooit eenig verband gelegd tussen de richting van afsplitsing en de configuratie der dubbelgesubstitueerde cyclohexaanverbinding.

Dit verband volgt uit de theorie der synchrone rotaties. (Zie fig. 1).

De afsplitsing van Br met een naburig waterstofatoom zal n.l. plaats grijpen in de *uniplanare phase* van het molecule. Wat de 1.4-verbinding betreft, zal afsplitsing van 2 HBr (door middel van chinoline) een andere stof geven, al naar gelang wij de *cis*-, dan wel de *trans*-modificatie als uitgangsstof kozen. De plaatsen, waar een dubbelbinding ontstaat, zijn door

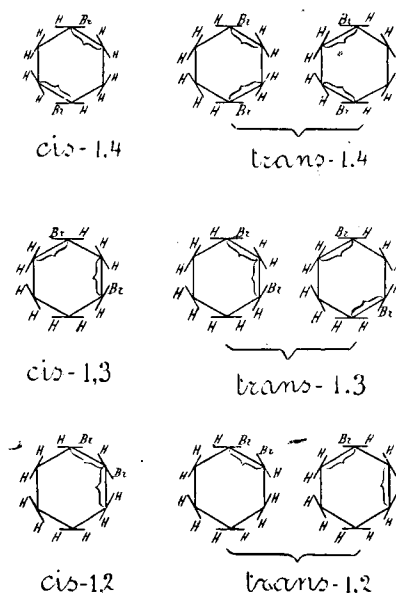


Fig. 1.

accolades binnen den ring aangegeven. Hierbij is stilzwijgend de gangbare opvatting als juist aangenomen, dat bij de afsplitsing van halogeenwaterstof zich twee atomen van naburige koolstofatomen vereenigen. Er zijn echter gevallen, die beter verklaard worden door een afsplitsing der beide elementen, die aan hetzelfde koolstofatoom gebonden zaten, doch wat de broomverbindingen betreft, kunnen alle gevallen langs den eerst aangeduiden weg worden opgehelderd.

De voorstelling van von Baeyer, dat men zoowel van *cis*- als van *trans*-dibroom (1.4)-cyclohexaan uit kan gaan⁴⁾ ter bereiding van dihydrobenzol, is m. i. dan ook niet juist, wanneer hij hiermee één en dezelfde verbinding heeft bedoeld. De beide modificaties

³⁾ J. Böeseken, l.c.

⁴⁾ Ann. 278, 94 (1893).

geven niettemin, ieder voor zich, aanleiding tot het ontstaan van slechts één isomeer.

Beschouwen wij echter het 1.3- en het 1.2-dibroomcyclohexaan, dan wordt de zaak anders: ook hier geven de cisverbindingen telkens één cyclohexadieën, waarbij de dubbelbindingen verschijnen op plaatsen, die met dezelfde cijfers worden aangeduid als die der oorspronkelijke broomatomen; van de transverbinding bestaan echter bij beide *twee verschillende uniplanaire fasen* (zie fig. 1) en, in overeenstemming hiermee, vallen de dubbelbindingen ter weerszijden van de oorspronkelijke broomatomen.

Ten gevolge van broomafplitsing zal het uit de *trans*-1.2-verbinding ontstaande dihydrobenzol met cyclohexeen gemengd kunnen zijn, wat Harries dan ook heeft aangetoond door middel van zijn ozonide-methode⁵⁾. Dat Zelinsky en Gorsky deze broomafplitsing grootendeels konden ontgaan, door met een veel geringer overmaat chinoline te destilleeren⁶⁾, is gemakkelijk in te zien, daar broom een veel geringer affiniteit tot de chinolinebase zal hebben dan het broomwaterstofzuur.

Slechts uitgaande van enkele der afzonderlijke configuraties van de dibroomcyclohexanen zal men dus tot zuivere dihydrobenzolen kunnen komen, en daarmee zal dan op eenvoudige wijze tegemoet gekomen zijn aan de verzuchting van C. Harries en Hans von Splawa Neyman⁷⁾:

„Zur Darstellung von ganz reinen Dihydrobenzolen, d. h. von solchen, die nicht Gemische von Doppelbindungsisomeren sind, müssen, wohl oder übel, neue Methoden ersonnen werden“.

Een groote moeilijkheid zal het zijn om absolute zekerheid te verkrijgen omtrent de structuur van het uitgangsmateriaal; uitgaande van het z.g. „para“-diketohexamethyleen heeft men die zekerheid m. i. beslist niet. Bovendien is rekening te houden met de „omkeëring“ der begrippen malenoïed en fumaroïed, zoodat men, in overeenstemming met de theorie in kwestie, voor de cisverbinding den fumaroïden vorm heeft te kiezen. Daar bovendien het meerendeel der onderzoekers niet aangeeft, van welke modificatie zij zijn uitgegaan, is het onmogelijk, om hunne uitkomsten aan de hier gegeven theorie te toetsen.

Veel misverstand is er ontstaan door de uitspraak van Von Baeyer⁸⁾, dat uit 1.2-dibroomcyclohexaan, door destillatie met chinoline, tetrahydrobenzol teruggevormd wordt. Blijkens zijn mededeeling in de Ber. 26, blz. 231, besloot hij daartoe *alleen* op grond van de waarneming, dat de verkregen koolwaterstof weer slechts 2 atomen broom addeert. Wij weten nu uit de onderzoekingen van Crossley⁹⁾ en van Zelinsky en Gorsky¹⁰⁾, dat er een dihydrobenzol is, dat ook slechts één molecule broom gemakkelijk opneemt, en wij kunnen het slechts betreuren, dat von Baeyer niet getracht heeft zijn oordeel door een elementair-analyse te bevestigen. Zelinsky en Gorsky hebben bovendien de bestendigheid van het mono-hydrobromide tegenover chinoline vastgesteld¹¹⁾, wat met

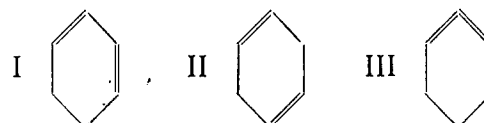
het hydrobromide van tetra-hydrobenzol natuurlijk niet zou zijn gelukt.

Op grond van de theorie der synchrone rotaties kan men dus het volgend overzicht opstellen van de ontstaanswijzen der drie cyclohexadieën:

- a. 1.4 uit $\left\{ \begin{array}{l} \text{cis-1.4-dibroomcyclohexaan, (zuiver).} \\ \text{trans-1.3-dibroomcyclohexaan,} \\ \quad \text{(gemengd met 1.2).} \end{array} \right.$
- b. 1.3 uit $\left\{ \begin{array}{l} \text{cis-1.3-dibroomcyclohexaan, (zuiver).} \\ \text{trans-1.4-dibroomcyclohexaan, (zuiver).} \\ \text{trans-1.2-dibroomcyclohexaan, (eventueel} \\ \quad \text{gemengd met cyclohexeen).} \end{array} \right.$
- c. 1.2 uit $\left\{ \begin{array}{l} \text{cis-1.2-dibroomcyclohexaan, (zuiver).} \\ \text{trans-1.3-dibroomcyclohexaan,} \\ \quad \text{(gemengd met 1.4).} \end{array} \right.$

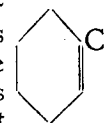
Iemand, die voor het bestaan van *drie* dihydrobenzolen reeds een open oog had, was Markownikow, want hij zeide¹²⁾:

„Theoretisch möglich sind drei Terpene:



„Die Existenz der Allene, R. C=C=C. R, spricht für die Möglichkeit von III“.

