

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18,
(part. adres: Hooge Rijn dijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. R. T. A. Mees, Dr. Jan Smit
en Dr. J. W. Terwen.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,
postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging — Contributie 1935. — Supplement op de ledenlijst 1934. — Register van het Recueil. — Onderwijscommissie der Nederl. Chem. Vereeniging. — De wetenschappelijke grondslagen van het materiaalonderzoek. — Internationale vitamine-standaarden. — Commissie voor tewerkstelling en crisisfonds. — Oproep voor het Analyst-examen 1e gedeelte. — Ir. P. Cohen Henriquez en Dr. Ir. L. J. N. van der Hulst, *Physische methoden in de chemie, I.* — Dr. J. van Alphen, *Bruto-isomerie.* — Dr. Ir. F. Ph. A. Tellegen, *Isomerie, II: Stereo-isomerie.* — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en aanbod. — Rectificatie. — Errata.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 17 November 1934 onder 29—42 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als (gewone of buitengewone) leden.

Candidaat-leden:

- 76: Harberts (Mej. C. L.), cand. scheik. ing., den Haag, Duchattelstraat 3; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman te Delt en Ir. W. J. Hessels te Wassenaar.
77: Pohlmann (Drs. C. W.), Leiden, Nieuwe Rijn 33a; voorgesteld door Dr. J. van Alphen en Dr. G. Verberg, beiden te Leiden.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Biz. 32: Caudri (Dr. J. F. M.), Amsterdam-Z., Wodanstraat 4^m.
" 33: Cysouw (Dr. H. A.) Utrecht, Sweelinckstraat 12bis.
" 35: Dobbenburgh (Dr. W. J. D. van), Enka Asheville, N. Carolina (U.S.A.), c.o. American Enka Corporation.
" 55: Leeftang (Ir. K. W. H.), Aerdenhout, Vogelenzangscheweg 44.
" 57: Loot (Ir. W. H.), Molengrachtschestraat 74, scheik. N. V. Holl. K. Ind.
" 64: Padmos (Drs. A. A.), Eindhoven, St. Rochusstraat 39, scheik. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.
" 65: Polder (Mej. J. H. B.), chem. cand., den Haag, Adelheidstraat 214.
" 71: Schlüter (Dipl. Ing. O. H.), Zug (Schweiz), Löbernstrasse 17.
" 76: Tirion (Ir. J. A.), den Haag, ten Hovestraat 107 (tijdelijk).

* * *

Contributie 1935.

De penningmeester verzoekt den leden, de voor 1935 verschuldigde contributie te willen voldoen, bij voorkeur door storting of overschrijving op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Dordrecht.

De contributie bedraagt:

- voor leden in Nederland en in Ned. O. en West-Indië f 15.—, met abonnement op het Recueil f 21.—;
voor leden in het buitenland f 18.—, met abonnement op het Recueil f 24.—.

* * *

Supplement op de ledenlijst 1934.

In de maand Februari a.s. zal een supplement verschijnen op het Chemisch Jaarboekje, deel I A (Personalialia), waarin alle sedert de verschijning van dit deel aangebrachte wijzigingen en aanvullingen zullen worden opgenomen.

Den leden, wier titel, beroep en/of adres niet (meer) in overeenstemming is met de in het boekje voorkomende gegevens en die deze verandering nog niet ter kennis van den Secretaris hebben gebracht of onder de in de ledenlijst aan te brengen veranderingen in het Chemisch Weekblad vermeld hebben gezien, wordt dringend verzocht, hiervan ten spoedigste, in ieder geval vóór 20 Januari a.s. bericht te zenden, bij voorkeur onder gebruikmaking van een der in de ledenlijst gelegde briefkaarten.

Een zoo nauwkeurig mogelijke ledenlijst is voor alle leden van groot belang.

* * *

Register van het Recueil.

Het Register over de deelen 39 (1920)—50 (1931) van het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas (deel II van de „Tables générales des tomes 1—50“) is thans geheel afgedrukt.

De prijs bedraagt bij intekening f 5.— voor een ingenaaid, f 6.50 voor een gebonden exemplaar. Na de verschijning worden deze prijzen verhoogd tot resp. f 6.50 en f 8.—.

Van deel I der „Tables générales“, loopende over de deelen I (1882)—38 (1919), is nog een klein aantal exemplaren beschikbaar. De prijs van dit deel bedraagt f 10.— voor een ingenaaid, f 12.50 voor een gebonden exemplaar.

Zij, die intekenen op deel II en met dit deel tegelijk deel I wenschen te ontvangen, betalen voor beide deelen tezamen slechts f 12.50 (ingenaaid) of f 15.75 (gebonden).

Bestellingen uitsluitend te adresseeren aan den Secretaris van de Nederlandsche Chemische Vereeniging Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.

Aan hen, die deel II reeds vroeger bestelden, wordt verzocht, hun bestelling aan bovenstaand adres te herhalen onder duidelijke vermelding, of men een ingenaaid dan wel een gebonden exemplaar wenscht te ontvangen en of men al dan niet prijs stelt op gelijktijdige toezending van deel I.

Tot 1 Februari a.s. worden de bestellingen tegen den verlaagden prijs uitgevoerd.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,
Burgem. de Raadtsingel 23f, Dordrecht,
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Onderwijscommissie der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Minimumeisen voor het schriftelijk eindexamen scheikunde der H.B.S. met 5-j. c. B.

Daar het nu wel zeer waarschijnlijk is, dat voor het eindexamen 1935 dezelfde minimumeisen zullen gelden als voor de vorige eindexamens, zullen de overdrukken van het minimumprogramma weer beschikbaar worden gesteld.

Men gelieve die overdrukken aan te vragen door girering van de kosten à 6 cent per ex. (niet 4 ct., zooals tot nu toe) op postrekening No. 2208, ten name van Dr. A. J. Boks, Heemraadsingel 138, Rotterdam, met opgave van nauwkeurig adres en van het gewenste aantal exemplaren. Betaling op andere wijze kan niet worden aangenomen. Het is aan te raden de aanvragen zo spoedig mogelijk in te zenden, zodat een overzicht kan worden

verkregen van het benodigde aantal exemplaren. Indien vroeg genoeg wordt aangevraagd, kan men er zeker van zijn het gewenste in Februari te ontvangen.

De secretaris A. J. BOKS.

Het Algemeen Bestuur ontving het volgende schrijven:

Technische Hoogeschool.

Commissie inzake

Onderzoek van Materialen.

Delft, 28 December 1934.

De Commissie inzake Onderzoek van Materialen, ingesteld door den Senaat der Technische Hoogeschool, daartoe in staat gesteld door het Delftsche Hoogeschool-Fonds, heeft een serie voordrachten georganiseerd over:

„De wetenschappelijke grondslagen van het materiaalonderzoek”.

Op de hieronder vermelde data zullen de volgende onderwerpen behandeld worden:

Datum	Uur	Plaats	Spreker	Onderwerp
1 Febr. 1935	15½—17	Gebouw voor Werktuig- en Scheepsbouwkunde, Nieuwelaan, Delft.	Prof. dr. J. M. Burgers.	Plasticiteit en viscositeit en hun betekenis voor de beoordeeling van materialen.
8 Febr. 1935	15½—17	idem	Dr. ir. J. Ph. Pfeiffer.	De invloed van den microscopischen en sub-microscopischen bouw van hout op de technische eigenschappen van dat materiaal.
15 Febr. 1935	15½—17	idem	Prof. ir. Chr. K. Visser.	De grondslagen voor de keuring van gebakken steen.
22 Febr. 1935	15½—17	idem	Prof. dr. ir. C. J. van Nieuwenburg.	De grondslagen voor de keuring van silica-steenen.
1 Mrt. 1935	15½—17	Gebouw voor Weg- en Waterbouwkunde Oostplantsoen Delft.	Prof. ir. A. S. Keverling Buisman.	De wetenschappelijke basis van het grondonderzoek.
8 Mrt. 1935	15½—17	Gebouw voor Werktuig- en Scheepsbouwkunde.	Dr. ir. A. van Rossem.	Oxydatie en verouderingsverschijnselen in verband met de keuring van ge vulcaniseerde rubber.
15 Mrt. 1935	15½—17	Laboratorium voor Technische Physica Mijnbouwplein, Delft.	Prof. dr. H. B. Dorgelo.	Röntgenografie als hulpmiddel bij het onderzoek van materialen.
22 Mrt. 1935	15½—17	Gebouw voor Werktuig- en Scheepsbouwkunde.	Prof. ir. M. H. Caron.	De invloed van de verhardingsverschijnselen op de eigenschappen van alliaages.

De Commissie voornoemd verzoekt U het bovenstaande programma aan Uw leden te willen bekend maken en hen uit te noodigen de vermelde lezingen bij te wonen, daar eenige of alle der te behandelen onderwerpen voor hen van belang zouden kunnen zijn.

Namens de Commissie inzake Onderzoek van Materialen,

J. A. GRUTTERINK, Voorzitter.

P. LANDBERG, Secretaris.

Internationale vitamine-standaarden.

Wie wenscht internationale vitamine-standaarden te ontvangen?

Zooals bekend heeft het Rijks-Instituut voor de Volksgezondheid te Utrecht voor Nederland de verspreiding op zich genomen der internationale vitaminestandaarden, waarvan de wereldistributie, in opdracht van de Hygiënische Commissie van den Volkenbond, door het National Institute for Medical Research te Londen wordt verzorgd.

Van Dr. Percival Hartley, directeur van de Afdeling voor Biologische Standaarden van genoemd Instituut werd bericht ontvangen, dat begin 1935 onze landelijke standaardvoorraad wat betreft de vitamines A, B₁ en D zal worden aangevuld en verder uitgebreid met den internationalen standaard voor vitamine C, het ascorbinezuur.

De standaarden voor de vitamines B₁ en D blijven, wat betreft den vorm, ongewijzigd. Ook de wijze van distributie ondergaat geen verandering, d.w.z. aan alle laboratoria of individuele gebruikers, die hiertoe den wensch te kennen geven, zal tweemaal per jaar één fleschje van den vitamine-D-standaard worden toegezonden, terwijl van den B₁-standaard ineens een hoeveelheid wordt verstrekt, die voor ongeveer 1.5 jaar voldoende is.

