

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. G. C. A. van Dorp, Prof. Dr. N. Schoorl, Dr. A. J. C. de Waal, Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — Dr. C. F. van Duin, De meting van reactiesnelheden in de organische chemie. — Chemische kringen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Ontvangen brochures. — Correspondentie, enz. — Vragen aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als lid:

M. Dekker Jz., chem. doct., Zaandam, Stationsstraat 69 B.

Adresveranderingen:

N. Daamen, scheik. ing., Oss (N.B.), Molenstraat 59.

P. van Delden, scheik. ing., Santpoort (Station), Duinweg 28, ing. K. N. H. S.

J. J. Huizing, chem. doct., Woerden, Nieuwendijk 1.

G. Klaver, chem. cand., Utrecht, Militaire Gasschool.

P. G. Kloos, dipl. ing., Amsterdam, Kazernestraat 10.

W. J. Stok, scheik. ing., Hamburg, Sierichstrasse 50 II, bei Frau Koch.

D. A. Tholen, scheik. ing., 's-Gravenhage, van Beverninckstraat 99 B, ing. b. d. Octrooiraad.

A. Vürtheim, Maastricht, Lage Kanaaldijk 10, afd.-chef R. Landbouwproefstation.

De Penningmeester verzoekt hierbij den leden, hun contributie over 1928 te willen voldoen door storting of overschrijving op de postgiro-rekening der Vereeniging 7680 (te Haarlem) of door overboeking op de rekening „Nederlandsche Chemische Vereeniging en Dr. A. D. DONK” bij de Amsterdamsche Bank, bijkantoor Haarlem.

Het bedrag der contributie is voor 1928:

Voor leden in Nederland . . f 15.—, met Recueil: f 21.—.

„ „ „ Ned. Indië. . . 16.—, „ „ „ 22.—.

„ „ „ het buitenland „ 18.—, „ „ „ 24.—.

Na 15 April a.s. zal over de dan nog openstaande bedragen — verhoogd met 30 cent inningskosten — per postkwitantie worden gedisponeerd.

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Aan het 2e Lyceum voor meisjes aan de Mecklenburglaan te Rotterdam, Rectrix Mejuffrouw W. E. Wynand, wordt gevraagd een leerares (leeraar) in de scheikunde, tevens bevoegd voor het onderwijs in de wis- en natuurkunde. De jaarwedde bedraagt f 3800.— tot f 6500.— (het maximum te bereiken met tweejaarlijksche verhoogingen). Doctorstipendium geldt voor één verhooging. Diensttijd aan overeenkomstige scholen telt geheel mede, die aan lagere scholen voor de helft tot een maximum van 6 jaar. Behalve bij de Rectrix worden geen bezoeken afgewacht dan na uitnodiging. Sollicitatiestukken op zegel vóór 8 April a.s. aan Burgemeester en Wethouders.

Gevraagd: doctor in de scheikunde of scheikundig ingenieur, liefst met eenige fabriekspraktijk; in staat om later een leidende positie in te nemen, zoowel wat het fabrieks- als het handels-gedeelte betreft. Bij gebleken geschiktheid levenspositie.

Zie verder de advertentie in Chem. Weekblad van 17 Maart.

Scheikundig ingenieur gevraagd met ruime ervaring in de olie- en vetchemie door N.V. Noury & Van der Lande's Oliefabrieken, Deventer. Uitvoerige sollicitatie en photo te adresseeren: Brink 13, Deventer.

Scheikundig ingenieur met eenige fabriekservaring gevraagd door de N.V. Stijfselfabriek „De Bijenkorf”, Koog aan de Zaan. Sollicitaties voorloopig alleen schriftelijk.

De N.V. Stijfselfabriek „Hollandia” te Nijmegen vraagt een assistent-bedrijfsleider, niet ouder dan 30 jaar. Bij voorkeur met diploma M. T. S. en eenige praktijk in zetmeel, suiker of chemische industrie. Sollicitaties met uitvoerige toelichtingen uitsluitend schriftelijk.

Aan de R. H. B. S. te Enkhuizen wordt met 1 Sept. gevraagd een leeraar in de scheikunde; aantal lessen per week vermoedelijk 14. Aanmelding vóór 18 April bij den inspecteur van het M. O. 2de inspectie, den Heer G. Bolkestein, te Amsterdam, onder-overlegging van de gebruikelijke stukken.

De N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven vraagt wegens uitbreiding een scheikundig ingenieur om in het bedrijf op te treden als *fabricage-ingenieur*. Bedrijfservaring strekt tot aanbeveling. Brieven onder motto „scheikundig ingenieur” met gegevens omtrent leeftijd, opleiding, praktijk, referenties enz. te richten tot bovengenoemde N.V.

Gevraagde betrekkingen:

De Secretaris-Penningmeester ontvangt gaarne bericht, indien opneming in deze rubriek niet meer gewenscht wordt.

59. Vlaamsch *chemicus*, doctor in de chemie, Universiteit van Luik, zoekt betrekking in Nederlandsche onderneming, liefst wetenschappelijk onderzoek.

61. Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1926, oud 27 jaar, zoekt plaatsing. Praktijk: suikercampagnes, verfstoffen en textiel-oliën, vetraffinage; prima referentiën. Voorkeur als bedrijfs-*chemicus*.

62. Chem. doct., bacterioloog, 28 jaar, zoekt betrekking. Praktijk: vetextractie, keuringsdienst, wateronderzoek.

63. Doctor in de chemie, bacterioloog, 28 jaar, 1½ jaar assistentspraktijk, botanisch goed onderlegd, ervaring aangaande corrosievraagstuk en jodiumwinning, bekend met chemisch en microscopisch onderzoek van levensmiddelen, zoekt passende werkkring, hier, in Indië of elders. Prima referenties.

64. Scheikundig ingenieur, vrouwelijk, praktijk suikerfabriek, keuringsdienst en vezelonderzoek, zoekt werkkring.

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

Indien U nog niet bijgedragen hebt voor het Fonds 1928, overweeg dan, dit te doen tegelijk met het zenden van Uw contributie over 1928. — Gironummer 7680.

541.127:547

DE METING VAN REACTIESNELHEDEN
IN DE ORGANISCHE CHEMIE

door

C. F. VAN DUIN.

Korten tijd geleden is de aandacht erop gevestigd, dat de electronentheorie der valentie tezamen met de uit die theorie ontwikkelde principes der geïnduceerde afwisselende polariteit in organische verbindingen en der homogene en heterogene polariteit vele organisch-chemische reacties verklaren kunnen, waarvoor men zonder deze theorie geen verklaring heeft en dat men met hunne hulp in staat is, zeer vele verschijnselen uit de meest uiteenlopende gebieden der organische chemie vanuit één gezichtspunt te overzien¹⁾. Ten einde deze theorieën verder te toetsen en steeds grotere deelen der organische chemie met hare hulp te overzien, is noodzakelijk, dat, meer dan tot nog toe het geval is, kwantitatieve onderzoeken in dezen tak der chemie op den voorgrond treden. Onder deze kwantitatieve onderzoeken neemt de bepaling van reactiesnelheden uit den aard der zaak een belangrijke plaats in; willen de daarbij verkregen resultaten echter van waarde zijn, dan moet de reactie goed gekozen, d. w. z. zoodanig zijn, dat zij met behulp van bovengenoemde theorieën te verklaren is, terwijl de metingen op de juiste wijze, met uitschakeling van mogelijke foutenbronnen, moeten zijn uitgevoerd.