Deze laatste structuur verwerpt hij evenwel op onjuisten grond: hij kon het isomeer niet verkrijgen (of hoogstens in sporen), door het mengsel van $C_6H_{10}Cl_2$ (1.1) en C_6H_9Cl (mono-chloorcyclohexeen) aan een destillatie met chinoline te onderwerpen. Het is evenwel in te zien, dat dit niet de juiste weg is om de stof te bereiden. Markownikow zegt n.l. zelf¹³⁾, dat $C_6H_{10}Cl_2$ (1.1) geheel ontleedt bij destillatie; en dat chloorcyclohexeen (zie structuur hier-naast) bestendig is tegenover chinoline, is volmaakt in overeenstemming met de theorie der synchrone rotaties, hetgeen aanstonds bij de analoge broomverbinding nader wordt toegelicht.



Ook hierin is dus ten onrechte door Zelinsky en Gorsky¹⁴⁾ een aanwijzing gezien, dat alléénbindingen moeilijk ontstaan. Daarenboven stond die structuur van hun mono-bromide niet eens vast.

Markownikoff gaat, bij de ontwikkeling zijner theorie¹⁵⁾, uit van de kennelijk onjuiste stelling, dat dichloor (1.3)-cyclohexaan slechts aanleiding kan geven tot de vorming van $\Delta^{1.3}$ - en $\Delta^{1.2}$ -dihydrobenzol (waarom niet $\Delta^{1.4}$?); voorts beweert hij (hierbij zonder twijfel het verkeerde spoor van von Baeyer volgend), dat $C_6H_{10}Cl_2$ (1.2) bij destillatie met chinoline aanleiding moet geven tot de vorming slechts van tetrahydrobenzol.

Om deze redenen zijn zijne theoretische conclusies als volkomen waardeloos te beschouwen.

Men houdt sindsdien slechts rekening met de mogelijkheid van *twee* dihydrobenzolen, n.l. het $\Delta^{1.3}$ en het $\Delta^{1.4}$, doch zag zich toen geplaatst tegenover de noodzakelijkheid om te verklaren hoe het mogelijk is, dat één van beide slechts één molecule broom gemakkelijk opneemt, alsook slechts één molecule HBr.

⁵⁾ Ber. 42, 693 (1909).

⁶⁾ Ber. 44, 2313 (1911).

⁷⁾ Ber. 42, 694 (1909).

⁸⁾ Ann. 278, 108 (1893).

⁹⁾ J. Chem. Soc. 85, 1403 (1904).

¹⁰⁾ Ber. 41, 2479 (1908).

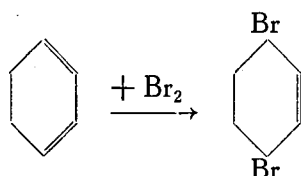
¹¹⁾ Ber. 44, 2315 (1911).

¹²⁾ Chem. Zentr. II. 579 (1898).

¹³⁾ ibid.

¹⁴⁾ Ber. 44, 2315 (1911).

¹⁵⁾ Ann. 302, 32 (1898).



A. W. Crossley neemt aan ¹⁶⁾, dat de additie dezer moleculen plaats grijpt volgens den regel van Thiele aan het $\Delta^{1,3}$ -dihydrobenzol (zie hierboven), en dat verdere additie verhinderd wordt door een *beschuttende werking* van de aanwezige broomatomen op de resterende dubbelbinding. Hij zegt woordelijk ¹⁷⁾: "...monobromotetrahydrobenzene absorbs bromine extremely slowly".

Deze opvatting nu wordt volkomen weerlegd door de waarneming van Faworsky en Boshowsky omtrent broomadditie aan mono-chloorcyclohexeen: , waarvan zij zeggen ¹⁸⁾:



„Die Anlagerung von Brom geht anfänglich sehr energisch vor sich". En daar zit het beschuttend halogeenatoom nog wel onmiddellijk aan de dubbele binding vast!

Bovendien strijdt het tegen de logica, dat een molecule broom zijn beide atomen over een dusdanigen afstand van elkaar zou verwijderen, als de theorie van Thiele verlangt.

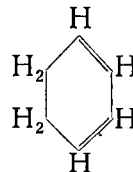
Afgezien nog van het feit, dat bij de bromering van het monobromide *meer dan één molecule* broom opgenomen werd, en er dus substitutie van H door Br moet hebben plaats gehad, zeggen Zelinsky en Gorsky over deze stof het volgende ¹⁹⁾:

„Crossley schreibt dem Hydrobromid folgende Konstitution zu: indem er annimmt, dass die Addition von HBr an Cyclohexadien-1.3 nach der Regel Thiele's vor sich geht. Eine solche Erklärung stimmt nicht mit obigen Angaben überein ²⁰⁾. Die Oxydation eines Dibromides von solcher Konstitution würde zur α -Oxy-adipinsäure (Smp. 151°) führen. Eine andere Stellung des Broms im Ringe könnte nur β -Oxy-adipinsäure liefern, welche, da sie gleichzeitig eine γ -Oxysäure, nur als γ -Lactonsäure bekannt ist. Die ungewöhnliche Beständigkeit des Hydroxyls in der durch Oxydation erhaltene Säure, macht die Ansicht wahrscheinlich, dass das Hydrobromid eine andere Konstitution besitzt als die, welche man ihm zuschreiben möchte, wenn man von der Konstitution des Cyclohexandiens-1.3 ausgehen wollte ²¹⁾. Das Produkt scheint also einer anomal verlaufenden Anlagerung von Bromwasserstoff seine Entstehung zu verdanken, oder der Ausgangskohlenwasserstoff selbst hat nicht die Konstitution, welche für ihn aus den Ergebnissen hervorgeht, die Harries bei der Oxydation mit Ozon erhalten hat." ²²⁾

Wordt door dit onverdacht getuigenis ons geloof in de juistheid der klassieke theorie reeds ernstig geschokt, deze wordt volkomen onhoudbaar, indien wij er nog aan toevoegen de uitspraak van Perkin Sr., op grond van zijne cijfers der *magnetische draaiing*,

welke Crossley in zijne verhandeling opgenomen heeft, en welke als volgt luidt ²³⁾:

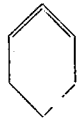
"When, however, tetrahydrobenzene is converted into dihydrobenzene, the increase in value is no less than 1.698, or more than twice that observed in the transformation of hexamethylene into tetrahydrobenzene, whereas in the open-chain compound the increase due to a second double linking is only a little more than that of the first, as in diallyl *). The former change is obviously of a different character to the latter and clearly indicates that dihydrobenzene does not contain two ordinary double linkings, and that its constitution is therefore not correctly represented by the formula ²⁴⁾:



Dat Crossley's preparaat wellicht met cyclohexeen verontreinigd is geweest, ontnemt aan Perkins betoog niets van zijn vernietigende kracht. Integendeel, het *verschil* met cyclohexeen heeft hij er hoogstens *te klein* door gevonden.