Als internationale standaard voor vitamine A heeft de Conferentie voor Vitaminestandaarden van Juni 1934 het zuivere β-carotine aangenomen. Deze standaard zal worden verstrekt in den vorm van een oplossing in olie, die per gram 500 internationale eenheden bevat. Aangezien de voorraad zuivere β-carotine beperkt is, is het niet mogelijk aan ieder laboratorium meer dan 5 gram der oplossing beschikbaar te stellen. Deze hoeveelheid kan niet eerder dan na een jaar worden vernieuwd, zoodat voorzichtigheid en zuinigheid bij het gebruik gewenscht is.

De vitamine C-standaard wordt verstrekt in buisjes, die ongeveer 0.5 gram ascorbinezuur bevatten. Ieder laboratorium ontvangt één buisje. Op aanvraag wordt een nieuwe voorraad toegezonden.

Ondergeteekende zal gaarne vernemen wie standaarden wenscht te ontvangen.

De Directeur van het Rijks-Instituut voor de Volksgezondheid.

Dr. W. Aeg. TIMMERMAN.

Utrecht, Januari 1935.

Commissie voor tewerkstelling en crisisfonds.

Op verzoek der Commissie hebben verscheidene laboratoria zich bereid verklaard een of meer volontair-plaatsen beschikbaar te stellen, waar werklooze chemici zich met researchwerk bezig kunnen houden. Een aantal dezer plaatsen is vervuld.

Te vervullen zijn o.a. nog:

A. Proefstation voor de klei-industrie, Lange Tiendeweg 79, Gouda. Directeur: Dr. K. Zimmermann.

Onderwerp: Onderzoek betreffende de plasticiteit van klei en voortzetting van een onderzoek over de betekenis van een juiste korrelgrootte-verdeeling van het zand voor de eigenschappen van kleiprodukten.

Schriftelijke aanmelding bij Ir. H. W. Mauser, Julianalaan 20 te Delft en bij Dr. Zimmermann.

B. Inrichting voor de zuivering van afvalwater, Sloterdijkmeerweg te Sloterdijk. Directeur: Dr. H. van der Zee.

Onderwerp: Onderzoek van de bacteriologische processen, die in het afvalwater verlopen.

Schriftelijke aanmelding bij het lid der Commissie, Dr. Jan Smit, Mauritskade 57 te Amsterdam.

C. Afdeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut, Mauritskade 64, te Amsterdam. Directeur: Prof. Dr. L. P. de Bussy (twee plaatsen).

Onderwerpen: Scheikundig onderzoek van koloniale grondstoffen, gronden enz., in gemeen overleg uit te kiezen.

Schriftelijke aanmelding bij de Commissie T. & C. en bij Prof. de Bussy.

D. Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732, Amsterdam. Directeur: Dr. A. van Raalte.

Onderwerp: Een wetenschappelijk onderzoek op het gebied der levensmiddelenchemie, in gemeenschappelijk overleg uit te kiezen.

Schriftelijke aanmelding bij Ir. J. Straub, Keizersgracht 732.

E. Anorganisch-chem. laboratorium der Universiteit, Leiden, afdeling van Dr. W. P. Jorissen.

Onderwerp: Voortzetting van onderzoekingen over explosieve reacties of over geïnduceerde oxydatie.

Schriftelijke aanmelding bij het lid der Commissie Dr. W. P. Jorissen, Hooge Rijnclijk 15, Leiden.

Vergadering en spreekuur van het bureau worden gehouden op Maandag en Donderdag van 1 tot 2 uur Keizersgracht 732, Amsterdam. Telefoon 37385.

Het bureau der Commissie T. & C.:

JAN SMIT.
C. A. LOBRY DE BRUYN.
T. VAN DER LINDEN.
W. P. JORISSEN.
H. W. MAUSER Jr.
JAN STRAUB.

Oproep voor het Analyst-examen 1^e gedeelte. (Diploma A en B).

Aanmeldingen voor het **analyst-examen 1^e gedeelte (diploma A en B)** worden *zoo spoedig mogelijk* en tot uiterlijk 19 Jan. a.s. ingewacht door Dr. J. van der Lee, Adrianalaan 283 te Schiebroek.

De aangiften voor het examen moeten geschieden op *formulieren*, welke op aanvraag door ondergeteekende worden toegezonden. Zij moeten vergezeld gaan van:

- 1e. Geboortebewijs (dit behoeft niet op gezegeld papier);
- 2e. Verkregen getuigschriften (of gewaarmerkte afschriften) op grond waarvan een candidaat geheel of gedeeltelijk is vrijgesteld van het examen naar de algemeene ontwikkeling;
- 3e. Storting of overschrijving van f 10.— op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analyst-examen van de Ned. Chem. Vereeniging te Schiebroek (*Betaling van het examengeld op andere wijze wordt niet toegestaan*).

Voor verder op het examen betrekking hebbende gegevens wordt verwezen naar het Programma en de Lijst van grondstoffen en chemicaliën; zie Chem. Weekblad 31, 86 (1934). Afdrukjes van de volledige eischen worden toegezonden na storting van f 0.25 op de hierboven genoemde postrekening.

Het schriftelijk examen in de vakken schei- en natuurkunde zal waarschijnlijk plaats hebben op 19 Februari a.s., terwijl het mondelinge deel en de manipulaties zullen worden afgenomen in begin April.

Examen naar de algemeene ontwikkeling (vroeger aangegeven met den naam voorexamen).

De eischen voor dit examen en de redenen tot vrijstelling ervan zijn vermeld in het bovenbedoeld programma.

Het examen kan slechts in aansluiting met het analyst-examen 1^e gedeelte worden afgelegd en zal worden afgenomen in April.

Candidaten, die op grond van het schriftelijk examen in schei- en natuurkunde voor het analyst-examen 1^e gedeelte zijn afgewezen, worden niet tot het examen algem. ontw. toegelaten.

De aanmeldingen voor het examen algemeene ontwikkeling kunnen tot uiterlijk 19 Januari a.s. geschieden bij Dr. J. van der Lee, Adrianalaan 283, Schiebroek.

Formulieren hiervoor worden eveneens op aanvraag toegezonden. Deze aangiften moeten eventueel vergezeld gaan van getuigschriften, die recht geven op gedeeltelijke vrijstelling van het examen.

Met de voldoening van het examengeld (f 10.— voor het volledig examen algem. ontw., f 5.— voor één of twee vakken), diene men te wachten tot men van ondergeteekende bericht ontvangen heeft, dat men werkelijk tot het examen algem. ontw. is toegelaten. Deze berichten worden omstreeks 20 Maart verzonden.

Aanmeldingen, die niet voldoen aan de hierboven gestelde eischen, kunnen oorzaak zijn, dat de betreffende kandidaten niet worden opgeroepen.

De mogelijkheid bestaat, dat bij uitzondering en slechts in bijzondere gevallen, geheel of gedeeltelijk vrijstelling kan worden verleend van het betalen van examengeld. Slechts indien daartoe door den opleider van den candidaat *een met redenen omkleed verzoek* aan de Centrale Commissie wordt gedaan, kan een verzoek in behandeling worden genomen.

Namens de Centrale Commissie
voor het Analyst-Examen,

Dr. J. VAN DER LEE, *Secretaris*.

Schiebroek, Adrianalaan 283 (in laboratoriumuren: telefoon Rotterdam 35000).

541 : 53

PHYSISCHE METHODEN IN DE CHEMIE, I.

door

P. COHEN HENRIQUEZ en L. J. N. VAN DER HULST.

Voorwoord. De chemie is op een zoodanig punt aangeland, dat de chemici, veel meer dan tot nu toe gebruikelijk, zich van fysieke methoden zullen moeten bedienen. Men zal dus de vraag onder het oog moeten zien wát en hoeveel van de physica aan den student in de chemie moet worden onderwezen. Het gaat natuurlijk niet aan den chemicus zóóveel fysieke kennis bij te brengen, dat hij tegelijkertijd physicus wordt. Om eenige richtlijnen te verkrijgen, zal men misschien goed doen een scheiding te maken op grond van de begrippen „chemische verandering” en „fysieke verandering”.

Het zou ons te ver voeren, indien wij zouden trachten dit nader uit te werken in dit bestek. Wij realiseren, dat een scheiding uiterst moeilijk is; dadelijk blijken er problemen te zijn als: waar hoort de „kernphysica” thuis? Niettemin zal men aan de chemie grenzen moeten stellen, al zullen deze grenzen ook vaag blijven.

Het bepalen van fysieke constanten is voor den scheikundige, veel meer dan voor den natuurkundige, middel en geen doel. De fysieke methoden en de fysieke apparatuur zullen dus „kant en klaar” aan den chemicus geleverd moeten worden. De interpretatie van het feitenmateriaal, met deze methoden en met deze apparatuur op chemisch gebied verkregen, dient aan den chemicus overgelaten te worden.

Hoe zullen de fysieke methoden echter aan den chemicus worden overgedragen? Hoe moet de chemicus zich de kennis, welke hij noodig heeft om de fysieke methoden te beheerschen, eigen maken?

De fysieke methoden worden beschreven in fysieke leerboeken en tijdschriften, het is voor den chemicus uiterst lastig, zonder speciale voorstudie, zich van deze literatuur op de hoogte te stellen, maar, zooals gezegd: het is onmogelijk den student in de chemie, zonder zijn chemische opleiding te kort te doen, zóóveel fysieke kennis bij te brengen, dat hij de fysieke methoden in hun oorspronkelijken vorm leert kennen. Er zijn weinig boeken en samenvattende referaten, welke het verband tusschen fysieke constanten en chemische eigenschappen behandelen op zoodanige wijze, dat de chemicus, zonder grondige voorstudie, hieruit zijn kennis kan putten.