Natuurlijk spreekt dit laatste vanzelf en de hieronder volgende samenvatting van de verschillende factoren, waaraan bij de meting van reactiesnelheden in de organische chemie de noodige aandacht dient te worden geschonken, zou dan ook niet geschreven zijn, ware het niet, dat op geen enkel gebied der organische chemie zooveel fouten worden gemaakt als juist op dit gebied²⁾. Ter illustratie mogen de volgende voorbeelden dienen, waarvan het aantal nog met vele vermeerderd zou kunnen worden; literatuurcitaten worden daarbij niet gegeven, omdat deze samenvatting in geen deele als een critiek op de publicaties van andere schrijvers is bedoeld.

a. Als uitgangproducten worden de van bekende chemische fabrieken betrokken chemicaliën zonder verdere zuivering of zonder onderzoek op zuiverheid gebruikt.

b. Een onderzoek naar de orde der onderzochte reactie wordt niet ingesteld, doch het wordt voldoende geacht, dat bij de berekening der reactieconstante met behulp der vergelijking voor een reactie der *n*de orde een constante wordt verkregen.

c. De z.g. reactie-„constanten” worden berekend als het gemiddelde van een reeks cijfers, die een voortdurenden gang vertoonen, zelfs wanneer de eindwaarde het viervoudige of een derde gedeelte der aanvangswaarde bedraagt!

d. Van de reactieconstante worden slechts twee getallen bepaald, zelfs wanneer de onderzochte reactie resultaten geeft, die met een theorie of de resultaten van analoge reacties in strijd zijn.

e. Reactieconstanten worden bepaald onder om-

standigheden, waarbij bekend is, dat een nevenreactie in grooten omvang en dus storend optreedt; uit op dergelijke wijze bepaalde reactieconstanten worden verregaande conclusies getrokken en zelfs worden zij voor kwantitatieve doeleinden gebruikt.

f. Bij de vergelijking van de reactiviteit van het halogeenatoom in twee bromiden werden deze onder omroeren in water *gesuspenderd* en werd na verloop van een bepaalden tijd de hoeveelheid gevormd halogeenwaterstofzuur bepaald, waarbij het resultaat in honderdsten van procenten nauwkeurig werd opgegeven.

g. Bij de bestudeering van een reactie $A + B = C + D$ in niet verdunde oplossing werd gevonden, dat bij een aanvangsconcentratie van A, grooter dan die van B, een kleinere reactieconstante werd verkregen dan bij gelijke aanvangsconcentraties van A en B. Toch werden bij de vergelijking van verschillende derivaten van A de reactieconstanten nu eens met een wisselende overmaat van A, dan weer met een overmaat van B bepaald.

h. Het bestaan eener kationkatalyse, uitgezonderd wanneer het kation een waterstofion is, wordt meestal volmaakt genegeerd.

i. Met het verschil in reactiviteit tusschen de ongedissocieerde verbinding en het corresponderende ion wordt geen rekening gehouden en wanneer men noodgedwongen met een mengsel van beide experimenteren moet, worden bij verschillende gesubstitueerde derivaten zonder meer reactieconstanten vergeleken, welke met in zeer verschillende mate gedissocieerde verbindingen zijn bepaald.

j. Ter berekening van reactieconstanten worden somtijds benaderingsformules gebruikt, die bij het overschrijden van een bepaalde omzettingsgrens tot negatieve waarden voor de reactieconstante leiden.

k. Reactieconstanten worden dikwijls foutief uitgerekend.

Deze voorbeelden mogen voldoende de juistheid illustreeren van hetgeen Walden schreef³⁾: „Anderseits hat der bisherige Entwicklungsgang der Isolierung und Untersuchung der freien Radikale eindringlich gezeigt, wie unerlässlich und wertvoll auch dem reinen „Organiker” die Denk- und Forschungsmittel des Physiko-Chemikers sind”, doch dient erop gewezen te worden, dat de boven meegedeelde fouten geenszins alleen door „organici”, doch ook door physico-chemici werden gemaakt. Wil de organische chemie baat vinden bij een vermeerdering van kinetische onderzoeken op haar gebied, dan moeten deze door organici worden uitgevoerd, terwijl aan de hieronder besproken punten de noodige aandacht moet worden geschonken.

1. De reactie moet goed gekozen zijn, d. w. z. zij moet met behulp van de een of andere theorie te overzien zijn. Natuurlijk kan aan dezen eisch niet altijd worden voldaan, zooals b.v. bleek bij het recente onderzoek van Berger en Olivier over de hydrolyse van aromatische zuurchloriden⁴⁾, waarbij gevonden werd, dat de hydrolyse des te sneller verloopt, naarmate het zuurstofatoom der carbonylgroep een sterker uitgesproken positieve polariteit heeft, terwijl a priori het omgekeerde mocht worden verondersteld. Daaren-

¹⁾ Van Duin, Z. physik. Chem. 130, 353 (1927).

²⁾ Men vergelijke verschillende gegevens, voorkomende in verhandelingen in de December-aflevering 1927 van het Recueil!

³⁾ Walden, Chemie der freien Radikale, Leipzig 1924, 333.

⁴⁾ Berger en Olivier, Rec. trav. chim. 46, 516 (1927).

tegen is b.v. de omzetting van gesubstitueerde benzo-phenonen met natriumamide, al kan de bestudeering daarvan bijdragen tot onze kennis over de bindingsvastheid van radicalen, een te gecompliceerde reactie⁵⁾ dan dat zij met de thans ter onzer beschikking staande theorieën kan worden overzien.

2. *Het reactieverloop moet bekend zijn*, niet alleen door de formuleering der reactie op papier, waarmee maar al te dikwijls wordt volstaan, doch door experimentele controle met variatie van de aanvangsconcentratie's der reagerende componenten, enz. Meestal wordt in dit opzicht volstaan met een berekening der reactieconstante volgens de waarschijnlijkste formuleering van het reactieverloop en, wanneer daarbij een constante wordt gevonden, wordt tot dat reactieverloop geconcludeerd. Toevallige omstandigheden kunnen daarbij echter gemakkelijk tot een onjuiste conclusie voeren; zoo werd door den schrijver bij de bestudeering van de broomadditie aan gesubstitueerde kaneelzuren op deze wijze aanvankelijk tot een trimoleculair reactieverloop geconcludeerd⁶⁾, terwijl later de reactie toch bimoleculair bleek te zijn. Bij deze metingen waren in een kort tijdsverloop vijf monsters van het reactiemengsel genomen, waarbij de reactie met joodkalium tot stilstand werd gebracht, en, nadat het laatste monster genomen was, werden deze getitreerd in de volgorde, waarin zij waren genomen. Later bleek deze manier van werken onjuist te zijn, daar het bij de reactie gevormde α - β -dibromide zich met het joodkalium omzet tot de corresponderende onverzadigde verbinding en vrij jodium⁷⁾, zoodat een te hoge broomconcentratie werd gevonden. Toevallig gaven de aldus bepaalde concentratie's een constante, wanneer een trimoleculair reactieverloop werd aangenomen. Dat in dit opzicht voorzichtigheid geboden is, blijkt uit het onderzoek van Biilmann⁸⁾ over de omzetting van α - β -dibromiden met anorganische jodiden, waarbij de orde der reactie werd bepaald volgens Van 't Hoff door meting der beginsnelheid der reactie bij zeer verschillende aanvangsconcentratie's. De aldus bepaalde tweede orde der reactie bleek later toch onjuist te zijn⁹⁾, doch een compensatie van fouten, veroorzaakt door een luchttoxydatie in het zure milieu en de bij de verschillende concentratie's verschillende kationkatalyse had tot dit resultaat geleid¹⁰⁾.