Het moet ons dan ook in hooge mate verwonderen, dat niet meerdere aandacht gewijd is aan de woorden van Markownikow ²⁵⁾:

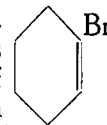
„Da Allene von der Formel $R.C=C=C.R$ bekannt sind, so müssen wir auch die Existenz der

Terpene II, , annehemen, so lange keine streng

bewiesenen Thatsachen dagegen sprechen".

Crossley beschouwt, wel is waar, naast een paar andere, ook reeds deze structuur voor zijn dihydrobenzol ²⁶⁾, doch verwerpt haar op grond van het feit, dat deze stof ook bereid is uit 3.5-dichloor- $\Delta^{2,4}$ -dihydrobenzol. De structuur hiervan mag evenwel geenszins tot de „streng bewiesenen Thatsachen" gerekend worden. Gezien het feit, dat Zelinsky en Gorsky uit methyl-1-cyclohexadieën-2.4, door additie van broom, eveneens slechts een dibromide verkregen ²⁷⁾, onderstel ik eerder, dat ook in de z.g. $\Delta^{2,4}$ -dihydrobenzolen een gekoppelde dubbelbinding aanwezig is. Het is anders niet in te zien, waarom de $\Delta^{2,4}$ -verbindingen *niet*, doch de $\Delta^{3,5}$ -verbindingen (b.v. het 1.3-dimethyl-cyclohexadieën-3.5 ²⁸⁾) wel twee moleculen halogeenvanwaterstof addeeren.

De opmerking van Zelinsky en Gorsky ²⁹⁾, dat alleenbindingen in een zesring moeilijk schijnen te ontstaan, omdat het mono-bromide, waarvoor zij de hiernaast afgebeelde structuur aannemen, met chinoline gekookt, geen HBr afsplitst, is niet steekhoudend, want een dergelijk negatief gedrag zou volkomen in overeenstemming zijn met de theorie der synchrone rotaties. Het broom-



¹⁶⁾ J. Chem. Soc. 85, 1406 (1904).

¹⁷⁾ l.c. 1407.

¹⁸⁾ Ann. 390, 123 (1898).

¹⁹⁾ Ber. 44, 2316 (1911).

²⁰⁾ Zij verkregen met $KMnO_4$ een bestendig tweebasisch oxyzuur.

²¹⁾ Cursiveering van mij.

²²⁾ Cursiveering van mij.

²³⁾ J. Chem. Soc. 85, 1418 (1914).

²⁴⁾ Trans. 67, 262 (1895).

²⁵⁾ Cursiveering van mij.

²⁶⁾ Ann. 302, 32 (1898).

²⁷⁾ J. Chem. Soc. 85, 1405 (1904).

²⁸⁾ Ber. 44, 2485 (1911).

²⁹⁾ Auwers en Peters, Ber. 43, 3111 (1910).

³⁰⁾ Ber. 44, 2315 (1911).

atoom, n.l. hetwelk aan het uiteinde eener dubbele binding zit, zal bij zijn rotatie geen cirkel beschrijven, die het een der H-atomen van de naastgelegen CH_2 -groepen zal doen naderen. Maar wel vormt hun waarneming een argument te meer tegen de structuur, die Crossley aan het mono-bromide toeschrijft (zie hiervoor), omdat er dan alle reden zou zijn om te verwachten, dat er, door afsplitsing van HBr , cyclohexadiëen-1.3 uit zou zijn ontstaan.

Intusschen geloof ik voor het mono-bromide een andere structuurformule en voor de bestendigheid der stof tegenover chinoline een andere verklaring te kunnen geven (zie onder).

De drie cyclohexadiënen nu, wier bestaan op goede gronden mag worden vermoed, zijn onderscheiden door de volgende eigenschappen:

Kookpunt.	Geeft met broom een	Auteur(s).	Vermoedelijke structuur.
ca. $80^\circ,5$	dibromide, (Smp. $99-100^\circ$).	Zelinsky, Gorsky. ³⁰⁾	} cyclohexadiëen-1.2.
$80-80,5^\circ$	dibromide, (Smp. 108°). *	Harries. ³¹⁾	
$81,5-82^\circ$. **	dibromide, (Smp. 108°). ***	Crossley. ³²⁾	
?	dibromide, (Smp. 108°). ***	Markownikow. ³³⁾	
$83-86^\circ$	gekrist. Tetrabromide. †	Markownikow. ³⁴⁾	cyclohexadiëen-1.3 of 1.4.
$83-86^\circ$	vloeibaar, Tetrabromide.	Markownikow. ³⁵⁾	cyclohexadiëen-1.4 of 1.3.

* Geeft door langdurige inwerking van broom een tetrabromide, Smp. $87-88^\circ$.

** Kookpunt te hoog wegens verontreiniging met cyclohexeen.

*** Ontleedt bij verhitting op 170° .

† Smeltpunt ca 184° .

De onderscheiding tusschen twee verschillende dihydrobenzolen, gekenmerkt door een gekristalliseerd en een vloeibaar tetrabromide, werd door Harries en Antonie bevestigd ³⁶⁾, hoewel zij een lager kookpunt opgeven ($81,5^\circ$).

Daar men de laatste twee nog niet zuiver heeft kunnen bereiden, is een scherpere onderscheiding der kookpunten nog niet mogelijk.

Opmerkelijk is het zeker, dat von Baeyer bij zijn bromeringsproeven in 1892 ook zegt, naast het bij 184° smeltende tetrabromide een vloeibaar tetrabromide verkregen te hebben, hetwelk hij voor den cis-vorm van het eerste hield ³⁷⁾. Daar ook zijn dihydrobenzol als een mengsel wordt aangezien, heeft het allen schijn, dat het vloeibare tetrabromide afkomstig was van een isomeer dihydrobenzol, identisch met het laatste uit bovenstaande tabel.

C. Harries tracht het vraagstuk van de bereiding van een zuiver dihydrobenzol op te lossen door reductie van dibroomcyclohexaan met trimethylamine. ³⁸⁾ Uit het reactiemengsel slaat hij met absoluten aether een stof neer, die hij beschrijft als een moleculaire verbinding van één molecule monobromide met een molecule trimethylamine.

Hij heeft dus geenszins bewezen, dat in eerste instantie, naast dit dihydrobenzol, geen andere isomeren zijn gevormd, welke uit de moederloog door aether *niet* neergeslagen werden. Wat het rendement zijner moleculaire verbinding betreft, stelt hij zich tevreden met te constateeren, dat zij „in recht guter Ausbeute” verkregen werd. Intusschen is dit van niet zooveel practisch belang, als dat zijn moleculaire verbinding geen mengsel meer is. Er zij echter reeds dadelijk op gewezen, dat men deze even goed kan opvatten als een verbinding van één molecule dihydrobenzol met één molecule broomwaterstofzure trimethylamine, welke laatste stof in groote hoeveelheden ontstond. Deze moleculaire verbinding ontkleurde geen broom, op grond waarvan Harries reeds het vermoeden opert, dat er een *bicyclische* verbinding is gevormd.