Men bewandelt waarschijnlijk niet den juisten weg, chemici te laten voorlichten door physici. Als voorbeeld nemen wij de behandeling van dipool-momenten in Freudenberg's „Handbuch der Stereochemie”. Het overzicht, dat hier gegeven wordt, is voor een organisch-chemicus verre van verhelderend. Het tegendeel kan gezegd worden van de artikelen, welke van Arkel in het Chem. Weekblad over hetzelfde onderwerp gepubliceerd heeft. Onzes inziens zal de eenige vruchtbare methode deze zijn, dat enkele chemici zich door grondige studie in fysieke methoden inwerken, om daarna het verkregen inzicht aan hun vakgenooten over te brengen.

Een vraagstuk, hetwelk op zich zelf staat, is dit: men wil in de chemische industrie graag in staat zijn

door middel van fysische methoden het bedrijf te regelen en te controleren. Samenwerking tusschen physici en chemici brengt lang niet in alle gevallen de oplossing. Grondige kennis van de chemische eigenschappen en volledig inzicht in de fysische apparatuur moeten in één persoon vereenigd zijn. Hier is geen andere uitweg mogelijk dan deze, dat een chemicus zich bepaalde fysische apparatieve kennis tot in details eigen maakt.

In de toekomst zal het in bepaalde bedrijven b.v. noodig zijn, dat de chemici zich in de radiotechniek inwerken; van de vele mogelijkheden, welke de radiotechniek in de chemische industrie biedt, zijn er n.l. nog maar enkele uitgewerkt.

Het lijkt ons van belang, dat het studieprogramma van den scheikundig ingenieur in de naaste toekomst in dien zin gewijzigd wordt, dat de fundamentele kennis van die deelen der physica, welke aan de chemie aansluiten, wordt uitgebreid, eventueel een andere hoeveelheid thans verplichte leerstof vervangt.

Veel tijd zou ten behoeve der nieuw in te voegen vakken gespaard kunnen worden, door een meer efficiënte behandeling van een gedeelte der nu gegeven stof. De thermodynamica, uit haar isolement verlost en vereenigd met anorganische chemie, in verband met de chemische toepassing, zou zoo veel minder tijd vergen en ook een grooter nuttig effect geven. De beschrijvende meetkunde zou vervangen kunnen worden door een uitbreiding van de analyse. In de mechanische technologie zou versobering kunnen worden bereikt, door behandeling uit een meer algemeen gezichtspunt, dus volgens „werkprocessen” (malen, zeven, bedrijfscontrole, bedrijfsrekening, stoken, enz.).

Op dergelijke wijze tijd sparende, zou men misschien kunnen komen tot een doorlopend fysisch practicum van enkele maanden, waardoor de nu gebruikelijke middagproefjes zouden kunnen vervallen.

Zonder ook maar eenigszins te willen pretendeeren, hiermede een oplossing te hebben gegeven, leggen we het bovenstaande ter overdenking aan onze vakgenooten voor.

Het valt intusschen in hooge mate toe te juichen, dat verscheidene hoogleraren hun volle medewerking verleenen, om de ontwikkeling der fysische methoden te bevorderen, terwijl het verplichtend stellen van een college „electronen, atomen en moleculen” als een belangrijke aanvulling der leerstof kan worden beschouwd.

Algemeene inleiding. Het groote belang van de reeds genoemde fysische verschijnselen springt direct in het oog, wanneer we bedenken, wat zij ons kunnen leeren:

a. Het emissiespectrum leert ons veel over den bouw van atomen, hetgeen wij een zuiver fysisch probleem achten en waarover wij dan ook slechts zullen mededeelen, hetgeen voor het verder betoog van belang is. Vervolgens kan het dienen om elementen te identificeren en tenslotte ook om deze quantitatief te bepalen.

b. De dielectriciteitsconstante is van groot belang bij de herkenning van stoffen; het dipoolmoment is in staat ons omtrent de structuur van moleculen in te lichten.

c. Hetzelfde kan worden gezegd van het absorptiespectrum en den brekingsindex. Het absorptie-

spectrum kan tevens worden gebruikt om bepaalde stoffen quantitatief te bepalen.

Dit zijn dus wel vraagstukken, die voor de scheikunde van het hoogste belang zijn.

Beschrijving van het atoom. Laat men het licht, dat uitgezonden wordt door stoffen bij hooge temperatuur, gaan door een spectroscop, dan zal zeer vaak een lijnenspectrum waargenomen worden. Dit lijnenspectrum kan op bevredigende wijze beschreven worden door het atoommodel van Bohr, gecombineerd met de quantenhypothese van Planck:

Het atoom kan worden voorgesteld als te bestaan uit een positief geladen kern met daaromheen in „banen” cirkelende electronen. Slechts zeer bepaalde banen (d.w.z. op bepaalden afstand van het atoommiddenpunt liggende) zijn mogelijk. Hoe hooger het atoomnummer van een element is, des te meer electronen cirkelen om de kern en des te meer banen zijn dus „bezet”.

Door toevoegen van energie kan een electron tijdelijk in een hooger gelegen baan terecht komen; het valt echter na korten tijd weer in zijn baan terug, waarbij de opgenomen energie o.a. als licht kan vrijkomen. De frequentie van dat licht nu staat in eenvoudig verband tot de vrijgekomen energie, n.m. $E = h\nu$ ($E =$ energie, $\nu =$ frequentie, $h =$ de z.g. constante van Planck, universeel geldende).

Om alle spectraallijnen der elementen te kunnen beschrijven, heeft men verder de banen groepsgewijze in „sferen” (verzameling van dicht bijeengelegene banen) moeten onderbrengen, en nog zeer vele verfijningen aan deze ruwe beschrijvingsmethode moeten toevoegen. De verfijningen heeft men zelfs zóó ver moeten doorvoeren, dat men gedwongen was afstand te doen van het beschrijvend beeld en slechts de beschrijvende formule heeft overgehouden.

2. *Beschrijving van het molecuul.* Het onderzoek, op welke wijze men tot een beschrijvingsmethode van de verbinding van atomen tot een molecuul kan komen, is de laatste jaren in vollen gang. Tot een bevredigend, eenvoudig weer te geven, resultaat is men nog niet gekomen.

Wanneer we ons allereerst tot een twee-atomig molecuul van een element beperken, dan kan zelfs van dit op het eerste gezicht eenvoudige voorbeeld in het algemeen nog niets gedetailleerd worden gezegd. We hebben hier met twee positieve kernen te maken, beide omringd met electronen. In het molecuul kan men nu op goede gronden waarde hechten aan de zwaartepunten der positieve en negatieve electriciteit, welke zwaartepunten bij atomen wel en bij moleculen veelal niet samenvallen. Analogoos aan de mechanica spreekt men nu over het moment van het molecuul, het dipoolmoment, en verstaat hieronder het product van lading en afstand der bovenbedoelde zwaartepunten.

Polarisatie. Wij kunnen ons nu afvragen wat er gebeurt, als wij een gas of een vloeistof, bestaande uit dipoolmoleculen in een statisch electricisch veld brengen. Laten wij hierbij denken aan het homogene veld tusschen de vlakke platen van een condensator. De positieve en negatieve electriciteitsdragers in het molecuul zijn niet star, d.w.z. zij kunnen ten opzichte van elkaar verschuiven. Deze verschuiving, welke zal

optreden als wij het molecuul in een electricch veld brengen, noemt men *polarisatie*.

De polarisatie kan in hoofdzaak op drieërlei wijze plaatsvinden:

1. De electronen zullen ten opzichte van de positief geladen atoomkernen verschuiven, men noemt dit de *electronenpolarisatie* (eP).

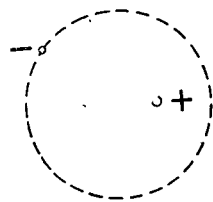


Fig. 1.

2. De atomen zullen ten opzichte van elkaar verschoven worden, d.w.z. hun afstand zal veranderd worden, omdat de dipool door het electriche veld uitgerekt of samengedrukt zal worden. De polarisatie welke hierdoor tot stand komt, noemt men de *atoompolarisatie* (aP).

3. De dipolen zullen gericht worden. Deze uitwerking van het veld noemt men de *polarisatie door oriëntatie* (oP).

Zonder electricch veld zullen de dipolen geen bepaalde richtingsvoorkeur hebben (fig. 2a). Het elec-

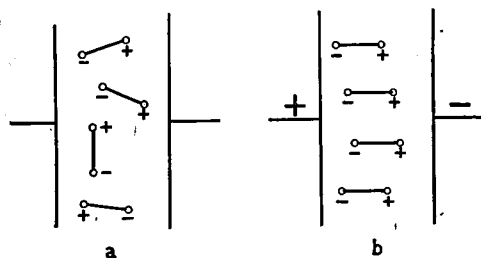


Fig. 2.

trisch veld zal trachten de dipolen zóó te richten, dat zij met hun lengteas in de veldinrichting komen te liggen. De toestand van fig. 2b, welke een volledige richting voorstelt, zal echter nooit tot stand komen, omdat de temperatuurbeweging het richten tegenwerkt. De temperatuurbeweging streeft er naar, de richting, welke door het veld wordt veroorzaakt, ongedaan te maken. Hoe hoger de temperatuur, dus hoe heviger de temperatuurbeweging, hoe minder volledig het richten der dipolen zal tot stand komen.

Bij kamertemperatuur en bij een veldsterkte van niet meer dan enkele tientallen volts per cm, zal slechts een zeer geringe richting plaatsvinden, zóó gering, dat wij de richting recht evenredig kunnen stellen aan de veldsterkte. Deze geringe richting kan echter reeds een zeer belangrijke (d.w.z. in hare uitwerking zeer goed meetbare) polarisatie beteekenen.

Uit het bovenstaande volgt, dat de polarisatie door oriëntatie, in tegenstelling met de polarisatie door deformatie (verzamelnaam voor electronenpolarisatie en atoompolarisatie) van de temperatuur afhankelijk zal zijn.

Polarisatie en absorptie. Indien wij het statichelectriche veld, hetwelk wij hierboven in beschouwing genomen hebben, vervangen door een electricch wisselveld (d.w.z. op den condensator, waarin wij ons

de stof denken, een wisselspanning aanbrengen), zullen wij rekening moeten houden met de traagheid van de electriciteitsdragers, die ten opzichte van elkaar verschuiven.