Blijkt uit het boven besproken onderzoek van Berger en Olivier reeds duidelijk, hoe gering onze kennis is van 't verloop van zeer eenvoudige reactie's in de organische chemie, toch moge hier tevens op de door Waser meegedeelde voorbeelden van „abnormale” reacties worden gewezen¹¹⁾. Deze onderzoeker vond, dat benzoëzuur bij hydreeing met platina en waterstof in alcoholische oplossing 70 % hexahydrobenzoëzure aethylester gaf; de verestering moet samengekoppeld met de hydreeing gebeuren, daar benzoëzuur en hexahydrobenzoëzuur onder de proefcondities niet worden veresterd, tenzij men de verestering door een grootere reactiviteit van het hexahydrobenzoëzuur in statu nascendi wil verklaren. Hetzelfde geldt van de katalytische reductie van nitro-

antipyrine in ijsazijn bij kamertemperatuur, waarbij acetylamo-antipyrine wordt gevormd, terwijl amino-antipyrine onder die omstandigheden niet wordt geacetylerd, en van de vorming van aethylbenzoaat bij de katalytische reductie van vanillydeenhypuursuur in alcoholische oplossing.

3. *Nevenreacties mogen geen rol van betekenis spelen*; zij worden dikwijls door het oplosmiddel veroorzaakt en kunnen somtijds niet vermeden worden. Men moet zich dan echter steeds ervan overtuigen, dat de omzetting ten gevolge der nevenreactie gering is ten opzichte van de te meten hoofdreactie en de meting steeds beperken tot de omzetting van ongeveer de helft van de reagerende componenten.

4. *De uitgangproducten moeten zuiver zijn*; gekristalliseerde verbindingen moeten tot constant smeltpunt of stolpunt zijn omgekristalliseerd, terwijl vloeibare zoo mogelijk moeten worden gezuiverd door middel van een gekristalliseerde verbinding, waaruit het te gebruiken product langs eenvoudigen weg wederom kan worden verkregen. Uit den aard der zaak geldt deze eisch steeds, wanneer een preparaat voor de een of andere meting of ter bepaling van fysische constanten moet worden gebruikt; zoo noodig kan men met deze zuivering een analytische controle der functie in het molecuul, die bij de reactie een rol speelt, verbinden.

Recente onderzoekingen van Norrish en van E. Cohen en zijn medewerkers maken het nu noodzakelijk, bij gekristalliseerde verbindingen tevens nog den eisch hieraan te verbinden, *dat de laatste omkristallisatie zoo mogelijk is geschied uit het oplosmiddel, waarin de reactie wordt gemeten*. Cohen en zijn medewerkers stelden vast¹²⁾, dat geringe hoeveelheden water op het oplossingsevenwicht in de systemen salicylzuur-benzol, salicylzuur-chloroform, orthonitrobenzoëzuur-benzol en orthonitrobenzoëzuur-chloroform grooten invloed uitoefenen en dat men daardoor bij preparaten, die uit water zijn omgekristalliseerd, veel hogere waarden voor de oplosbaarheid vindt dan bij die, waarbij de laatste kristallisatie uit drogen aether is geschied, daar zelfs door intensieve droging in vacuo boven phosphorpentoxyde het in de vacuolen ingesloten water niet is te verwijderen. De onderzoekingen van Norrish hebben bovendien aangetoond, dat de reactie van aethyleen met halogenen alleen aan den wand van het reactievat verloopt en wel des te sneller, naar mate deze sterker polair is¹³⁾. Later toonden Norrish en Jones aan, dat de totale katalysator bij deze halogeenaadditie uit den glaswand met de daarop geadsorbeerde waterlaag bestaat¹⁴⁾ en hetzelfde kon ook door Reiff voor de oxydatie van benzaldehyde in een zuurstofatmosfeer worden bewezen¹⁵⁾. Moet men dus met uit water omgekristalliseerde preparaten al bijzonder voorzichtig zijn, hetzelfde geldt waarschijnlijk bij omkristallisatie uit een ander polair oplosmiddel en wel in het bijzonder, wanneer de reactiesnelheid in niet of weinig polaire oplosmiddelen wordt gemeten. Kristalliseert men de

⁵⁾ Vgl. Lea en Robinson, J. Chem. Soc. 1926, 235.

⁶⁾ Van Duin, Rec. trav. chim. 41, 420 (1922).

⁷⁾ Van Duin, Rec. trav. chim. 43, 341 (1924); 45, 345 (1926).

⁸⁾ Biilmann, Rec. trav. chim. 36, 319 (1917).

⁹⁾ Van Duin, Rec. trav. chim. 43, 341 (1924).

¹⁰⁾ Van Duin, Rec. trav. chim. 45, 345 (1926).

¹¹⁾ Waser, Helv. Chim. Acta 8, 117 (1925).

¹²⁾ E. Cohen en van Dobbenburg, Z. physik. Chem. 118, 37 (1925); Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 34, 518 (1925). E. Cohen en Saburo Miyake, ibid. 34, 933 (1925). Vgl. ook Cohen, Verkade, Saburo Miyake, Coops en van der Hoeve, ibid. 35, 48 (1926).

¹³⁾ Norrish, J. Chem. Soc. 123, 3006 (1923).

¹⁴⁾ Norrish en Jones, J. Chem. Soc. 1926, 55.

¹⁵⁾ Reiff, J. Am. Chem. Soc. 48, 2893 (1926).

laatste keer om uit het oplosmiddel, dat bij de metingen wordt gebruikt, dan zijn natuurlijk complicaties niet te duchten.

5. In verband met het sub 4 besprokene is het zonder meer duidelijk, dat ook op *de grootte van het oppervlak van den glaswand* gelet moet worden, in het bijzonder bij het gebruik van niet of weinig polaire oplosmiddelen is het gewenscht aan dezen factor de noodige aandacht te schenken.

6. *De invloed van het oplosmiddel op de reactiesnelheid* is te wel bekend, dan dat deze hier nader behoeft te worden besproken. Een groot verschil bestaat daarbij tusschen polaire en niet polaire oplosmiddelen, doch ook bij de polaire oplosmiddelen onderling komen groote verschillen voor, zelfs bij chemisch nauw verwante verbindingen. Zoo vindt de zoogenaamde „koppelingsreactie” der Grignardsche verbindingen wel plaats in ethylether, doch niet in isoamylether¹⁶⁾, terwijl de Gattermann'sche aldehydesynthese b.v. met 2.4.5-trimethylpyrrol in ether niet, doch in chloroform wel tot 2.4.5-trimethyl-3-aldehydopyrrol voert¹⁷⁾. Meer verdient de aandacht, dat nevenreacties in verschillende oplosmiddelen met zeer verschillende snelheid kunnen verlopen en dat de nevenreactie in een ander oplosmiddel zelfs tot de hoofdreactie kan worden. Een fraai voorbeeld hiervan is de vorming van α - en β -naphtylmethylketon volgens Friedel en Crafts uit naphthaline, acetylchloride en aluminiumchloride, waarbij in het eene oplosmiddel de α - en in het andere de β -verbinding hoofdproduct is. Immers er worden gevormd¹⁸⁾:

in zwavelkoolstof:	65 % α	en	35 % β	verbinding
„ chloorbenzol:	42 „ α	„	58 „ β	„
„ nitrobenzol:	11 „ α	„	89 „ β	„

Ook kan de reactie in verschillende oplosmiddelen een geheel verschillend verloop nemen; daar dit in den regel alleen bij electrolyten het geval is, zie men daarvoor het sub 7 besprokene.

Er is totnogtoe slechts één onderzoek gepubliceerd over een reactiesnelheidsmeting zonder oplosmiddel, n.l. over de benzoyleëring van phenolen door Bernouilli en St. Goar¹⁹⁾, doch uit de daarbij verkregen gegevens kan geen enkele conclusie worden getrokken²⁰⁾.