Van de uit deze verbinding afgezonderde koolwaterstof tracht Harries nu door middel van zijn ozonidemethode, die ons als onfeilbaar wordt geschetst, de constitutie vast te stellen, en zijn resultaten worden tegenwoordig uitgelegd als een bewijs voor de $\Delta^{1,3}$ -structuur.

Het is evenwel uit Harries' eigen mededeelingen te bewijzen, dat de hoofdmassa van zijn dihydrobenzol deze $\Delta^{1,3}$ -structuur *niet kan hebben gehad*. Wij kunnen hem n.l. volkomen beamen als hij zegt ³⁹⁾:

„War der Kohlenwasserstoff wirklich reines $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien, so dürften sich unter den Spaltungsprodukten der Ozonide nur Succindialdehyd bezw. seine Abkömmlinge und Glyoxal bezw. Oxalsäure auffinden lassen”.

En wat verkreeg Harries in werkelijkheid? Uit 10 g. koolwaterstof, in plaats van ca. $10\frac{1}{2}$ g., „höchstens ca. 2 g.” ⁴⁰⁾ succindialdehyde, alzoo nog geen twintig procent! Hieruit volgt noodzakelijk, dat ruim tachtig procent van zijn Kw. een andere structuur moet hebben gehad, en waar wij nu een bicyclische verbinding mogen verwachten te ontstaan door additie van één molecule broomwaterstofzure trimethylamine aan één molecule cyclohexadiëen-1.2, zooals hieronder nader wordt toegelicht, daar dringt laatstgenoemde structuur zich dus ook hier als de meest waarschijnlijke op.

Hiervoor is nog een tweede reden: bij additie van ozon zal zich om gelijksoortige reden, bij voorkeur een mono-ozonide vormen, dat geen verdere ozoneering zal ondergaan. Dit mono-ozonide is inderdaad door Harries in groote hoeveelheid geconstateerd, niet alleen blijkend uit de meegedeelde analyses ⁴¹⁾, maar ook uit de volgende aanhaling ⁴²⁾:

„Bemerkenswert ist ein ziemlich beträchtlicher nicht destillierbarer Rückstand, aus dem sich keine definierbaren Produkte abscheiden liessen. Dieses deutet nach meiner Erfahrung darauf hin, dass tatsächlich in dem Ozonid ein nicht vollständig mit Ozon abgesättigter Körper vorhanden ist.”

Ik meen dus te kunnen constateeren, dat Harries' proeven een sterk argument inhouden voor de $\Delta^{1,2}$ -structuur van de hoofdmassa van zijn dihydrobenzol, voor welke stelling hieronder nadere motieven worden ontwikkeld.

Wil de door mij opgestelde hypothese der drie cyclohexadiënen, afgezien van een eventuele bevestiging door een systematische synthese, eenigszins

³⁰⁾ Ber. 41, 2482 (1908).

³¹⁾ Ber. 45, 809 en 2586 (1912).

³²⁾ J. Chem. Soc. 85, 1405 e.v.

³³⁾ Ann. 302, 34 (1898).

³⁴⁾ Ann. 302, 30 (1898).

³⁵⁾ Ann. 302, 31 (1898).

³⁶⁾ Ann. 328, 95.

³⁷⁾ Ann. 278, 96 (1893).

³⁸⁾ Ber. 45, 811 (1912).

³⁹⁾ Ber. 42, 693 (1909).

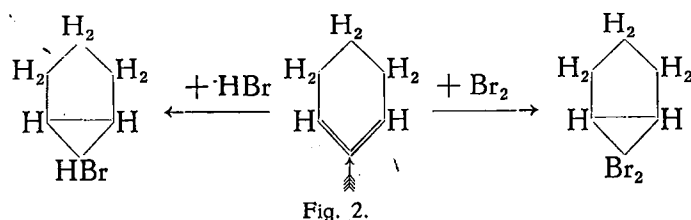
⁴⁰⁾ Ber. 45, 813 (1912).

⁴¹⁾ l.c. 812.

⁴²⁾ l.c. 813.

aannemelijk zijn, dan zal zij in de eerste plaats een verklaring moeten geven van het eigenaardige gedrag van één ervan tegenover broom: het vormen van een dibromide. Deze verklaring ligt voor de hand: ik meen daarvoor het cyclohexadiëen-1.2 te kunnen aanwijzen, met de overweging, dat de additie van een molecule broom, broomwaterstof, ozon, enz. bij voorkeur zal geschieden daar, waar dat molecule *in zijn geheel* kan intreden, dat is *in het koppelpunt* der gekoppelde dubbelbinding (in fig. 2 bij het pijltje), waarbij dan een driehoekbinding gevormd wordt en dus een bicyclische verbinding ontstaat. Zoo'n additie is dan met recht een *para-additie* in den zin der driehoekformule.

De gevormde driering verklaart de betrekkelijke resistentie der stof tegen verdere additie, zoodat dagnlange inwerking van broom noodig is, om uit het dibromide een tetrabromide te doen ontstaan ⁴³⁾.

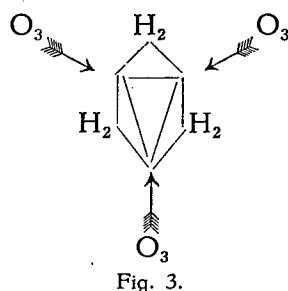


Door het molecule broom vervangen te denken door een molecule HBr, krijgt men het hydrobromide. De bestendigheid hiervan tegenover chinoline kan worden verklaard, door te wijzen op de omstandigheid, dat op de beide flanken van het broomatoom slechts niet-roterende H-atomen worden aangetroffen.

Het uitgesproken verschil in addeerend vermogen van het cyclo-octatetraëen voor het eerste paar waterstofmolekulen, in vergelijking met het tweede paar ⁴⁴⁾, zou dan ook zeer goed op de aanwezigheid van 2 stel alleenbindingen kunnen wijzen, zooals reeds in mijn eerste artikel ⁴⁵⁾ werd geopperd, hoewel daarvoor toen nog niet die klemmende redenen konden worden aangevoerd, die thans hierboven zijn ontwikkeld.

Verder is door mij, op theoretische gronden, een structuurformule voor het *dihydrophthalzuur* van Von Baeyer afgeleid, die eveneens een alleenbinding bevat ⁴⁶⁾. En nu geeft het feit, dat ook deze stof 2 atomen broom addeert ⁴⁷⁾, aan de daar ontwikkelde theorie een onverwachten steun.