In de eerste plaats gaat de traagheid van de dipoolmoleculen meespreken. Het richten toch vereischt een zekeren tijd; hoe hooger de frequentie van het wisselveld, hoe onvollediger de richting van de dipolen zal plaatsvinden.

Het richten der dipolen vereischt energie en deze wordt onttrokken aan het electricch veld. Hoe hooger de frequentie wordt, hoe meer keeren per tijdseenheid een zekere hoeveelheid energie wordt opgenomen. Hier staat tegenover, dat hoe hooger de frequentie is, hoe onvollediger de richting zal zijn; de energiehoeveelheid, welke per wisseling wordt opgenomen, is dus kleiner. Door deze twee tegengestelde invloeden zal de hoeveelheid energie, welke per tijdseenheid wordt opgenomen, bij stijgende frequentie van het wisselveld eerst toenemen, door een maximum gaan en daarna weer afnemen.

Het gebied waarin het maximum optreedt is een „*absorptiegebied*”. Het absorptiegebied, hetwelk met het richten van de dipolen verband houdt, ligt bij frequenties, welke overeenkomen met golflengten van ongeveer een meter (d.w.z. ultrakorte radiogolven). Op dezelfde wijze redeneerend als voor het richten der dipolen, zien wij in, dat ook de atoompolarisatie een absorptiegebied moet veroorzaken. Dit gebied ligt bij frequenties van het ultrarood. Ook de electronenpolarisatie veroorzaakt een absorptiegebied, hetwelk ligt bij frequenties van het ultraviolet en de zichtbare straling.

Wat wij hier hebben gezegd voor een electricch wisselveld, gaat door voor een electromagnetische golf. Laten wij een electromagnetische golf gaan door een stof, dan worden de deeltjes ook aan de inwerking van een electricch wisselveld onderworpen.

De electromagnetische golf (hetzij radiogolf, ultrarood, zichtbaar of ultraviolet licht) wordt geabsorbeerd in de hierboven genoemde absorptiegebieden. Zeer ruw gesproken heeft elke dipoolstof drie absorptiegebieden, één liggend bij golflengten in de buurt van een meter, één liggend in het ultrarood en

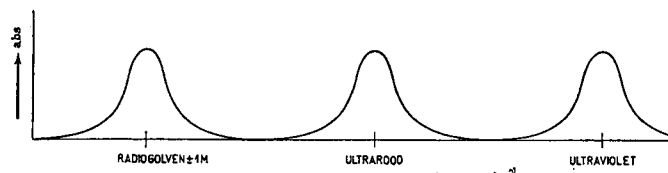


Fig. 3.

één liggend in het zichtbaar en ultraviolet. (Zie fig. 3).

Diëlectrische constante en brekingsindex. Onder diëlectrische constante van een stof pleegt men meestal te verstaan de diëlectrische constante, zooals zij in een niet wisselend, statichelectricch veld gemeten kan worden. Zij wordt gedefinieerd als de verhouding tusschen de capaciteit van een condensator, gevuld met de stof en die, wanneer tusschen de platen van den condensator een vacuum aanwezig is (of lucht, hetgeen practisch op hetzelfde neerkomt).

Wij hebben in het voorgaande reeds behandeld, dat de polarisatie van een stof kan worden beschouwd als de som van de polarisatie door oriëntatie, de atompolarisatie en de electronenpolarisatie. Tevens hebben wij uiteengezet, dat door de traagheid van de materiele electriciteitsdragers bij toenemende frequentie deze polarisaties successievelijk hun rol zullen inboeten. Men zou dus verwachten, dat de polariseerbaarheid des te kleiner zal worden, naarmate de frequentie toeneemt, en dat dus ook diël. const. en brekingsindex zullen dalen (zie de formules). Bij de polarisatie door oriëntatie is dit dan ook zonder meer waar. Bij de atompolarisatie en de electronenpolarisatie krijgen wij echter nog een complicatie. Hier neemt namelijk de diëlectrische constante eerst nog toe alvorens te dalen.

Een eenvoudige beschrijvingswijze voor dit verschijnsel verkrijgen wij door de atomen en electronen te beschouwen als resonatoren met eigen trillingsgetallen. Wij kunnen dus een vergelijking treffen met een mechanische veer. Produceeren wij in de nabijheid van een mechanische veer (b.v. een stemvork) geluid, dan zal op de veer een wisselende kracht werkzaam zijn (de luchtdruk). Komt de frequentie van het geproduceerde geluid dicht bij het trillingsgetal van de veer, dan gaat deze resoneeren. Uit de elasticiteitsleer is de volgende betrekking af te leiden:

$x_t = \frac{K_t}{m(\nu_0^2 - \nu^2)}$ waarbij x_t = uitwijking ten tijde t , K_t = kracht werkende op de veer ten tijde t ; m = massa; ν_0 = trillingsgetal van de veer; ν = frequentie van het geproduceerde geluid.

Wij zien uit de formule, dat als ν iets kleiner is dan ν_0 de uitwijking x_t groot is en gelijkgericht met de kracht K_t .

Als omgekeerd ν iets grooter is dan ν_0 dan is x_t ook groot, echter tegengesteld gericht aan de kracht K_t .

Laten wij deze beschouwing nu overbrengen op de combinatie electron-kern, welke wij vergelijken met de mechanische veer. Wij kunnen dan zeggen, dat voor frequenties iets kleiner dan de eigenfrequentie van het electron, de polarisatie een groote positieve waarde heeft en dat voor frequenties, welke iets grooter zijn dan de eigenfrequentie van het electron, de polarisatie een groote negatieve waarde heeft. Uit de formule zou verder moeten volgen, dat bij een frequentie, welke precies gelijk is aan de eigenfrequentie van het electron, de polarisatie oneindig groot moest zijn, hetgeen niet het geval is. In werkelijkheid wordt de trilling gedempt, met welke demping in de gegeven formule geen rekening gehouden is. Het verloop van de polarisatie als functie van de frequentie zien wij in fig. 4, waarbij de gestippelde lijn voorstelt de polarisatie, zooals zij zou volgen uit de gegeven formule, welke geen rekening houdt met demping, en de getrokken lijn het verloop, als de demping mede in de berekening opgenomen wordt.

Uit de formules, welke het verband aangeven tusschen de polarisatie, de diël. const. en den brekingsindex volgt, dat zoowel de diël. const. als de brekingsindex, afgezet tegen de frequentie, een dergelijk verloop moeten vertoonen als in fig. 4 is aangegeven.

Het gebied waarin de diël. const. en de brekingsindex het merkwaardige verloop van fig. 4 vertoonen, noemt men het gebied van de „anomale dispersie“.

Een gebied van anomale dispersie moet samenvallen met een absorptiegebied; immers bij frequenties, welke dicht bij de eigenfrequentie van den resonator liggen, is deze in heftige beweging en neemt dus veel energie van het veld over.

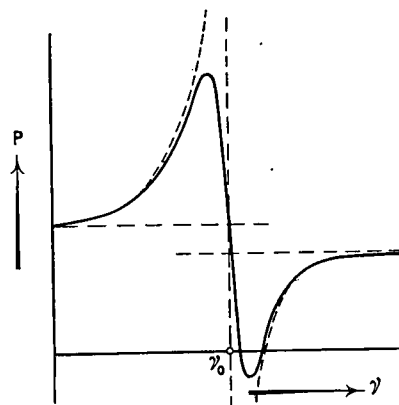


Fig. 4.

Juist omdat de gebieden van anomale dispersie samenvallen met absorptiegebieden, zijn zij moeilijk te doorvorschen.

In fig. 5 is voor een dipoolstof het verloop van de polarisatie, als functie van de golflengte, schematisch weergegeven.

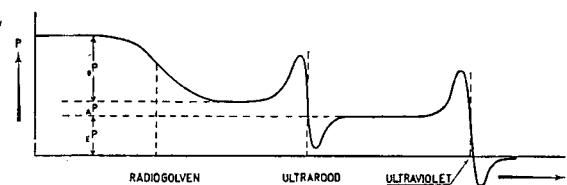


Fig. 5.

De beteekenis van de letters is elders reeds medegedeeld. Noemen wij de totale polarisatie P , dan krijgen wij: $P = {}_E P + {}_A P + {}_O P$.

In het hoofdstuk over dipoolmetingen zullen wij ${}_O P$ in verband brengen met het dipoolmoment en zullen wij tevens ${}_A P$ nader bekijken. In het hoofdstuk over den brekingsindex zal ${}_E P$ nader onder de loupe worden genomen.

Wij willen er nogmaals den nadruk op leggen, dat het hier behandelde slechts een uiterst ruw schema is: wat wij b.v. in fig. 5 aangeven als „een absorptiegebied in het ultraviolet“, is in werkelijkheid een zeer ingewikkeld samenstel van lijnen en banden.

541.62

BRUTO-ISOMERIE

door

J. VAN ALPHEN.

Het artikel van den heer Tellegen over isomerie¹⁾ brengt mij tot de volgende opmerkingen:

Ongeveer een tachtig jaar geleden maakten verschillende chemici een onderscheid tusschen metamerie en isomerie in engeren zin²⁾; dit onderscheid

¹⁾ Chem. Weekblad 32, 3 (1935).

²⁾ Grabe, Geschichte der organischen Chemie 1920, blz. 54.

is echter langzamerhand verdwenen. Nu tracht de heer Tellegen het weer in te voeren, noemt het woord metamerie niet, maar stelt de woorden bruto-isomerie en plaatsings-isomerie voor.

Als definitie van bruto-isomerie geeft hij die isomerie „waarbij in de formules het verschil in de eigenschappen wordt uitgedrukt door het verschil in de volgorde der atomen”.

Dus alle isomerie is bruto-isomerie, want alle isomerie (ook stereoisomerie) berust op een verschil in de volgorde der atomen!

Ik meen echter uit het volgende te mogen opmaken, dat dit niet de bedoeling is van den heer Tellegen en dat hij dus plaatsings-isomerie niet voelt als een onderdeel van bruto-isomerie: „'t is dus ondoenlijk een scherpe scheidingslijn te trekken tusschen ³⁾ bruto- en plaatsings-isomerie”. In tabel I geeft hij als onderscheid, dat bij plaatsings-isomerie, in tegenstelling van bruto-isomerie, aantal en soort der groepen gelijk is.