7. *De invloed der electrolytische dissociatie.* Het behoeft wel geen betoog, dat in het algemeen de reactiesnelheid van een niet gedissocieerde verbinding verschillend is van het daarmede corresponderende ion en in de literatuur zijn daarvan dan ook genoeg voorbeelden bekend. Het is b.v. derhalve bij de hydrolyse van m- en p- ω -broomtoluylzuur en bij de omzetting van gesubstitueerde α - β -dibroomzuren met anorganische jodiden alleen dan mogelijk vergelijkbare waarden te krijgen, wanneer de dissociatie der carboxylgroep door toevoeging van een mineraal zuur practisch geheel is teruggedrongen. Evenzoo mag men bij de omzetting van gesubstitueerde alkylphenolaten met een alkyljodide, waarbij het phenolaat-ion en de ongedissocieerde verbinding met zeer verschillende snelheid reageeren, niet zonder meer de bij aequimoleculaire concentraties verkregen reactieconstanten

vergelijken²¹⁾, daar bij aanwezigheid van verschillende substituenten en bij isomere verbindingen de dissociatie natuurlijk verschillend is. Ook verdient de aandacht, dat het reactieverloop bij de niet gedissocieerde verbinding anders kan zijn dan bij het corresponderende ion. Wel bekend is in dit opzicht de ortho-para-substitutie van al dan niet geacyleerde aromatische aminen tegenover de meta-substitutie van het phenylammonium-ion benevens de meta-substitutie van benzoëzuur, terwijl natriumbenzoaat in waterige oplossing snel tot een mengsel der ortho- en para-chloorverbindingen wordt gechloreerd²²⁾. Ook de additie aan een dubbele binding kan een zeer verschillend verloop hebben, al naar mate deze aan de ongedissocieerde verbinding of aan het ion plaats heeft. Zoo wordt in neutrale waterige oplossing fumaarzuur door kaliumpermanganaat tot racemisch wijnsteenzuur geoxydeerd en maleinezuur tot meso-wijnsteenzuur, terwijl de bromering van fumaarzuur in ijsazijn tot mesodibroombarnsteenzuur voert en de bromering van maleinezuuranhydride in chloroform tot het anhydride van racemisch dibroombarnsteenzuur. Terry en Eichelberger hebben de aandacht erop gevestigd, dat men in de eerste gevallen te doen heeft met een *cis*-additie aan de ionen en in de beide laatstgenoemde met een *trans*-additie aan de ongedissocieerde verbinding resp. het anhydride²³⁾. Tevens hebben deze onderzoekers de halogeenadditie aan de natriumzouten van maleinezuur en fumaarzuur onderzocht en daarbij vastgesteld, dat met chloor in beide gevallen alleen een *cis*-additie plaats heeft, terwijl met broom bij het natriumzout van fumaarzuur weinig *cis*-, doch grootendeels *trans*-additie, en bij het natriumzout van maleinezuur grootendeels *cis*-additie, doch ook een weinig *trans*-additie plaats grijpt. Is het dus het geheele reactieverloop minder eenvoudig dan aanvankelijk werd verondersteld, toch blijkt wel, dat men terdege met de mogelijkheid van een geheel verschillend reactieverloop bij de ongedissocieerde verbinding en het corresponderend ion rekening moet houden.

8. *Kation-katalyse.* Wordt in het algemeen bij reactiesnelheidsmetingen aan een eventueelen katalytischen invloed van waterstofionen wel de noodige aandacht geschonken, hetzelfde kan niet gezegd worden van den invloed, dien andere kationen kunnen uitoefenen. En toch oefenen kationen bij een reactie dikwijls een zeer grooten invloed op de reactiesnelheid uit. Het eerst werd dit verschijnsel quantitatief bestudeerd door Holmberg bij de omzetting van verschillende zouten van meso- en racemisch dibroombarnsteenzuur in waterige oplossing tot broommaleinezuur resp. broomfumaarzuur en broomwaterstofzuur²⁴⁾; in de onderzochte concentraties was de constante evenredig met den derdemachtswortel van de metaalionenconcentratie. Een sterke katalytische invloed van metaalionen werd ook geconstateerd bij de omzetting van α - β -dibromiden met anorganische jodiden²⁵⁾, terwijl ook bij de omzetting van organische chloriden in jodiden met behulp van anorganische

²¹⁾ Goldsworthy, J. Chem. Soc. 1926, 1254; van Duin, Rec. trav. chim. 46, 773 (1927).

²²⁾ Lossen, D.R.P. 146174.

²³⁾ Terry en Eichelberger, J. Am. Chem. Soc. 47, 1067 (1925).
²⁴⁾ Holmberg, J. prakt. Chem. 84, 145 (1911); Z. physik. Chem. 79, 147 (1912).

²⁵⁾ Van Duin, Rec. trav. chim. 43, 341 (1924); 45, 345 (1926).

¹⁶⁾ Fuson, J. Am. Chem. Soc. 46, 2682 (1926).

¹⁷⁾ H. Fischer en Zerweck, Ber. 56, 519 (1923).

¹⁸⁾ Pfau en Ofner, Helv. Chim. Acta 9, 669 (1926).

¹⁹⁾ Bernouilli en St. Goar, Helv. Chim. Acta 9, 730 (1926).

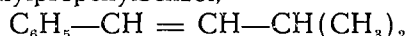
²⁰⁾ Van Duin, Rec. trav. chim. 46, 189 (1927).

jodiden in aceton-oplossing deze factor een belangrijke rol speelt²⁶). Trouwens de organisch-chemische literatuur bevat vele aanwijzingen, dat de kation-katalyse in de organische chemie een zeer algemeen verschijnsel is; zoo deelt Lorang mede, dat bij de omzetting van 2.4-dinitrochlorbenzol met natriumaethylaat de reactiesnelheid afhankelijk is van de aanvangsconcentratie²⁷), terwijl het feit, dat bij de omzetting van gesubstitueerde benzylchloriden met natriumaethylaat in 99 %-ige alcohol²⁸) een geheel andere volgorde voor verschillende verbindingen wordt gevonden dan bij de hydrolyse in 50 %-ige alcohol²⁹) zeer wel veroorzaakt kan zijn door een kation-katalyse, die bij de verschillende verbindingen een verschillende grootte heeft. Verder kan eugenol wel met kaliumalcoholaat of kaliumhydroxyde in iso-eugenol worden omgezet, doch niet met natriumalcoholaten resp. natriumhydroxyde; kan homo-esdragol, (4)CH₃O—C₆H₄—CH₂—CH = CH—CH₃(1) door koken met alcoholische kali gedurende 17 uur niet in homo-anethol

(4)CH₃O—C₆H₄—CH = CH—CH₂—CH₃(1) worden omgezet³⁰), terwijl een analoge verbinding, γ - γ -dimethylallylbenzol,



door koken met een kleine hoeveelheid kali-kalk in γ - γ -dimethylpropenylbenzol,



overgaat³¹). Ook kan p-toluolsulfonzuur alleen door smelten met kali of een mengsel van kali en natron, doch niet met natron alleen, in p-cresol worden overgevoerd en kan p-oxybenzoëzuur alleen uit een phenolaat en koolzuur worden verkregen, wanneer men van kaliumphenolaat uitgaat, terwijl met natriumphenolaat alleen salicylzuur wordt gevormd. Verder behooren waarschijnlijk tot deze categorie de vele katalysen met metaaloxiden (thorium-, aluminium-, mangaan-, aard-alkali-oxiden, enz.), die door Sabatier en zijn medewerkers werden bestudeerd. In dit verband zij ook gewezen op de mededeeling van Ruzicka en Brugger³²), dat bij de verhitting van een zout van azelainezuur niet alleen de opbrengst aan cyclo-octanon, maar ook de aard der bijproducten door het gebruikte metaal wordt beïnvloed. Uit het thoriumzout ontstond hoofdzakelijk cyclo-octanon en daarnaast cyclohexanon, terwijl uit het calciumzout minder cyclo-octanon werd gevormd, doch daarnaast zoowel cyclohexanon als methylheptylketon.