Ook de additie van ozon kan op de aangegeven wijze als „para”-additie plaats grijpen, waardoor dan verklaard wordt, dat Harries bij de ozoneering van



zijn dihydrobenzol tot de slotsom komt, „dass tatsächlich in dem Ozonid ein nicht vollständig mit Ozon

abgesättigter Körper vorhanden ist” ⁴⁸⁾. Dat dit soort verbindingen bij de ozoneering van benzol zelf *niet* optreedt, laat de Kekulé-theorie totaal onverklaard. Voor het feit, dat slechts een triozone verkregen kan worden, geeft de driehoekformule wel opheldering (zie fig. 3):

Een of twee moleculen O₃ zijn niet in staat om de aangegrepen centrale driehoekbindingen *aan beide uiteinden* te verzadigen, maar *drie* moleculen ozon, *gelijktijdig* aangrijpend, brengen een *totale momentane verzadiging* teweeg.

Dit is te vergelijken met de additie van moleculaire waterstof (door middel van Pt of Pd), waarvan Willstätter en Hatt zeggen ⁴⁹⁾:

„Die Hydrierung der aromatischen Verbindungen verläuft (wie übrigens auch bei der Methode von Toulouse) ohne Auftreten von Zwischenprodukten. Entweder verschwinden diese, da sie (gerade entgegengesetzt wie bei dem sonderbaren Verlauf der Reduktion aromatischer Carbonsäuren mit Natriumamalgam) rascher hydriert werden als die Ausgangsstoffe, oder die aromatischen Verbindungen wie das Naphthalin nehmen an allen additionsfähigen Stellen zugleich Wasserstoff auf” ⁵⁰⁾.

Bij reductie met natriumamalgam heeft additie van waterstof-ionen plaats, en het wordt dan mogelijk, dat een enkele bevoorrechte binding, onder verbreking van het onderling verband van den centralen valentiedriehoek, verzadigd wordt, zooals door mij reeds eerder ⁵¹⁾ bij de reductie van phthalzuur werd beschreven.

Wij moeten aannemen, dat er voor die openbreking van den centralen valentiedriehoek ca. 25 Cal. noodig zijn: Ware n.l. benzol identisch met cyclohexatriëen, dan zou er bij de additie van het eerste paar waterstofatomen, evenals bij de volgende, ca. 26 Cal. vrijkomen; de verbrandingswarmte wijst echter uit, dat er maar 1 Cal. bij vrij komt. Er zijn dus 25 Cal. verbruikt om de eerste additie mogelijk te maken. Hierdoor wordt het *schijnbaar* verzadigd karakter van benzol en van zijn derivaten verklaard; in werkelijkheid zitten er dus nog $3 \times 26 - 25 = 53$ Cal. in, die bij reductie tot C₆H₁₂ vrijkomen. Omgekeerd komt deze 25 Cal. vrij wanneer benzol zich vormt uit het onbestendige cyclohexatriëen (b.v. $3 \text{ C}_6\text{H}_{10} = 2 \text{ C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6$) ⁵²⁾. Willstätter en Hatt verklaren een dergelijke snelle omzetting voor mogelijk ⁵³⁾.

In verband met de hiervoor ontvouwd denkbeelden wil ik ook nog de aandacht vestigen op het isomere cyclohexeen, hetwelk Zelinsky verkreeg uit joodcyclohexaan met chinoline, en dat geen H₂ opnam in tegenwoordigheid van Pd ⁵⁴⁾. Evenals Zelinsky vermoed ik, dat wij hier hebben te denken aan een „para”-afplitsing, doch dan met dien verstande, dat het jood- en -waterstofatoom, die samen aan één koolstofatoom gebonden zaten, als HJ het molecule verlaten; de leegkomende plaatsen worden dan aangevuld met twee waterstofatomen, van ter weerszijden één, en er resulteert een cyclohexeen met een structuur, analoog aan het dibromide van fig. 2 (zie fig. 4):

⁴³⁾ Harries, Ber. 45, 814 (1912).

⁴⁴⁾ J. Böeseken, Koolwaterstoffen I, blz. 299 (1915).

⁴⁵⁾ Chem. Weekblad 19, 598 (1922).

⁴⁶⁾ Ibid. 21, 122 (1924).

⁴⁷⁾ Von Richter, Org. Chem. 6^e Aufl., p. 858 (1891).

⁴⁸⁾ Ber. 45, 813 (1912).

⁴⁹⁾ Ber. 45, 1480 (1912).

⁵⁰⁾ Cursiveering van mij.

⁵¹⁾ Chem. Weekblad 21, 120 (1924).

⁵²⁾ J. Böeseken, Koolwaterstoffen II, blz. 108.

⁵³⁾ Ber. 45, 1465 (1912).

⁵⁴⁾ J. Böeseken, Koolwaterstoffen I, blz. 286 en 287.

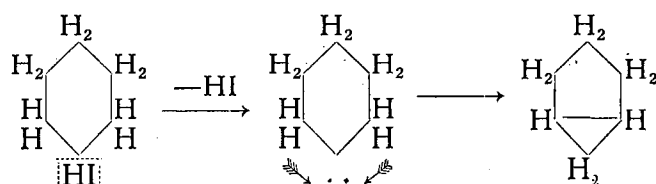


Fig. 4.

De „brug“-binding, die Zelinsky aanneemt, om de verzadigde eigenschappen van zijn cyclohexeen te verklaren, is niet te rijmen met de uitspraak van C. K. Ingold, die een „para“-binding noemt: „invariably a point of unsaturation”⁵⁵⁾. Hieruit is, dunkt mij, maar één consequentie te trekken, n.l. deze, dat het begrip „para-brugbinding” zoo spoedig mogelijk uit de theorie dient te worden geschrapt!

Waar gaan wij naar toe, als wij begrippen invoeren, waarmee naar believen totaal tegenovergestelde eigenschappen kunnen worden verklaard?

Wanneer de feiten ons zouden dwingen om de structuur van het cyclohexadiëen-1.2 als een realiteit te aanvaarden, dan dient het geheele gebied van de chemie der hydro-aromatische verbindingen aan een herziening te worden onderworpen, en daarvan vormt de terpeenchemie niet het minst belangrijke deel. De onderscheiding dezer verbindingen in twee hoofdgroepen, op grond van hun addeerend vermogen ten opzichte van broom, door Wallach geconstateerd⁵⁶⁾, zou dan in den stand der dubbele bindingen een voldoende verklaring vinden.

Bedoelde revisie zal hand in hand moeten gaan met een herziening van Von Baeyer's theorie der hydroterephthaleen, waarvan Wallach de uitkomsten op zijn theorie der terpeenstructuur heeft toegepast⁵⁷⁾.

De betrouwbaarheid van de genoemde theorie van Von Baeyer zal men bezwaarlijk kunnen volhouden, indien men bedenkt, dat zij op een foutief uitgangspunt is opgebouwd, n.l. de door hem verkondigde stelling⁵⁸⁾: „Von stellungsisomeren Dicarbonsäuren des Hexamethylens sind drei denkbar, nämlich die Ortho-, Meta- und Para-Verbindung”.

Het hoeft zeker geen nader betoog, dat er vier denkbaar zijn. Het zij verder aan den lezer overgelaten, om zich in te denken, waar wij dus zijn aangeland, indien het door Von Bayer vergeten isomeer juist datgene is, hetwelk met de werkelijkheid strookt, zooals de driehoekformule doet vermoeden.