„Daartoe behooren wij vooraf het begrip groep nader te bepalen. Het is naar behooren uit de feiten afgeleid en symboliseert een bepaald complex van eigenschappen, dat als zoodanig terugkeert bij overigens verschillende verbindingen. Als regel wordt het verbonden aan atoomveelheden... maar dit is niet noodzakelijk”.

Het begrip gevuld molecule (Prof. Backer) voldoet volkomen aan deze definitie, is dat dus een groep? ⁴⁾

Zelf ziet de heer Tellegen al in, dat het verschil tusschen bruto- en plaatsings-isomerie nauwelijks aan te geven is en het voorbeeld, dat hij vermeldt voor bruto-isomerie: C_2H_5OH en CH_3-O-CH_3 , is met hetzelfde recht op te vatten als te behooren tot de plaatsings-isomerie, want beide stoffen kan men opvatten als methylalcohol, waarin op twee verschillende plaatsen een waterstofatoom door een methylgroep is vervangen.

Ook geeft hij zelf reeds aan, dat het begrip bruto-isomerie meer isomeren toelaat dan gevonden zijn, maar toch mag men daaruit volgens hem niet besluiten, dat zijn beschrijvingsstelsel (of laat ons liever zeggen indeelingsstelsel) niet deugt.

Dat het niet deugt, zal niemand beweren; een indeelingsstelsel deugt altijd. Het gaat er echter om, of het meer of minder bruikbaar is. En eischen, die men aan een bruikbaar indeelingsstelsel mag stellen, zijn: 1e. De grenzen der afdeelingen zijn scherp gescheiden. 2e. Het stelsel moet het kleinste aantal mogelijkheden openlaten, waarvan bewezen is, dat zij niet bestaan.

Aan beide voorwaarden voldoet mijns inziens het stelsel bruto-isomerie tegenover plaatsings-isomerie niet; zijn bruikbaarheid is dus gering en terecht hebben de chemici dit onderscheid tusschen metamerie en isomerie in engeren zin reeds vroeger laten varen.

Leiden, Jan. 1935.

³⁾ Spatieering van mij.

⁴⁾ Zoo ook, volgens de door den heer Tellegen gegeven definitie van homologie, zouden methylalcohol, glycol, glycerine, erythriet, pentieten en hexieten homologen zijn.

ISOMERIE. II *)

Stereoisomerie.

door

F. Ph. A. TELLEGEN.

Tot een goed begrip van de isomerie-soorten, die in ruimtelijke formules hun uitdrukking vinden, is het noodzakelijk, dat een uiteenzetting vooraf gaat over de veronderstellingen, aan de hand waarvan wij ruimtelijke formules opstellen.

I. De eerste fundamenteele veronderstelling is de „tetraëderhypothese”, bijna gelijktijdig door van 't Hoff en le Bel opgesteld ¹⁾. Zij zegt, dat het koolstofatoom beschreven behoort te worden als het centrum van een (al dan niet regelmatigen) tetraëder, terwijl de hoekpunten de aan dat koolstofatoom gebonden groepen voorstellen. Daardoor wordt dus een uitgesproken voorkeur der koolstofbindingen voor een bepaalden hoek vastgelegd. Kleine afwijkingen van dien hoek kunnen door bepaalde groepen of configuraties veroorzaakt worden ²⁾.

Groote afwijkingen, zooals bij verderop te bespreken ringstemen het geval is, maken een verbinding geneigd tot chemische verandering, veroorzaken een (relatief sterk) verhoogde verbrandingswarmte en veranderen ook sommige physische constanten.

Tabel 2.

Naam.	Grondregel.	Oorzaak.	Verskil	Voorbeelden.
Dissymmetrische isomerie w.o. optische i. en diastereomerie.	Tetraëderregel.	Gebrek aan symmetrie (dissymmetrie).	in schikking der deelen, afgezien van de draaibaarheid.	l- en d-melkzuur.
Standisomerie.	Geen beperking tot paalde stand(en) tenzij	Voorkeur voor bepaalde stand (standen).	in de plaats der deelen door voorkeur.	Zie ³⁾
Cis-trans (syn-anti)-isomerie.	bij bepaalde groepen of configuraties.	Beperking tot verscheidene bepaalde standen.	idem door de beperking der vrije draaibaarheid.	maleïnezuur en fumaarzuur. syn- en anti-oximen.

II. Door dezen tetraëderregel wordt wel de hoek tusschen de bindingen aan één koolstofatoom (min of meer) bepaald, maar den onderlingen stand der deelen — d.i. de plaats der atomen of groepen (niet van één koolstofatoom) ten opzichte van elkaar — legt zij niet vast, tenzij bij uitzondering (bijv. den starren zesring, zooals verderop zal blijken). De vraag (naar een tweeden fundamenteelen regel of reeks van regels) blijft dus bestaan: welke regels beheerschen de inwerking der atomen (of groepen) op elkaar binnen één molekule en hoe hangt die inwerking af van den aard der atomen en van de physische omstandigheden? Dezelfde vraag met andere woorden: welke verschijnselen kunnen wij

*) voor deel I, zie Chem. Weekblad 32, 3 (1935).

¹⁾ S. Goldschmidt, Stereochemie, 1933, pag. 2.

²⁾ Bijv. in het dichloor-methaan CH_2Cl_2 , vgl. Debije in Freudenberg, Stereochemie, pag. 88.

³⁾ P. Cohen Henriquez gaf een uitstekend overzicht in Chem. Weekblad 31 (1934).

beknopt weergeven door den stand der atomen in ruimtelijke formules, voor zoover zij niet door den tetraëderregel wordt bepaald?

Tot voor kort ging men uit van de „vrije draaibaarheid” als regel: gelijke groepen aan enkel gebonden (koolstof)atomen vertoonen in het algemeen geen voorkeur voor één of meer bepaalde standen. Deze algemeene onderstelling berust niet op voldoende argumenten, afgeleid uit feiten, maar veeleer op gebrek aan inzicht, met name op het ontbreken van methoden, die voorkeur voor bepaalde standen doen kennen. Immers, slechts de beperking tot bepaalde standen was door de verschijnselen der cis-trans-isomerie bekend geworden. Physische onderzoekingen leeren echter langzamerhand, dat de veronderstelling der „vrije”, d.i. voorkeurloze draaibaarheid een misschien wel nooit voorkomende uitzondering is. Chemici kenden deze voorkeur al eerder, waarbij met name behoort gewezen te worden op de „boorzuur- en aceton”-onderzoekingen van J. Böeseke en leerlingen.

Zoo schreef J. Böeseke⁴⁾ reeds in 1923, dat de z.g. beweeglijkheid (en ook de feitelijke beweging) van molekuuldeelen — die aangenomen wordt op grond van het ontbreken van isomeren — niet uitsluit, dat in bepaalde omstandigheden één voorkeursstand aanwijsbaar is.

Voor de physische onderzoekmethoden van deze zelfde quaestie verwijzen wij naar P. Cohen Henriques⁵⁾ en H. Stuart⁶⁾. In het algemeen kan men zeggen, dat de onderlinge inwerking der atomen (of groepen) altijd een voorkeur voor één of meer bepaalde standen maakt. In bepaalde gevallen worden de groepen zoodanig vastgelegd, dat chemische isomerie- (d.i. cis-trans-, ring- of dissymmetrische) optreedt. In dat geval zijn er twee mogelijkheden: Er kan beperking zijn tot één bepaalden stand; in het algemeen zal dit chemisch niet blijken, tenzij door de beperking dissymmetrie (dus bijv. optische splitsbaarheid) optreedt. Een voorbeeld is de splitsbaarheid der 1-5-6-10-diphenylderivaten, door Christie and Kenner ontdekt⁶⁾.

Er kan ook beperking zijn tot twee of meer bepaalde standen en dat is met name steeds het geval bij dubbele bindingen, bij sommige ringsystemen, enz.

Deze beschouwingen over wel- en niet-verantwoorde stereochemische grondregels maken drie „ruimtelijke” isomerieën mogelijk: dissymmetrische, cis-trans- (incl. ring-) en standisomerie (tabellen 2 en 5).

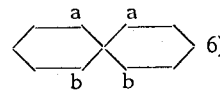
C₁. Dissymmetrische isomerie. Gegeven de tetraëderhypothese en afgezien van „vrije draaibaarheid” kan men om een koolstofatoom vier verschillende groepen op twee wijzen in tetraëderverband groepeeren; deze beide formuleeringen verschillen als beeld en spiegelbeeld. Uit velerlei voorbeelden is dit een algemeen verschijnsel gebleken. Alle ruimtelijke formules, die (in hun geheel of gedeeltelijk) een zoodanig gebrek aan symmetrie vertoonen, dat zij niet deelbaar zijn in deelen, welke zich verhouden als beeld en spiegelbeeld (dissymmetrie⁷⁾), vallen niet samen met hun spiegelbeeld. De hierdoor ver-

oorzaakte isomerie zullen wij dissymmetrische isomerie noemen.

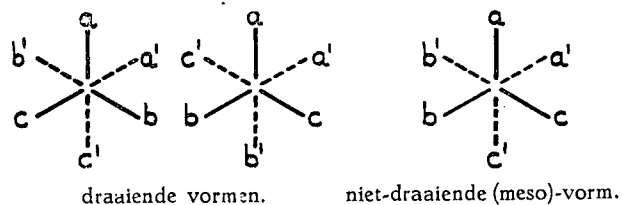
Het eenvoudigste geval eischt minstens vier verschillende deelen in één figuur, die niet in een vlak liggen; door drie immers kan altijd een vlak gebracht worden, zoodat dissymmetrie is uitgesloten. Het meest komen de z.g. asymmetrische formules voor, waarvan de bovengenoemde combinatie van een koolstofatoom met vier verschillende groepen een voorbeeld is.

De stoffen, die aan zulke formules beantwoorden, blijken splitsbaar te zijn in isomeren, die vnl. verschillen in de draaiing van het polarisatievlak van gepolariseerd licht (z.g. „cirkulaire dubbelbreking”). Dit zijn optische isomeren.