Om te onderzoeken, of bij een reactie een kation-katalyse optreedt, is het gewenscht verschillende, chemisch niet al te zeer verwante metalen te gebruiken, daar anders wellicht slechts kleine verschillen optreden, die binnen de proeffout liggen. Blijkt een kation-katalyse bij de onderzochte reactie een rol te spelen, dan is het bij de vergelijking van verschillend gesubstitueerde verbindingen noodzakelijk de reactiesnelheid te meten, hetzij met twee verschillende metaalverbindingen, hetzij met twee, niet te dicht bij

elkaar liggende, concentratie's van dezelfde metaalverbinding. Alleen, wanneer de verhouding dezer reactiesnelheden voor alle onderzochte verbindingen constant is, zijn de verkregen cijfers werkelijk vergelijkbaar. Ook hierbij zij men op zijn hoede, daar een zeer aanzienlijk verschil in deze verhouding bij chemisch zeer nauw verwante verbindingen kan voorkomen, zooals bleek bij de omzetting van meso- en racemisch dibroombarnsteenzuur met joodkalium, waarbij zoowel een kation-katalyse optreedt als het verschijnsel, dat het jodium-ion veel sneller reageert dan het ongedissocieerde jodide, en waarbij de volgende resultaten werden verkregen³³):

$$\text{bij meso-dibroombarnsteenzuur: } \frac{K_{25^\circ, 0.5 \text{ NKJ}}}{K_{25^\circ, 1.0 \text{ NKJ}}} = 1.88$$

$$\text{bij rac.-dibroombarnsteenzuur: } \frac{K_{25^\circ, 0.5 \text{ NKJ}}}{K_{25^\circ, 1.0 \text{ NKJ}}} = 2.50$$

SUMMARY.

The various factors, which should be considered when the velocity of an organic reaction is to be measured, are discussed, viz.:

1. The reaction chosen should be such, that it is possible to explain its course by means of existing theories.

2. The course of the reaction should be determined experimentally, it being insufficient to adopt the usual method of determining the order of the reaction by calculation from the experimental figures according to various equations.

3. Side reactions should be avoided as far as possible and, if present, it must be shown that they play an unimportant role.

4. The substances to be used should be pure: crystalline products should be recrystallised until a constant melting or setting point is obtained, the last recrystallisation being made from the solvent in which the reaction is to be measured. Liquid products should be purified by means of a crystalline derivative from which the substance can be obtained in a simple way.

5. The independence of the velocity of reaction on the surface area of the reaction vessel must be controlled.

6. When the velocity of a reaction is measured in various solvents, it should be shown that the same reaction occurs in the solvents used, and that the extent of possible side reactions does not vary appreciably with the various solvents.

7. The influence of electrolytic dissociation should be considered, not only as the velocity of the reaction with the undissociated substance will in general be different from that with the corresponding ion but also as the products of the reaction may be different in the two cases.

8. It is emphasised that the phenomenon of cation catalysis occurs far more frequently in organic chemistry than is generally supposed; a method is given for the detection of this phenomenon and for ensuring, that it is quantitatively the same with the various products to be compared.

Utrecht, Januari 1928.

²⁶) Conant en Kirner, J. Am. Chem. Soc. 46, 232 (1924); van Duin, ibid. 47, 585 (1925).

²⁷) Lorang, Rec. trav. chim. 46, 893 (1927).

²⁸) Franzen, J. prakt. Chem. 97, 82 (1918); Franzen en Rosenberg, ibid. 101, 333 (1921); vgl. Nicolet en Stevens, J. Am. Chem. Soc. 50, 135 (1928).

²⁹) Olivier, Rec. trav. chim. 42, 776 (1923).

³⁰) Von Braun en Schirmacher, Ber. 56, 543 (1923).

³¹) Claisen, J. prakt. Chem. 105, 65 (1922).

³²) Ruzicka en Brugger, Helv. Chim. Acta 9, 339 (1926).

³³) Van Duin, Rec. trav. chim. 45, 345 (1926).

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op 22 Maart heeft Prof. Ch. Moureu (Parijs), op uitnodiging van het „Comité scientifique franco-hollandais”, in een gecombineerde vergadering van den Amsterdamschen Chemischen Kring en de Amsterdamsche Studentenvereniging Natuurphilosophische Faculteit, gesproken over „La catalyse antioxygène”. Aan het verslag in het Alg. Handelsblad ontleenen wij het volgende:

Reeds spoedig na de ontdekking van zuurstof in 1774 door Lavoisier werden bij oxydaties gevallen van negatieve katalyse, dus van vertragen van de snelheid, waarmede stoffen zich met zuurstof verbinden, gevonden. In 1797 vond Berthollet, dat de verbranding van phosphor ten sterkste vertraagd kan worden door toevoeging van kleine hoeveelheden koolwaterstoffen; in het midden der vorige eeuw ontdekte Claude Bernard de vertragende werking van blauwzuur bij vele oxydaties, terwijl tegenwoordig tientallen voorbeelden dezer „catalyse anti-oxygène” bekend zijn.

Door een toeval is prof. Moureu er tijdens den wereldoorlog toe gekomen, dit verschijnsel nader te gaan bestudeeren. Hij was namelijk bezig te onderzoeken, of het mogelijk zou zijn, acroleïne als strijdgas te bezigen. Nu gaat echter acroleïne in zeer korten tijd in een harsachtig polymeer over, dat zeer weinig reactief en daardoor onbruikbaar is. Deze polymerisatie bleek totaal achterwege te blijven, als aan het acroleïne een kleine hoeveelheid van een phenol, b.v. hydrochinon toegevoegd wordt. Door deze uitvinding werd de fabricatie van acroleïne voor het eerst op technische schaal mogelijk: weldra konden de Fransche chemische fabrieken er tonnen per dag van afleveren. Bij verder onderzoek bleek aan Moureu nu, dat niet alleen de polymerisatie van het acroleïne door toevoeging van 1 deel hydrochinon op 10.000 deelen acroleïne wordt stopgezet, maar ook de oxydatie door de zuurstof van de lucht er zeer sterk door vertraagd wordt. Vervanging van hydrochinon door andere phenolen en door aromatische aldehyden, leverde hetzelfde resultaat op. Vele stoffen bleken het vermogen te hebben, de oxydatie van acroleïne door luchtzuurstof reeds in zeer geringe concentratie (sommige reeds bij 1 op 1.000.000 deelen) te vertragen en het gemeenschappelijke van al deze stoffen bleek ten slotte dit te zijn, dat ze zelf ook oxydabele stoffen zijn.

Het na den oorlog door Moureu, in samenwerking met Dufraisse, voortgezette onderzoek leverde de volgende drie belangrijke resultaten op: 1e. bleek eenzelfde katalysator sommige oxydaties te vertragen, andere daarentegen te versnellen en ook werd gevonden, dat eenzelfde oxydatie nu eens versneld, dan weer vertraagd werd door denzelfden katalysator, afhankelijk van de omstandigheden waaronder gewerkt werd. Zoo versnelt thoutrethaan de oxydatie van natriumsulfiet in zuur milieu, vertraagt die echter in alkalisch milieu. Deze proeven wezen dus ten duidelijkste op een nauw verband tusschen positieve en negatieve katalyse der oxydatie.