Het komt mij voor, dat de nieuwe theorie thans voldoende ontwikkeld is, om te kunnen overgaan tot vermelding van de structuurformule voor het benzopara-chinon, die logisch uit het systeem van driehoekformules is af te leiden. Deze afleiding wordt voorgesteld in fig. 5.

Als toelichting diene het volgende:

De zich in elkaars nabijheid bevindende 2 waterstofatomen van de parastandige OH-groepen worden tot H₂O geoxydeerd en verlaten het molecule, waarna, in eerste instantie, een binding der twee parastandige O-atomen onderling optreedt, conform de veronderstelling van Graebe, doch wegens de toen gangbare voorstelling van het benzolmolecule weinig plausibel wegens den grooten afstand der twee zuurstofatomen. De uitvlucht om deze zuurstofatomen binnen den ring

te teekenen, meen ik onbesproken te mogen laten, daar dit tot talloze geometrische isomerieën aanleiding zou geven, die nooit geconstateerd zijn.

In driehoekstructuur bevinden zich de parastandige O-atomen ieder in de nabijheid van een der uiteinden van dezelfde centrale driehoekbinding; wegens de

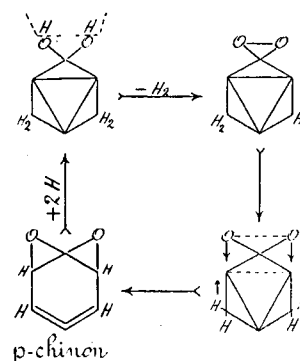


Fig. 5.

affiniteit van zuurstof tot koolstof zullen zij dus additieve krachten op deze C-atomen uitoefenen, die groot genoeg zijn om den innerlijken samenhang van den centralen valentiedriehoek te verbreken, m. a. w. er treedt op, wat wij zouden kunnen noemen: een *autogene inleiding van het reductie-effect*⁵⁹⁾, waardoor in chinon, onder verplaatsing van twee H-atomen, dus ook een gekoppelde dubbele binding ontstaat (zie fig. 5).

Bij reductie van chinon hechten de intredende H-atomen zich bij voorkeur aan de zuurstofatomen, onder gelijktijdige regeneratie van den centralen valentiedriehoek en er ontstaat *hydrochinon* als echt benzolderivaat. Bij additie van halogeen, daarentegen, hebben wij ons voor te stellen, dat allereerst de alleenbinding wordt aangegrepen (zie onder).

Ik geloof, dat mijn chinonformule, tegenover die van Fittig gesteld, den toets van een vergelijkende critiek kan doorstaan. Reeds eerder⁶⁰⁾ wees ik op een sterk argument tegen de laatste, ontleend aan het feit, dat *para*-chinon (en niet *ortho*-chinon) ontstaat bij de oxydatie van 1, 2, 4-trioxybenzol, alsook op de afwezigheid van oxydeerende eigenschappen van ketonzuurstof. Er is bovendien nog tegen aan te voeren, dat chinon geen neiging vertoont tot additie van cyaanwaterstof⁶¹⁾.

Het door Nef aan de niet-oxydeerbaarheid van chlooranilzuur ontleende argument voor de formule van Fittig⁶²⁾ is van negatieven aard, maar dan ook zóo negatief, dat het aan die formule niet den geringsten steun verleent.

Nef acht nu deze afdoende bewezen door zijn ontdekking, dat parachinon met broom een dibromide, respectievelijk een tetrabromide vormt. Hij zegt:

„...es absorbiert nämlich dieser Körper Brom mit derselben Energie wie Aethylen, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff”⁶³⁾.

Echter doet de structuurformule van Fittig verwachten, dat chinon, als zijnde een derivaat van het cyclohexadiëen-2.5, direct 4 atomen Br zal opnemen. Een nadere studie van Nef's experimenten leert ons

⁵⁵⁾ J. Chem. Soc. 121, 1136 (1922).

⁵⁶⁾ J. Böeseken, Koolwaterstoffen II, blz. 5.

⁵⁷⁾ Ibid. blz. 6.

⁵⁸⁾ Ann. 258, 172 (1890).

⁵⁹⁾ Zie hierover: Chem. Weekblad 21, 118 (1924).

⁶⁰⁾ Ibid. 116.

⁶¹⁾ Meyer & Jacobson II, 1, 443 (1923).

⁶²⁾ J. prakt. Chem. 42, 165 (1890).

⁶³⁾ Ibid. 166.

evenwel, dat hiervan geen sprake is; integendeel volgt er zeer duidelijk uit, *dat er bij de opname van het eerste molecule broom iets geheel anders gebeurt dan bij de additie van het tweede molecule.*

Men oordeele op grond van Nef's eigen mededeelingen⁶⁴⁾:

„Die Ausbeute an Tetrabromid beträgt aus 3 Grm Chinon etwa 4.5 bis 5 Grm., anstatt der berechneten 11.9 Grm. Während also die Darstellung von Chinondibromid vollkommen quantitativ verläuft, treten hier Nebenreaktionen ein.“

Bovendien zegt hij iets hooger: „Bei Abwesenheit von Bromwasserstoff muss man *einige Stunden*⁶⁵⁾ warten, bis die Reaction völlig beendigt ist,....“

Daar wij in dit geval bij het dibromide onmogelijk kunnen denken aan een „beschuttende werking“ der 2 Br-atomen op de resterende dubbele binding, spreken Nef's additieproeven dus *tegen*, en niet vóór Fittig's formule, zooals Nef ons in den aanvang van zijn betoog wil suggereeren. Bovendien ontkent Nietzky aan de door Nef gegeven interpretatie zijner proeven elke bewijskracht⁶⁶⁾.

Intusschen zal men inzien, dat de feiten, in verband met de hierboven ontwikkelde voorstellingen, beter met behulp der uit de driehoekformule afgeleide chinonformule worden verklaard. Deze zal ons dan ook den weg hebben te wijzen naar de structuur der vele andere chinóide verbindingen, zoo b.v. van het z.g. hexachloor-para-diketo-R-hexeen, hetwelk daarom interessant is, omdat het uit tetrachloor-para-chinon, onder opname van eveneens slechts twee atomen chloor, door chloreering ontstaat⁶⁷⁾.

Verdere beschouwingen omtrent verbindingen met gereduceerden benzolkern moet ik mij echter tot later voorbehouden.

Alleen zij nog aangevoerd, dat Graebe, aan het slot van zijn artikel in de Annalen der Chemie van het jaar 1868, nadrukkelijk vermeldt⁶⁸⁾, dat er in chinon één paar H-atomen, evenals in tetrachloorchinon één paar Cl-atomen, aanwezig is, dat zich *totaal anders* gedraagt dan het andere paar, verklaarbaar alleen door de *meerdere nabijheid van de zuurstofatomen*.

Dit, schijnbaar in vergetelheid geraakte en met de thans geldende theorie in flagranten strijd zijnde, feit wordt door het nieuwe chinonmodel voor het eerst tot uitdrukking gebracht.

's-Gravenhage, Juni 1925.

BOEKAANKONDIGING.