Zooals verder zal blijken, kan ook de belemmering der „vrije draaibaarheid” zulk een splitsbaarheid veroorzaken, bijv. 1-5-6-10-diphenylderivaten met de formule



Nog op een ander voorbeeld dient hier gewezen te worden. Indien een verbinding twee centra van asymmetrie bevat, waartusschen een symmetrievlak mogelijk is, kunnen drie verschillende isomeren bestaan. Bekende voorbeelden zijn het wijnsteenzuur en het 2-3-butaandiol. Naast een rechtsdraaiend en een linksdraaiend isomeer kan nog een niet-draaiend bestaan, de z.g. meso-vorm. De projectie van deze drie isomeren, waarbij de as door de middelste koolstof-atomen loodrecht op het vlak van teekening gedacht wordt, is als volgt:



In deze en dergelijke gevallen zijn er dissymmetrische isomeren mogelijk, die niet door spiegeling van de geheele formule in elkaar zijn over te voeren, wel echter door spiegeling van de deelen afzonderlijk. Zulke isomeren noemt men „diastereomeren”.

C₂. Cis-trans-isomerie. De voorkeur voor bepaalde standen, in bovengenoemden tweeden grondregel aangeduid, kan zoo ver gaan, dat zij beperking tot bepaalde standen wordt, zoodat slechts één of meer bepaalde voorkeursstanden van de deelen van een molekuul ten opzichte van elkaar mogelijk zijn (tabel 3).

In het eerste geval wordt uiteraard geen nieuwe isomerie veroorzaakt, want daarvoor moeten minstens twee standen (of reeksen van standen) mogelijk zijn. Beperking tot één bepaalden stand vindt men bijv. bij de verzadigde drie-, vier- en vijftringen (zie C₃).

In het tweede geval treedt als regel wel een nieuw soort isomerie op: indien de beweeglijkheid van de deelen van een molekuul ten opzichte van elkaar zoodanig is, dat beperking tot twee (of meer) bepaalde standen ontstaat — die méér verschillen dan beeld en spiegelbeeld — spreekt men van cis-trans-isomerie (of syn-anti). Soms ontstaat namelijk door een

⁴⁾ Ber. 56. 2411 (1923).

⁵⁾ H. A. Stuart, Molekülstruktur; J. Springer, Berlin, 1934.

⁶⁾ W. Hüchel, Theor. Grundlagen der organ. Chemie; Leipzig, Akad. Verlagsges. 1931, I, 44.

⁷⁾ F. M. Jaeger, Le principe de symétrie; Gauthier-Villars Paris, 1925, 125.

beperking tot twee bepaalde standen slechts een verschil als dat van beeld en spiegelbeeld, bijv. bij de reeds genoemde 1-5-6-10 diphenylderivaten⁵⁾. Deze gevallen behooren natuurlijk tot de dissymmetrische isomerie. Een reeks van voorbeelden is echter bekend, waar aan één platte-vlak-formule twee of meer stoffen beantwoorden, die, ofschoon zij uit dezelfde groepen zijn opgebouwd, in veel méér opzichten verschillen dan de z.g. optische isomeren, (bijv. maleïnezuur en fumaarzuur, syn- en anti-oximen.) Verschil en gelijkheid in cis-trans-isomeren drukt men uit, door in de ruimtelijke formules beperking tot eenige bepaalde standen in te voeren (voor die omstandigheden, waarin inderdaad de twee isomeren naast elkaar bestaanbaar zijn). Een nadere bespreking van de overeenkomst tusschen verschillende soorten cis-trans-isomeren — hoe aanlokkelijk dit weinig bestudeerde vraagstuk lijkt — moet hier verder achterwege blijven. Uit de gegeven definitie van dit soort isomerie volgt, dat zij (in tegenstelling met de namen cis-trans en syn-anti) niet noodzakelijk een verdeling in twee delen insluit. Het optreden van meer dan twee isomeren is in dit geval geenszins uitgesloten; bij de verderop te bespreken isomere cyclohexaandiolen met starre ring (tabel 4, vervolg I) blijkt dan ook, dat drie onderling gelijkwaardige „cis-trans“-isomeren mogelijk zijn. Historische redenen rechtvaardigen naar onze meening het aanhouden van deze namen, met inachtneming van de zoo juist genoemde onvolkomenheid. Van een nadere definitie van cis en trans afzonderlijk moeten wij om de gegeven reden afzien; men behoort dit van geval tot geval af te spreken.

In de volgende gevallen komt de cis-transisomerie voor:

a) De dubbele binding ($C=C$, $C=N$, enz.) veroorzaakt in het algemeen beperking tot twee standen van een molecuul. Maleïnezuur en fumaarzuur, de dichlooraethylenen en de oximen zijn daar van bekende voorbeelden.

b) Ook de vrije draaibaarheid om enkele bindingen wordt soms beperkt tot verscheidene bepaalde standen. Dit is onder meer het geval in sommige verzadigde ringsystemen. Men moet in dit geval echter onderscheid maken tusschen de bindingen (resp. atomen of groepen), die den ring vormen en de bindingen, die niet aan de ringvorming deelnemen. In sommige ringen worden de ringvormende bindingen in hun beweging beperkt door den ring. Krachtens den tetraëderregel zullen dan ook de niet-ringvormende bindingen beperkt worden in hun beweging. De verschijnselen, die aan de eerstgenoemde belemmering beantwoorden — dus aan bepaalde standen van bepaalde ringsystemen, afgezien van substitutie — noemen wij ringisomerie. Deze is een speciaal geval van de cis-transisomerie en wordt verderop nader besproken. De isomerieverschijnselen van substitueerde ringsystemen, die door de beperkte ring-beweeglijkheid veroorzaakt worden, behoeven geen bijzonderen naam.

Reeds hier dient erop gewezen te worden, dat verscheidene soorten isomerie zich bij één en dezelfde formule kunnen voordoen. Aan de hand van voorbeelden zal dit na de behandeling der standisomerie worden verduidelijkt (C_5).

Een korte toelichting van de stereochemische gevolgen van den tetraëderregel (het verschil tusschen

„grondregel” en „oorzaak” uit tabel 2) moge ter wille van de duidelijkheid nog volgen.

De tetraëderregel bepaalt steeds de volgorde der aan één koolstofatoom gebonden deelen in ruimtelijke stuctuurformules. In sommige gevallen echter legt zij zelfs den stand van niet aan één koolstofatoom gebonden atomen (of groepen) vast, de plaats der deelen ten opzichte van elkaar (bijv. in lagere carbospiranen, den starren zesring, enz.). Waar nu een bepaald gebrek aan symmetrie (dissymmetrie) — dus een bepaalde volgorde — noodzakelijk en voldoende is voor het optreden van dissymmetrische isomerie, volgt, dat de tetraëderregel — binnen het raam der gegeven theorieën — noodzakelijke voorwaarde is voor de dissymmetrische isomerie.

Onder de bijzondere gevallen, waarin de tetraëderregel zelfs den stand (meer of minder) bepaalt, zijn er waarin meer dan één stand of reeks van standen mogelijk blijft. In deze gevallen veroorzaakt de tetraëderregel dus cis-trans-isomerie. Zoo zijn er ook gevallen, waarin de tetraëderregel niet voldoende is om een gevonden dissymmetrische isomerie te veroorzaken. Doordat namelijk de wederzijdsche inwerking van groepen de beweeglijkheid van de deelen van een formule beperkt tot één stand, kan dissymmetrie optreden, hetgeen zonder die beperking of met beperking tot een anderen stand niet het geval zou zijn. Een voorbeeld hiervan zijn de reeds genoemde diphenyl-derivaten.

Hieruit volgt:

dat de tetraëderregel noodzakelijke voorwaarde is voor de dissymmetrische isomerie,

dat de tetraëderregel niet altijd voldoende is, om dissymmetrische isomerie te veroorzaken,

dat de dissymmetrie oorzaak is van de dissymmetrische isomerie,

dat in sommige gevallen de tetraëderregel zelfs cis-trans- (ingesloten ring-) isomerie kan veroorzaken.

Zooals in het begin reeds werd gezegd, moet men den aard van de isomerie in een gegeven geval afmeten aan de overeenkomst (en het verschil) tusschen de isomeren in quaestie, niet echter aan de „grondregels” of noodzakelijke voorwaarden, die voor dat geval noodzakelijk zijn.

C_3 . Ring-Isomerie. Indien men de valentiehoeken der koolstofatomen in opeenvolgende ringsystemen berekent, uitgaande van de onderstelling, dat alle ringvormende atomen in één vlak liggen, dan blijkt deze hoek toe te nemen met het aantal atomen in den ring. De waarde van den tetraëderhoek valt tusschen den vijf- en den zesring. Von Bayer sprak daarom van een „spanning” in de ringvormige molekulen, die toeneemt met de afwijking van den tetraëderhoek⁸⁾. De verbrandingswarmte per CH_2 -groep bleek in de verzadigde cyclische koolwaterstoffen van vijf termen en minder grooter te zijn dan de „normale” waarde, d.i. die van CH_2 -groepen in verzadigde acyclische koolwaterstoffen. Deze verhooging neemt toe, naarmate de ring minder atomen bevat en de afwijking van den tetraëderhoek grooter is. Aan de verbrandingswarmte (vnl.) meet men dus de „spanning” in den ring, d.w.z. de

⁸⁾ Freudenberg, Stereochemie, pag. 621.




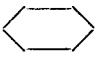
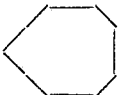
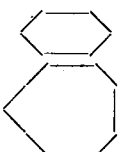
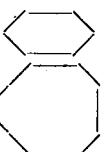
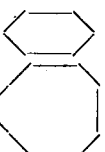
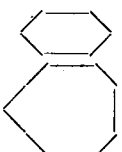
afwijking der valentiehoeken van de tetraëdrische waarde⁹⁾.

Uit chemische gegevens concludeeren tot de „spanning” is vooralsnog niet verantwoord¹⁰⁾.