2e. bleek de katalytische werking ten nauwste samen te hangen met de oxydabiliteit van den katalysator zelf. Zoo bleek thioaether, dat zelf sterk katalytisch werkt, deze eigenschap geheel te verliezen als het tot een sulfon geoxydeerd wordt; tegelijk houdt het dan echter op, zelf een oxydabele stof te zijn.

3e. bleek ook omgekeerd iedere stof, die een zekere oxydabiliteit vertoont, als katalysator bij oxydaties, hetzij in positieven, hetzij in negatieven zin, werkzaam te kunnen zijn.

Hieruit blijkt ten duidelijkste het zeer algemeene karakter der oxydatie-katalyses. De experimenten, waaruit Moureu al deze conclusies kon trekken, zijn allereenvoudigst. Hij brengt eenvoudig de te onderzoeken mengsels met zuurstofgas samen in een gesloten kwikmanometer en leest hierop den stand van het kwik, die het verloop van de zuurstofbinding weergeeft, telkens af; de verandering hiervan geeft dan direct een maat voor de oxydatie-snelheid. Door een groot aantal dezer manometerbuizen, ieder met verschillende katalysatoren en een enkele manometerbuis zonder katalysator erin, naast elkaar te plaatsen, kan hij een directe vergelijking van verschillende stoffen, wat betreft hun katalytische werkzaamheid, verkrijgen.

Bij sterke negatieve katalyses bleven niet alleen de oxydatie zelf, maar ook de verschijnselen, die hiermee gepaard gaan, geheel uit. Zoo kon hij het opdrogen van lijnolie, dat altijd tengevolge van oxydatie binnen eenige dagen optreedt, door toevoeging van een kleine hoeveelheid hydrochinon gedurende 5 jaren totaal verhinderen; ook het hard worden van caoutchouc, een ander oxydatieverschijnsel, kon hij door bijmengen van een negatieven katalysator tegengaan. Tenslotte schreef spr. de werking der in benzine-motoren gebruikte anti-klop-middelen, zooals tetra-aethyllood, ook aan antikatalytische werking toe; hij slaagde er namelijk in, aan te toonen, dat deze stof bij de autoxydatie van benzaldehyd negatief katalytisch werkt.

Ook in de levende natuur zal de negatieve katalyse bij de oxydatie wel een belangrijke rol spelen, daar juist die stoffen, die in vitro deze werking in hooge mate bezitten, met name organische jodium-, fosfor- en zwavel-verbindingen, hier wijd verbreid voorkomen.

Daarna zette spr. zijn opvattingen over de verklaring uiteen, waarvoor naar zijn bekende publicaties moge verwezen worden.

Op Dinsdag 27 April zal Prof. The Svedberg (Upsala) voor den Kring en de Studentenvereniging Natuurphilosophische Faculteit een lezing met lichtbeelden houden, getiteld „Ueber Teilchengrösse und Molekulargewicht in hochdisperse Kolloide Lösungen”. Deze voordracht zal plaats vinden in de groote collegezaal van den Hortus Botanicus te Amsterdam, des avonds om half negen.

* * *

Leidsche Chemische Kring. In de vergadering van 29 Maart sprak Dr. E. J. van der Kam over „Het vraagstuk van de substitutie in de naphthalinekern”.

De invoering van substituenten in naphthaline was reeds onderzocht 40 jaren vóór de opstelling van de structuurformule (Faraday, Laurent e.a.). Dit geschiedde eerst in 1865 (Erlenmeyer). In 1869 leverde Graebe er de bewijzen voor. Reverdin en Noeltling hebben in 1880 en 1888 telkens de gegevens verzameld en de in de literatuur beschreven derivaten, met hun bereidingswijzen, overzichtelijk in tabellen gerangschikt. In 1894 verscheen een derde uitgave en in December jl. de vierde.¹⁾ Het aantal bekende derivaten bedroeg op de verschillende tijdstippen resp. 100, 300, 900 en 2000.

Behalve de bekende invloeden van temperatuur, hoeveelheid en concentratie, oplosmiddel, katalysatoren enz. overweegt bij naphthaline het groote aantal (8) der aan C gebonden H-atomen. Dit geeft complicaties door het ontstaan van vele isomeren naast elkaar. Aan de hand van eenige tabellen werd nagegaan, welke plaatsen bij voorkeur worden bezet, indien men één of meer groepen invoert in naphthaline of in gesubstitueerd naphthaline.

Daarbij bleek, dat het tot nu toe verzamelde feitenmateriaal niet toelaat, een zóó scherpe omlijning van het richtend vermogen van bepaalde groepen aan te geven, als dat voor benzol-derivaten het geval is. Wel ontbreken bepaalde plaatsen vrijwel geheel, terwijl anderzijds bepaalde plaatsen in vergelijkbare gevallen regelmatig optreden. Het aantal bekende isomeren vermeerderd bij invoering van resp. één of twee groepen in monogesubstitueerd naphthaline.

Bij voortgaande substitutie echter treden in verschillende gevallen zgn. coïncidenties op, waarbij de intermediair gevormde di- resp. tri-substituenten samenkomen tot één (of twee) tri- resp. tetra-substituent. Dit gegeven kan omgekeerd dienen tot bepaling van den richtenden invloed van een aanwezige groep.

De regels van Wynne over homo- en hetero-nucleale substitutie werden gecontroleerd, en vastgesteld, dat zij het verloop der substitutie vrij goed weergeven, doch dat er anderzijds belangrijke afwijkingen bestaan.

Ten slotte werd de nadruk gelegd op de behoefte, de studie van dit gebied geheel te herzien, zoowel kwalitatief als kwantitatief. Verbeterde scheidingsmethoden van mengsels van isomeren en een volledige critiek der tot nu toe gegeven constitutiebewijzen zijn daartoe allereerst noodzakelijk.

PERSONALIA, ENZ.

Willard Gibbs. Prof. Dr. I. M. Kolthoff (Minneapolis, U. S. A., University of Minnesota) schrijft ons:

In het Februari-nummer van Scientific Monthly van dit jaar (p. 129—140) beschrijft Professor John Johnston²⁾ het leven en werk van Willard Gibbs, met de volgende inleiding:

Willard Gibbs, An Appreciation

„It is somewhat of an anomaly that the fiftieth anniversary of the publication, in the Transactions of the Connecticut Academy, of the first part of Gibbs's great work on the equilibrium of heterogeneous substances should have been signalized in Holland by the publication of a Gibbs number of their chemical journal, the Chemisch Weekblad; whereas few, if any, in Ame-

¹⁾ Zie E. J. van der Kam, „Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate; gerecenseerd op blz. 185 van dezen jaargang.

²⁾ Professor John Johnston had tot enkele maanden geleden het „Sterling professorship” voor physische chemie in Yale. Hij heeft zijn ambt neergelegd en is nu „head of the research in the Steel Corporation”, teneinde in de staalindustrie „research” te ontwikkelen.

rica took thought of the matter at all. It is furthermore anomalous, that the contributors to this number should include besides the Hollanders (W. P. Jorissen, J. D. van der Waals Jr., F. A. H. Schreinemakers, J. J. van Laar, J. W. Terwen), a Frenchman (H. Le Chatelier) two Germans (W. Ostwald, G. Tammann), a Canadian (W. Lash Miller), a Norwegian (J. H. L. Vogt), two Englishmen (F. G. Donnan, F. A. Freeth), but no American. Truly a prophet is not without honor save in his own country."