661.743(022)

E. Berl en A. Braune, Ueber die Darstellung von Natriumcyanid aus Luftstickstoff, Soda und Kohle. (Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie, Serie A, Band 18, Heft 4); Berlin, 1925, Gebr. Borntraeger; 36 p.p. Prijs G.M. 2.40.

Dit boekje bestaat uit een algemeen en een bijzonder gedeelte. Het algemeene is, blijkens vriendelijke particuliere mededeeling van Prof. Dr. E. Berl, gelijkkluidend met het overeenkomstige deel der onder zijne leiding

⁶⁴⁾ Ibid. 185.

⁶⁵⁾ Cursiveering van mij.

⁶⁶⁾ Ber. 23, 3140 (1890).

⁶⁷⁾ Von Richter, Organ. Chem. 11^e Aufl. p. 225 (1913).

⁶⁸⁾ Carl Graebe's Untersuchungen über Chinone. Hersg. von H. Decker, Leipzig 1911, blz. 76.

door A. Braune bewerkte dissertatie, welke tengevolge van de moeilijke omstandigheden in Duitschland niet in druk is verschenen. In het speciale deel worden de door de schrijvers gedane proefnemingen beschreven, waarbij voor het getallen-materiaal naar het oorspronkelijke proefschrift wordt verwezen.

Hoewel de monografie het jaartal 1925 draagt, wordt het door het voorgaande duidelijk, dat het eigenlijke onderzoek in 1920/21 plaats vond en de literatuurbehandeling slechts tot 1922 geschiedde. Naar volledigheid is in de historische schets, blijkens de eerste alinea op blz. 8 en het vermeldde op pag. 22, niet gestreefd. Bovendien hebben de schrijvers klaarblijkelijk dikwerf niet de origineele publicaties kunnen raadplegen, waardoor fouten zijn ingeslopen en omissies niet konden worden vermeden.

Bij de beoordeeling van het proefondervindelijk gedeelte is de op blz. 24 omschreven probleemstelling der schrijvers in aanmerking te nemen. Een vergelijking met elders verrichten arbeid op hetzelfde gebied valt dan echter niet ten gunste der schrijvers uit. De studie staat in wetenschappelijk opzicht ver achter bij de ongeveer gelijktijdig door C. K. Ingold en zijne medewerkers verrichte onderzoekingen (gepubliceerd in het J. Chem. Soc.), waarbij van de phasenleer als leidend beginsel is uitgegaan en krachtig experimenteel-kwantitatief werd doorgezet. De onderzoekingen te Darmstadt zijn van een minder diepgaand karakter, zoodat ook de soliditeit der grondslagen voor de theoretische overwegingen (de „verklaringen“ op blz. 34 bijv. zouden wij niet gaarne voor onze rekening willen nemen) te wenschen overlaat. Bovendien heeft men er naast de reactie tusschen soda, kool en stikstof nog de formaat-vorming uit het gevormde cyanide met behulp van water onderzocht, welk onderzoek denzelfden indruk maakt. Over de op blz. 24 aangekondigde onderzoekingen omtrent de mogelijkheid, om cyaannatrium uit de „Cyanrohschmelze“ in vasten vorm te winnen, vindt men verderop geen mededeeling.

Men kan bij de beoordeeling ook rekening houden met het feit, dat, ondanks het werk van Bunsen, Täuber, Stähler e. a., de stikstofbinding volgens den cyanide-weg in Duitschland zeer is achter gebleven bij de in andere landen bereikte resultaten. Hoewel dit enerzijds aan deze publicatie duidelijk te merken is, kan men anderzijds toch de flinke poging der schrijvers op prijs stellen, om ook in eigen land tot oriëntering op dat gebied over te gaan. In dit opzicht wenschen wij den schrijvers gaarne voldoening voor hun initiatief toe.

L. Hamburger.

PERSONALIA, ENZ.

De promotie van den Heer H. C. J. H. Gelissen tot doctor in de technische wetenschap aan de Technische Hoogeschool te Delft op 28 Sept. l.l. geschiedde „met lof“.

* *

Aan het Centraal Rubber Station te Buitenzorg is vacant de plaats van assistent. Gegadigden kunnen zich om nadere inlichtingen wenden tot den directeur van de Afdeling Handelsmuseum van het Kol. Inst. te Amsterdam, Mauritskade 64.

* *

Studie-commissie voor rubbervloeren.

De meer algemeene toepassing van rubbervloerbedekking in Holland wordt thans zeer belemmerd door de moeilijkheden, die in sommige gevallen met het vastleggen of plakken der rubber worden ondervonden. Het gevolg van die moeilijkheden is toch, dat vele architecten, hoewel rubbervloerbedekking zeker hunne belangstelling heeft, huiverig zijn dit materiaal toe te passen uit vrees voor teleurstellingen en dat een belangrijk afzetgebied voor rubber zeer wordt beperkt. Teneinde de oorzaken dier moeilijkheden, waaromtrent men thans nog vrijwel in het duister tast, op te sporen en indien mogelijk daarvoor een practische oplossing te vinden, heeft zich een Studie-Commissie gevormd, waarin niet alleen de verschillende groepen van belanghebbenden,

maar ook zij, die zich voornamelijk uit een technisch-wetenschappelijk standpunt voor deze aangelegenheid interesseeren, vertegenwoordigd zijn. De Commissie is als volgt samengesteld: Dr. A. van Resson, directeur van den Rijksrubberdienst, te Delft, Voorzitter, J. de Bruijn, technisch adviseur van de Nederlandsche Handel Maatschappij, te Amsterdam, M. A. van Niekerken, architect, te 's-Gravenhage, Ir. E. L. C. Schliff Jr., directeur der Rubberfabriek „Vredestein“, Loosduinen, Ir. W. van der Tak, hoofd van de Technische Advies-Afdeeling van de Nederlandsche Bank, te Amsterdam, Prof. Ir. Chr. K. Visser, hoogleeraar aan de Technische Hoogeschool, te Delft, Ir. A. A. de Vries, directeur der N.V. Nofa Eboniet- en Rubberfabrieken, Amsterdam, Ir. J. G. Fol, secretaris der Propaganda-Afdeeling van de Internationale Vereeniging voor de Rubber- en andere Cultures in Nederlandsch-Indië, 's-Gravenhage; Secretaris.

De Studie-Commissie zal voorloopig in hoofdzaak haar aandacht wijden aan de bevestigingsmethode van verschillende typen (harde en zachte) rubbervloeren op de thans gebruikelijke soorten van ondervloeren (Bijv. beton, estrich, hout enz.). Hoewel daarmee het onderwerp volstrekt niet is uitgeput, meent de Commissie toch haar taak op bovenaangeduide wijze te moeten begrenzen en het onderzoek van andere vraagstukken op het gebied van rubbervloerbedekking voorloopig te moeten laten rusten. De Commissie stelt zich op het standpunt, dat zoo haar werk praktische resultaten mocht opleveren, deze gepubliceerd dienen te worden en op deze wijze allen belanghebbenden ten goede moet komen.