De verbrandingswaarde per CH₂-groep van de ringen, die 6 koolstofatomen of meer bevatten, blijkt

Tabel 3.

Beperking der vrije draaibaarheid¹⁾

	Aantal standen of reeksen van standen mogelijk	Namen der ev. isomerie	Voorbeelden
Acyclisch			
dubbele bindingen : C=C, C=N enz.	2	cis-trans (syn-anti)-isomerie	dichloor-aethylenen (oximen)
di-phenylderivaten carbospiranen	2	bij bepaalde substitutie: optische isomerie	α (1-5) β (6-10) diphenyl-derivaten
Cyclisch	(lagere ring-systemen)		
bepierking door de ring	1		
bepierking in de ring			
	1 stand en 1 reeks van standen	ring-isomerie	
	2 reeksen van standen	ring-isomerie	
			
			
			
			
	Binnen de reeksen:		
	∞	stand-isomerie	
	∞	stand-isomerie	

overeen te komen met de „aliphatische” waarde. Hieruit volgt, dat dergelijke ringen spanningsvrij geteekend moeten worden. Dit is slechts mogelijk, indien men zich de ringvormende atomen niet in één vlak denkt. Deze veronderstelling — met name over de ruimtelijke structuur van den zesring — werd in 1890 door Sachse geopperd; in 1915 haalde Mohr haar weer naar voren¹¹⁾.

Onafhankelijk van hen kwamen J. Böeseken, van Giffen en Derx in 1921 tot dezelfde opvatting¹¹⁾.

Sachse, Mohr en later W. Hückel berekenden vervolgens eenige „spanningsvrije” modellen. Een berekening, die alle mogelijkheden uitput — voorloopig alleen voor den zesring en de 1-2 combinatie van twee zesringen — geeft P. Cohen Henriquez¹²⁾. De resultaten voor de verschillende ringsystemen mogen in 't kort volgen:

De vier- en vijf ring behoren in één vlak te worden geteekend. Zoowel belemmering der vrije draaibaarheid als afwijking van den tetraëderhoek treden op. De laatstgenoemde uit zich in een relatief sterk verhoogde verbrandingswarmte; de eerstgenoemde laat slechts één stand toe, zoodat geen ring-isomerie is te verwachten; wel echter cis-trans-isomerie van substituenten.

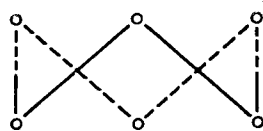
⁹⁾ Tot een verhooging van de verbrandingswarmte kan behalve de valentieafwijking ook de inwerking der atomen of groepen op elkaar bijdragen.

¹⁰⁾ W. Hückel, l.c. I, 59.

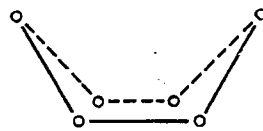
¹¹⁾ Chr. Maan, Een vergelijkend onderzoek van den verzadigden koolstof-vijf- en zesring; diss. Delft, 1928, hoofdstuk I.

¹²⁾ P. Cohen Henriquez, A mathematical analysis of the single and double six-ring. Proc. Acad. Sci. Amsterdam 37, 3 (1934).

Bij den zes ring treedt geen afwijking van den tetraëderhoek op. Wel is de vrije draaibaarheid beperkt en wel tot twee, onderling verschillende mogelijkheden. Deze werden door J. Böeseken stoelstand (I, position de chaise, Sesselform) en bedstand (d.i. reeks van bedstanden) (II, position de lit, Wannelform) genoemd¹¹⁾.

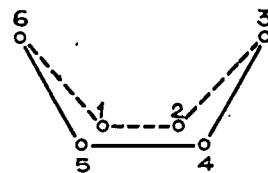
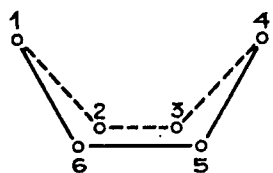


I



II

Men kan de eene niet in de andere overvoeren, zonder tijdelijk de valentiehoeken te veranderen. Zooals gezegd, moeten zij niet als gelijkwaardig worden beschouwd. De stoelstand is gefixeerd en elke verandering van den ring eischt een afwijking der valentiehoeken. Met „bedstand” daarentegen duidt men een geheele reeks van mogelijke „spanningsvrije” standen aan, die tusschen de geschetste „uiterste” standen liggen:



De gebruikelijke wijze van voorstellen legt hierop te weinig den nadruk en werkt het misverstand in de hand, dat de „uiterste” standen de meest waarschijnlijke zouden zijn. Dit is niet verantwoord.

Van de zeven ring zijn eveneens twee spanningsvrije modellen mogelijk¹²⁾. Zij worden beide gewoonlijk aangeduid door „uiterste” standen en verschillen in beweeglijkheid. Een complete berekening van alle mogelijkheden ontbreekt nog. Naarmate de ringen grooter worden, neemt de belemmering der vrije draaibaarheid af. Zeer groote ringen zullen vermoedelijk dezelfde isomerie-verschijnselen als de acyclische verbindingen vertoonen.

C₄. Stand-isomerie. Dit overzicht brengt de mogelijkheid van een nieuw soort isomerie aan het licht. De zesring en de zevenring (en misschien nog meer) hebben één of meer reeksen van standen, die bij elkaar behooren en die — ten onrechte — in het algemeen door de uiterste standen worden aangeduid. Het is echter zeer wel mogelijk, dat b.v. bij lage temperatuur één stand van de reeks overheerscht en bij hooge temperatuur één andere. Ditzelfde geldt eveneens voor een groot aantal acyclische verbindingen, zooals bij de bespreking der „vrije draaibaarheid” is opgemerkt. De overvoering van deze isomeren in elkaar eischt geen afwijking van den tetraëderhoek, dus vermoedelijk slechts een geringe energie. Dit soort isomerie zal verder „stand-isomerie” heten¹³⁾. Zij kan optreden bij alle ruimtelijke formules waar draaiing van deelen om enkele bindingen de stand — d.i. de plaats van de deelen ten opzichte van elkaar — verandert. Daar deze soort isomerie de meest algemeene is, werd zij stand-isomerie zonder

¹³⁾ De naam „rotatie-isomeren” door Wolff⁶⁾ voorgesteld, geeft o.i. aanleiding tot verwarring.

meer genoemd. Formules, die het bovengegeven kenmerk niet vertoonen, zijn een beperkt aantal uitzonderingen (vergelijk tabel 4). Meer bijzondere isomeren heeten bij voorkeur naar hun specificerend kenmerk, bijv. *dissymmetrische* isomerie. Daar de overgang van stand-isomeren in elkaar een natuurkundig verschijnsel is, zal het met fysieke methoden onderzocht moeten worden³⁾⁵⁾. Een bespreking kan hier gevoeglijk achterwege blijven. In hoeverre chemische verschijnselen conclusies toestaan over voorkeur voor bepaalde standen is een vraagstuk op

Tabel 4.

Indeeling der stereo-isomerie.

Stand-isomerie.	Geen stand-isomerie.	
Altijd als draaiing om enkele bindingen den stand, d. i. de plaats van de deelen t. o. v. elkaar, verandert.	Als de draaiing beperkt is tot één of meer bepaalde standen (cis-trans-isomerie)	Als draaiing den stand niet verandert, bijv. methaan.

Stand-isomerie Binnen de reeksen weer

Alle kunnen dissymmetrische isomerie vertoonen.

zich, dat hier verder buiten beschouwing kan blijven. Zooals gezegd, moet in dit verband op de „boorzuur en aceton“-methoden van J. Böeseken en leerlingen de aandacht gevestigd worden. Een verantwoorde interpretatie van de „chemische“ feiten is mogelijk nadat is vastgesteld wat in die verschijnselen stamt van de ruimtelijke stand der atomen (of groepen) en wat niet. Dat zal ons de vergelijking met de resultaten der fysieke methoden van onderzoek moeten leeren.

C₅. Cis-trans- (incl. ring-) dissymmetrische en stand-isomerie. De beperking in beweeglijkheid, die in sommige ringsystemen aan de ringvormende atomen is opgelegd, geldt eveneens voor de niet-ringvormende valenties van diezelfde atomen. Indien nu de ring verscheidene bepaalde standen (of reeksen van standen) kan hebben en bovendien met meer dan één groep gesubstitueerd is, kunnen drie soorten isomerie optreden, n.l. de stand-isomerie, de cis-trans-isomerie (c.q. ring-isomerie) en dissymmetrische isomerie (tabel 5). Het is wenschelijk zich duidelijk voor oogen te houden, dat in de gebruikelijke voorstellingen bepaalde — niet verantwoorde — veronderstellingen zijn verborgen, die één of anderen stand van een geheele reeks als de meest waarschijnlijke suggereren. Ook spreekt men in veel gevallen van cis en trans, waar deze termen of zinloos zijn of minstens niet bewezen.

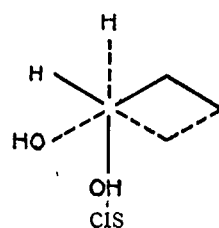
Teneinde de verschillende mogelijkheden duidelijk voor te stellen, geven wij aan de projectie van de ruimtelijke structuurformules de voorkeur boven de ruimtelijke formules zelf. Deze projectie volgt de regels, die bij de voorstelling der wijnsteenzuren gebruikelijk is. In het geval van cyclohexaandiol uit tabel 5 staat de binding tusschen twee hydroxylgroep-dragende koolstofatomen loodrecht op het vlak van tekening; daardoor vallen die koolstofatomen bij de projectie samen. Bij de dekalinen geldt hetzelfde voor de C-C-binding, die aan beide ringen gemeenschappelijk is. Vóórliggende bindingen zijn in het algemeen gestrekt, achterliggende in stippels geteekend.

TABEL 5.

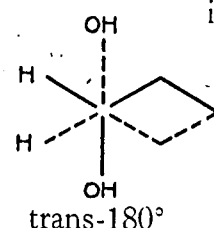
Voorbeelden van combinaties van cis-trans(ring), dissymmetrische en stand-isomerie.