Verscheidene vreemdelingen, die Yale bezochten, waren verwonderd, — aldus Prof. Johnston — dat er geen gedenksteen van Gibbs was, behalve een gebeeldhouwde muursteen in het „Sloane Physics Laboratory" — een geschenk van Nernst uit Berlijn. Een bekend Zweedsch geleerde was niet voldaan, totdat hij een krans op het graf van Gibbs had gelegd.

De onbevredigende toestand zal spoedig tot het verleden behooren, daar men in Yale een waardige herdenking van Gibbs' verdiensten in den vorm van een „Willard Gibbs professorship" krijgt. De bedoeling is, om binnen- en buitenlandsche geleerden, die op een gebied werken, waaraan de naam van Gibbs is verbonden, uit te noodigen, de leerstoel tijdelijk te bezetten.

Na een overzicht van het leven en werk van Gibbs te hebben gegeven, waarbij hij veel bijzonderheden ontleent aan de „Scientific Papers" ³⁾, publiceert Johnston enkele brieven, door Gibbs geschreven of aan hem geadresseerd.

De familie Van Name, die ze in haar bezit heeft, had hem veroorloofd, het archief door te snuffelen en ervan te publiceren, wat hij wenschte. Slechts enkele brieven waren overgebleven; waaronder een correspondentie met Wilhelm Ostwald zeker de belangstelling waard is, omdat ze zulk een goeden psychologischen kijk op de mentaliteit van den grooten man geeft.

Den 26en April 1887 schrijft Ostwald hem uit Riga, dat hij van plan is, in samenwerking met van 't Hoff, de Zeitschrift für physikalische Chemie te publiceren, noodigt daarbij Gibbs uit, bijdragen te leveren en vraagt hem verlof, zijn naam als vasten medewerker te vermelden.

Ik maak van de gelegenheid gebruik — schrijft Ostwald hem — u mijn wensch — en die veler collega's te doen toekomen, om uw belangrijk werk, dat van fundamenteel belang is voor de thermodynamica van chemische problemen, opnieuw te publiceren, zoodat het voor velen gemakkelijker bereikbaar wordt. „Ik moet erkennen, dat uw werk erg moeilijk is, in 't bijzonder voor den chemicus, die slechts zelden met dië mathematische wijze van denken en uitdrukken vertrouwd is. Het liefste zou ik een Deutsche uitgave van uw werk wenschen, waarvoor ik gaarne de zorg op me neem" (verkoet inhoud van Ostwald's brief).

Den 3en Augustus 1887 antwoordt Gibbs hem: „Nem me niet kwalijk, dat ik zoo laat antwoord, maar andere bezigheden veroorzaakten de vertraging. — Ik ben blij, dat ge dit tijdschrift gaat publiceren, waaraan zulk een intense behoefte is.

„The subject is one, in which I have felt a lively interest, and to which, although my time for the last years has been given almost exclusively to other subjects, I have always hoped to be able to return.

„Nevertheless I am not able to make any engagements, but can only assure you of my good wishes for your undertaking and my grateful appreciation of your kind interest in my own work. I remain yours very respectfully J. Willard Gibbs".

In den volgenden brief, gedateerd 14 November 1888, vraagt Ostwald hem een afdruk van al zijn werk en opnieuw vergunning een Deutsche vertaling ervan te mogen publiceren. Den 7en December 1888 antwoordde Gibbs hem:

„My dear Sir. I should be very glad to have my essays in thermodynamics more accessible to a larger circle of readers. Yet I should have feared, that the call for a German edition would hardly justify the labor and expense of the translator and the publisher. If however you think differently, I should be glad to hear from you more definitely in regard to what you would think practicable. With thanks for your kind interest in my work enz."

Ostwald's vertaling werd in 1892 gepubliceerd, zonder aantekeningen, inleiding en portret van Gibbs, niettegenstaande herhaalde verzoeken om alle drie. In 1895 slaagde Ostwald er in, een portret machtig te worden. Een heliogravure van het negatief is in Z. physik. Chem. 18 (1895) afgedrukt.

Aan het slot van zijn overzicht geeft Johnston citaten uit publicaties van F. G. Donnan ⁴⁾, Le Chatelier ⁵⁾, Ostwald ⁶⁾ en Donnan ⁷⁾ over Gibbs. Verder verwijst hij den lezer naar een

³⁾ „The Scientific Papers of J. Willard Gibbs" edited by H. E. Bumstead and R. Gibbs van Name; 2 volumes (1906). Deel I is uitverkocht.

⁴⁾ J. Franklin Inst. 199, 457 (1925).

⁵⁾ Zie Gibbs-nummer, Chem. Weekblad 23, 407, 409, 422 (1926).

interessante publicatie van F. H. Garrison, Scientific Monthly 74, 470, 551; 75, 41, 191 (1909), en een korte verhandeling van F. W. Stevens in Science 66, 159 (1927) over Gibbs en zijn werk.

* * *

Te 's Gravenhage is, in den ouderdom van 47 jaren, overleden de Heer J. N. A. Sauer, directeur der N.V. Algemeene Norit-Maatschappij te Amsterdam.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de Heer H. P. Teunissen.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames R. J. Bolten en W. H. ten Bosch.

* * *

Dr. J. Vermande te Utrecht is tijdelijk benoemd tot inspecteur van de volksgezondheid bij den dienst, welke in het bijzonder is belast met de handhaving van de wettelijke bepalingen op de uitoefening van de artseneijbereidkunst en van de Warenwet en met de zaken, rakende de hygiëne van bodem, water en lucht.

* * *

In de vergadering van 31 Maart der Nederl. Vereeniging voor Geneeskruidentuinen heeft Prof. W. C. de Graaff (Utrecht) gesproken over „Kaneel".

* * *

Vergadering der Amer. Electrochem. Vereeniging te Bridgeport, Conn., 26—28 April a.s.

Wij nemen op verzoek de volgende, door ons verkorte, mededeeling op:

The American Electrochemical Society is holding its Annual Meeting at Bridgeport, Conn. attracted to this district owing to the epoch-making developments in the electric manufacture of brass. It was only a few years ago that all brass was made in gas oil heated pots. Then came the invasion of the well-known electrochemists T. F. Baily, H. W. Gillott, C. Horing and E. F. Northrup. They very soon demonstrated that brass made electrically was far superior in quality to any brass made heretofore.

On April 26th, the Society will devote all of Friday morning to the discussion of electric heating, melting and electric furnace linings.

The President of the American Electrochemical Society is Professor S. C. Lind, head of the Department of Chemistry of the University of Minnesota and well-known radium expert of America, and also the American representative of the International Radium Standards Commission. Professor Lind will show the members a number of startling gas reactions brought about by radium emanations.

The Thursday morning session will be devoted to a discussion of new batteries. The storage battery will be analyzed by experts in this field, and there will be reports on improved types of wet primary cells such as the Edison and Waterbury cells. Finally, there will be a demonstration of new rectifiers and eliminators.

Thursday evening there will be a public lecture by Professor Bergen Davis of Columbia University, who will demonstrate the use of the X-ray in the study of metals and compounds.

The Local Committee has arranged for plant visits.

The final session of the Meeting will be held Saturday morning, and will be devoted to the presentation of papers on electroplating of nickel, gold, silver, chromium and thallium.