Het behoeft geen betoog, dat naarmate de Commissie over meer gegevens beschikt, haar werk vergemakkelijkt wordt. De Commissie doet dan ook een ernstig beroep op alle belanghebbenden om haar te steunen door mededeelingen van ervaringen, gegevens enz. Van veel nut zal het zijn, indien bijv. architecten bijzonderheden zouden willen verstrekken van in hunne bouwwerken gelegde rubbervloeren en de daarbij verkregen ervaring. Van niet minder belang zou het zijn, indien rubberfabrikanten hunne ervaringen met de ondervloeren, waarop zij rubber moesten leggen, mededeelden. De Commissie is verder gaarne bereid tegevoerd plakkmiddelen in het onderzoek te betrekken, voorloopig echter alleen, wanneer haar tevens de samenstelling en bereiding van dat plakkmiddel zonder verplichting tot geheimhouding worden opgegeven. Het is duidelijk, dat waar de Commissie naar openbaarheid van de resultaten harer bemoeiingen streeft, zij bezwaarlijk anders kan handelen.

Voor de Commissie bestemde brieven gelieve men te richten aan haar Secretaris, Ir. J. G. Fol, Noordeinde 39, 's-Gravenhage.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- F. Hayduck, Brauerei Lexikon, 2. Band, J—Z; Parcy, Berlin, 1925; 438 blz.
 Fuel Research Board, The Enrichment of Coal Gas by the Injection of Oil into the Retorts during the carbonisation; H. M. S. O., London, 1925; 61 blz.
 H. Pinkhof en v. d. Wielen, Pharmacotherapeutisch Vademecum; Centen, Amsterdam, 1925; 760 blz.
 Engineering Progress, No. 9; „Progressus“, Berlin; 36 blz.
 H. Hahn und H. Tietze, Einführung in die Elemente der höheren Mathematik; Hirzel, Leipzig, 1925; 330 blz.
 A. Schmid, Die Kinetische Katalyse; Enke, Stuttgart, 1925; 44 blz.
 S. Nametkin, Die Umlagerung alizyklischer Kerne ineinander; Enke, Stuttgart, 1925; 34 blz.
 O. D. Chwolson, Die Physik und ihre Bedeutung für die Menschheit; Vieweg, Braunschweig, 1924; 277 blz.
 E. von Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen; Vieweg, Braunschweig, 1924; 116 blz.
 H. B. Holsboer en C. H. Sluiter, Handleiding bij het chemisch practicum; Noordhoff, Groningen, 1925; 91 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Gevraagd wordt, wie electrolytisch plaatijzer, ± 5 mM. dik, levert, zooals het indertijd gefabriceerd werd door de *S^{te} Ann. des Acières et Forges de Formins de Firminy*, Isère, Frankrijk.

* * *

In de eerstvolgende afleveringen zullen worden opgenomen:

- P. Honig, Over de veranderingen in de sesamoliereactie bij behandeling der olie met adsorbentia.
 W. Schut en L. E. den Dooren de Jong, Lactosebepaling in brood.

S. de Waard, Voorgestelde methode voor de bepaling van vluchtige stoffen in kolen.

J. Smit, Afvalwatervraagstukken in Emscher- en Ruhrgebied.

D. J. W. Kreulen, Kolenonderzoek en de korrelgrootte der analyse-monsters.

D. J. W. Kreulen, Over het mengen van kolenmonsters en het afwerken hiervan op eindmonsters.

* * *

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. 1)

Ter overneming gevraagd:

Seifensieder-Zeitung 45 (1918), compleet en 46 (1919), nos. 5, 31, 37 tot en met 52 en inhoud.

Codex alimentarius No. 5 (Meel en brood).

Jaargangen van *Rec. trav. chim.* vóór 1920.

Codex alimentarius No. 4.

Balans Mohr of Mohr-Westphal.

Polarimeter met lamp.

Refractometer volgens Zeis-Abbe.

Ter overneming aangeboden:

Vickers, Metals and their Alloys, 1923.

Levy, The Rare Earths, 1924.

Lewis, A System of Physical Chemistry, 1920.

Böeseken, Koolwaterstoffen, 1916.

Lorentz, Differential- und Integralrechnung, 1915.

Beilstein's Handb. der org. Chem.; Band I (1918) en II (1920). Beide 4. Aufl.

L. C. E. Kniphorst, Nitratie van symm. aryl-alkyl-urea. Diss. Leiden, 1923; 111 blz.

J. Teppema, Laktonringopening van phtaliedderivaten door hydrazine. Diss. Leiden, 1922; 81 blz.

D. R. Nijk, Een verg. onderz. van kerngesubst. phenylphosphine en phenylarsinezuren. Diss. Leiden, 1922; 70 blz.

M. P. de Lange, Verdringing van atomen en groepen uit de benzolkern. Diss. Leiden, 1922; 109 blz.

J. van Alphen, Inwerking van Keteenen op hydrazinederivaten. Diss. Leiden, 1924; 92 blz.

S. van Woerden, Refractom. onderz. van methylhexahydroacetophenonen. Diss. Leiden, 1924; 81 blz.

W. J. van Eerde, Nieuwe bijdr. tot de kennis der Indische grasoliën. Diss. Leiden, 1924; 119 blz.

J. Postma, Over het kiezelzuursol. Diss. Leiden, 1924; 90 blz.

I. Vos, Evenw. in ternaire stelsels bestaande uit water, Ureum en een organisch zuur. Diss. Leiden, 1922; 85 blz.

L. Hackspill, l'Azote, 1922; 271 blz.

F. P. Treadwell, Tabellen zur qual. Anal., 1919.

W. Ostwald, Grondslagen der Chemie, 1908; 325 blz.

W. Ramsay and G. Rudorf, Die Edalgase, 1918; 416 blz.

M. C. Neuburger, Das Problem der Genesis des Actiniums, 1921; 64 blz.

Stark-Seeliger, Jahrbuch der Radioaktiv. und Elektronik, 18er Band, 2. Heft, No. 70, 1921; 200 blz.

G. Rudorf, Das Periodische System, 1904; 370 blz.

Wo. Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie, 6e Aufl., 1e Hälfte, 1921; 329 blz.

R. E. Liesegang, Kolloidchemie 1914-1922; 100 blz.

W. Ostwald, Grndl. der anorg. Chem., 4e Aufl., 1919; 859 blz.

A. Quartaroli, Trattato di Chimica generale e inorganica; 640 blz.
 Kohlrausch, Kleiner Leitf. der prakt. Physik, 3e Aufl., 1919; 320 blz.

H. A. Lorentz, Begins. der natuurk., 7e druk, I (1918; 470 blz.), II (1919; 647 blz.).

M. Moeller, Das Ozon, 1921; 155 blz.

A. Wegener, Entstehung der Mondkrater, 1921; 48 blz.

G. Ciamician, La Fotochimica, 1913; 37 blz.

A. F. Holleman, Leerb. der Chemie, I (6de druk, 1918; 621 blz.), II (8ste druk, 1919; 608 blz.).

1) Men gelieve bij het beantwoorden van aanvragen of aanbiedingen tevens de prijzen te noemen. Dit voorkomt onnodige correspondentie.