* * *

Op het 25ste Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres te Leuven (13—15 April a.s.) zullen door Nederlanders o. a. de volgende mededeelingen worden gedaan: Prof. Dr. N. Schoorl (Utrecht), mede namens Dr. U. J. Beckers, Oude en nieuwe metallurgie (met demonstratie), Dr. P. Terpstra (Groningen), Methode voor het onderzoek van kristallen op piezo-electriciteit (met demonstratie), Prof. W. C. de Graaff (Utrecht), De betekenis en het nut van een internationale samenwerking voor de cultuur en den handel in geneeskruiden, Dr. J. Coops (Rotterdam), Ruimtestructuur en ringspanning van verzadigde cyclische verbindingen (met projectie), Dr. G. Meyer (Wassenaar), Eenige nieuwere onderzoekingen over het methaan- en generatorgas-evenwicht (met projectie), Prof. Dr. F. E. C. Scheffer (Delft), Over de inwerking van broom op formaldehyd, Dr. J. J. Hofman (den Haag), Toepassing der ontmenging van vloeistoffen bij het

onderzoek op kleurstoffen, Dr. J. Blomberg (den Haag), Schellak, hare herkomst en zuivering, Prof. W. C. de Graaff (Utrecht), Over kaneel.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- R. Papier, *Études sur la tréfilerie: 1^{re} partie: Fabrication du fil d'acier doux*; Paris, L'Usine, 1926, 2^{ème} ed., 95 blz.
 R. Papier, *Études sur la tréfilerie et ses dérivés: 2^{me} partie: Fabrication des pointes, clous, rivets*; Paris, L'Usine, 1927, 187 blz.
 E. Hägglund, *Holzchemie*; Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1928, 258 blz.
 W. Eitel, *Veröffentlichungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem*; 1. Band; Berlin, Borntraeger, 1928, 269 blz.
 W. Himmelbauer und B. Hollinger, *Erläuterungen zur Drogen-Weltkarte*; Wien, Freytag & Berndt A. G., 1927, 48 blz. + kaart.
 N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency*; Oxford, Clarendon Press, 1927, 310 blz.
 F. Beech—A. J. Hall, *The Dyeing of Cotton Fabrics*; New-York, van Nostrand, 1927, 3rd ed., 296 blz.
 M. H. Avram, *The Rayon Industry*; New-York, van Nostrand, 1927, 622 blz.
 K. Hassack—E. Beutel, *Warenkunde: I. Anorganische Waren, II. Organische Waren*; Berlin, de Gruyter, 1927, 5. Auflage, resp. 137 en 141 blz.
 G. H. Bailey and D. R. Snellgrove, *Inorganic Chemistry, Vol. II: Mainly metals*; London, University Tutorial Press, 1928, 429 blz.
 W. Friedmann, *Die Verflüssigung der Kohle nach Fr. Bergius*; Berlin, Allgem. Industrie-Verlag G.m.b.H., 1928, 60 blz.
 Bureau international du travail: *La céruse*; Genève, 1927, 438 blz.
 J. A. Wilson, *The Chemistry of Leather Manufacture, Vol I*; New-York, Chem. Catalog. Comp., 1928, 2nd ed., 495 blz.
 A. Schreiber, *Das Kraftwerk Fortuna II, Monographie eines Dampf-Kraftwerks in systematischer Darstellung*; Berlin, de Gruyter, 1925, 175 blz.

ONTVANGEN BROCHURES, ENZ.

(gratis beschikbaar voor belangstellenden).

- E. E. Wendes, *Trends in the development of secondary education. List of references on higher education, prepared in the library division of the department of the interior bureau of education. Department of the interior bureau of education; publications available September 1927.*
 Archief voor de Suikerindustrie in Nederlandsch-Indië, deel III: Jrg. 1927, No. 17: P. Honig en V. Khainovsky, *Over de bepaling en de toepassing van den zuurgraad in de rietsuiker-industrie.*
 Jrg. 1928, No. 1: P. Honig en J. F. Bogtstra, *De kleurmeting in de suikerindustrie, eerste deel.*
 Jrg. 1928, No. 2: P. Honig en W. F. Alewijn, *Bijdrage tot de kennis der koeltrogwerking.*
 Jrg. 1928, No. 3: O. Arrhenius, *Het stikstofvraagstuk bij de suikerrietcultuur op Java.*
 Jrg. 1928, No. 4: W. J. Heyligers, *De samenstelling van den aanplant 1927—1928 en de planttijd van oogstjaar 1928.*
 Maandblad voor afgestudeerden aan de M. T. S., Dordrecht, Febr. 1928.
 Jaarverslagen over 1927 van het botercontrôlestation Zuid-Holland; van het kaascontrôlestation Zuid-Holland-Brabant; van het kaascontrôlestation Zuid-Holland voor volvette kaas; van den keuringsdienst van waren voor het gebied 's-Gravenhage.
 Ch. E. H. Boissevain, *Le succès de la fumure azotée des prairies et pâturages en Hollande.*
 Internationale Presse-Ausstellung Köln, 1928.
 A. J. Uité, *Over zaadkoffie.*
 F. W. Adams, *Effect of particle size on the hydration of lime.*
 M. K. Fahnestock, *Effect of enclosures on direct steam radiator performance.*

CORRESPONDENTIE, ENZ.

V. te A. In zake het onderzoek van spiritualiën noemt men ons de volgende boeken:

- H. Zellner, *Leitfaden f. d. Untersuchung und Beurteilung der Weinbrenprodukte u.s.w.*; Verlag Chemie, Berlin, R.M. 3.30.
 Röttger, *Lehrb. d. Nahrungsmittelchemie, I, II* (1926), R.M. 46 + 55.
 Grossfeld, *Anleitung z. Unters. d. Lebensmittel*, R.M. 24.—.
 Allen's commercial organ. analysis, I: *alcohols, liquors, potable spirits etc.*, 32/6.
 Calvet, *Alcools*, f 1.70.
 Rocques, *Manuel d'analyses d'eau de vie*, f 1.70.
 Pawlowski, *Brautechn. Unters.-meth.*, f 6.30.

R. te A. en anderen. *Manuscripten* mogen niet worden verzonden als drukwerk gefrankeerd, wel, indien zij vergezeld zijn van de er bij behorende drukproef.

Drukproeven, mits niet aanwijzingen bevattend over het aantal gewenschte overdrukjes, mogen als drukwerk gefrankeerd, worden verzonden.

Afwijking van deze voorschriften bezorgt den hoofdredacteur strafporto.

Boekbesprekingen. Nog steeds zijn van een aantal boeken, in den loop van 1927 ter bespreking verzonden, de recensies niet ingekomen. Ten einde de Redactie moeite te besparen, wordt dringend verzocht, de achterstallige besprekingen zoo spoedig mogelijk in te zenden.

* Nederl. Ver. v. Biochemie (Sectie der Ned. Chem. Ver.). Het adres van den secretaris, Dr. R. Brinkman, is thans: de Sitterdwardsstraat 1a, Groningen.

Wie heeft ter bespreking ontvangen (Juni 1927): H. C. Brown, *Artificial Fertilizers*? In ons register is een fout begaan bij het noteeren van den aanvrager.

Hun, die van een in 1927 ontvangen boek de recensie nog niet inzonden, wordt verzocht, dit ten spoedigste te doen.

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.

Ook zende men den hoofdredacteur het porto van de boeken, die men ter bespreking, en van de boeken en tijdschriften, die men ter leen ontvangt.

Met korte mededeelingen 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 Woensdag-avonds 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.

De Redactie belast zich slechts met de doorzending van de naar aanleiding van deze rubriek binnenkomende brieven. Zij verstrekt geen inlichtingen en noemt de namen van aanbieders of afzenders niet.

Ter overneming aangeboden:

Balans, draagvermogen 200 gr., nauwkeurig op 0.5 mgr.
 Proeftoestel voor het afstoomen van aetherische oliën uit planten.
 Chemikaliën voor klein laboratorium of school.
 Pringsheim, Fluorescenz en Phosphorescenz. 3de druk.

Ter overneming gevraagd:

Dissertatie H. J. Prins (1912).

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