A. Mogelijkheden bij 1-2-cyclohexaandiol:

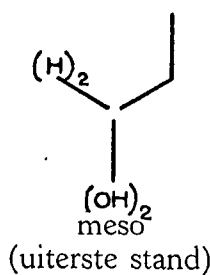
I
starre ring.
(stoel-stand)



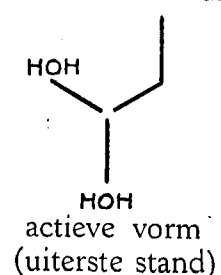
cis-trans
isomerie



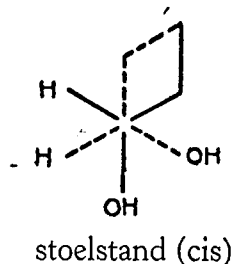
II
beweeg-
lijke ring
(bedstand)



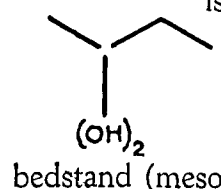
diastereo-
merie



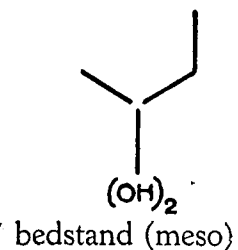
III



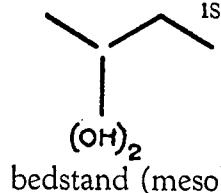
ring-
isomerie



IV



stand-
isomerie



In het eerste deel van tabel 5 zijn de verschillende soorten isomerie, die bij 1-2 cyclohexaandiol kunnen optreden met eenige voorbeelden aangegeven. Daarop volgt een complete indeeling van alle mogelijkheden. Bij den starren ringvorm zijn drie gelijkwaardige standen mogelijk¹⁴⁾, die alle om hun gebrek aan beweeglijkheid naar onze meening onder cis-trans-isomerie behooren te worden gerangschikt. Daarentegen behooren de formules met beweeglijke ringen diastereomeren te heeten. Zij verschillen van a-cyclische, zooals de wijnsteenzuren, slechts hierin, dat de „draaibaarheid“ door den ring „eenigszins“ beperkt is¹⁵⁾. In het laatste deel van dezelfde tabel

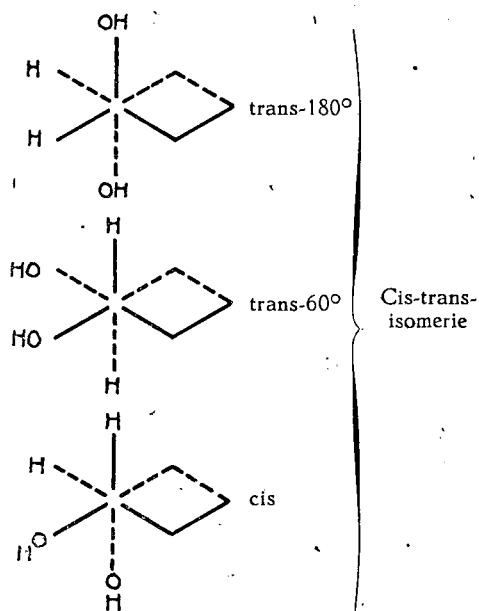
¹⁴⁾ W. Hückel Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie; Leipzig, 1927, 24.

¹⁵⁾ Om welke reden W. Hückel (l. c., pag. 26) pas „boven“ den zevenring van diastereomeren wil spreken, is ons niet duidelijk.

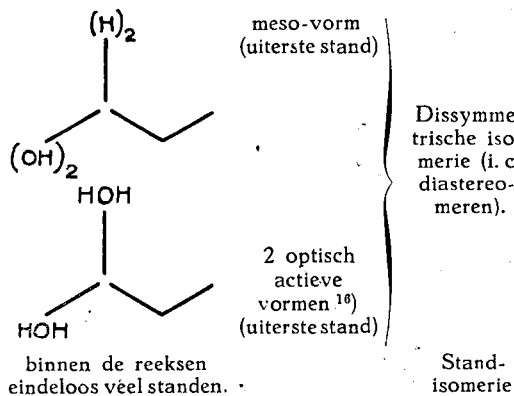
is volgens dezelfde methode een schematisch overzicht van de isomerie-mogelijkheden der dekalinen gegeven.

Tabel 5 (vervolg van I)

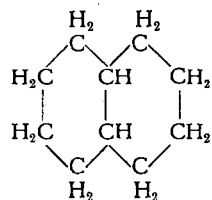
B. Indeeling van de isomerie van 1-2 cyclohexaandiol.
 Deringis: Het aantal mogelijke Star standen: drie Naam:



Beweeglijk drie reeksen



C. Indeeling van de isomerie der dekalinen:

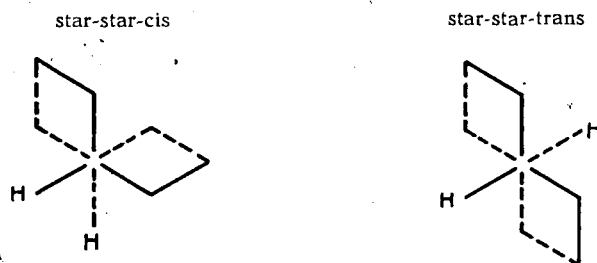


Ieder op zich beschouwd, kunnen de ringen zijn:
 star- star- beweeglijk-
 star- beweeglijk beweeglijk

Bij de twee eerstgenoemde combinaties kunnen de „eenzame” waterstofatomen cis en trans staan, want in beide gevallen zijn de ringcombinaties star. Bij de laatstgenoemde moet men tusschen meso- en actieve vormen onderscheid maken¹⁷⁾. Bijv.

¹⁶⁾ Onder de hierbij behorende reeksen valt ook de z.g. meso-trans-stand van Bredt¹⁷⁾.

¹⁷⁾ W. Hückel zegt — naar onze meening ten onrechte — dat beide gevonden dekalinen volkomen symmetrisch en niet optisch splitsbaar zijn.



Bij de beweeglijke combinaties is bovendien nog standisomerie mogelijk. P. Cohen Henriquez¹²⁾ geeft een berekening van alle mogelijkheden en hun symmetrie-eigenschappen.

1-3 koppeling van twee zesringen maakt cis-trans-isomerie der „eenzame” waterstofatomen onmogelijk. Mogelijk blijven slechts de drie ringisomeren, zooals boven bij de 1-2-combinatie (dekalinen) genoemd. 1-4-koppeling van twee zesringen is slechts mogelijk, indien beide ringen beweeglijk zijn. De combinatie is star en laat geen cis-trans-, ring-, dissymmetrische of standisomerie toe.

Men kan zich afvragen, met welk recht wij deze veronderstellingen maken en van „mogelijke” en „onmogelijke” isomerieën en standen spreken. Het antwoord kan niet anders zijn, dan dat de veronderstellingen veel verder gaan dan de bewijzen. De onzekerheid over de wetten, die de inwerking der atomen op elkaar beheerschen, doet ons niet alleen in het duister tasten op het gebied der standisomerie, maar eveneens op het gebied der cis-trans-isomerie. Men kan veilig vaststellen, dat slechts in enkele gevallen de gebruikelijke ruimtelijke formules ook werkelijk op gevonden feiten berusten; dit aantal is echter te klein en te heterogeen om algemeene conclusies te rechtvaardigen. De stereo-isomerie, ook bij beperkte beweeglijkheid door ringsystemen, staat vast. Rechtstreeksche bewijzen voor de ring-isomerie — dus verschijnselen die de ring-isomerie tot directe, onafwijsbare oorzaak hebben — zijn er nog niet gevonden. Misschien is het afwijkende gedrag bij sommige verzadigde zes-zevenring-combinaties¹⁸⁾ het eerste verschijnsel van dezen aard.

Het lijkt gewenscht, om systematisch de bekende voorbeelden van de verschillende isomerie-soorten aan de hier gegeven beginselen te toetsen. Niet zelden zal dan blijken, dat er benamingen in omloop zijn, die niet door de tot nu toe gevonden feiten gerechtvaardigd worden. Onder meer vindt dit zijn oorzaak in het merkwaardige — historisch begrijpelijke — verschijnsel, dat de tetraëderregel niet consequent op alle gebied is doorgetrokken.

Zeer duidelijk is het, dat hier een terrein van onderzoek ligt, waar nauwe samenwerking tusschen chemici en physici geboden is.

Delft, December 1934.

¹⁸⁾ F. Ph. A. Tellegen, Dioxaan en derivaten; t. a. p. deel IV, hoofdstuk 2.

BOEKAANKONDIGINGEN.

615.751(021)

W. F. von Oettingen, *The Therapeutic Agents of the Quinoline Group*. New-York, The Chemical Catalog Company, 1933, 301 pp., 15 × 23 cm, geb. \$ 6.30.

Aangemoedigd door het succes van het in 1924 gevonden middel tegen malaria („plasmochine”), houden talloze onderzoekers zich sedertdien bijna uitsluitend bezig met de synthese van chinolinederivaten. De resultaten van deze en ook van er aan voorafgaande syntheses zijn in Von Oettingen's werk meesterlijk samengevat. Als inleiding voor den research-chemicus is het boek een succes te noemen. Het bespaart dezen een vaak moeilijke en tijdroovende literatuurstudie en geeft een duidelijk overzicht van hetgeen op dit gebied is bereikt.

Als middelen voor plaatselijke verdooving, tegen koorts en tegen malaria, zijn de chinolinederivaten hoogst interessant. Het ligt voor de hand, dat de kina-alcaloïden en de hieruit bereide verbindingen een voorname plaats in dit werk innemen. Na een korte bespreking van de natuurproducten, volgt een uitstekend overzicht van de hieruit verkregen stoffen. Aangebrachte veranderingen in de chinolinekern, de secundaire alcoholgroep, de chinolidinekern en de vinylgroep worden in verband met de therapeutische uitkomsten vermeld.

Belangrijk zijn verder de hydrochinolinederivaten (chinol en yatreen), de chinolinecarbonzuren (cinchophen), de aminochinolinederivaten (plasmochine), de hydrocupreïnen (optochine, eucupine) en de acridinen (atebrine, acriflavine), waarbij het besprokene op voorbeeldige wijze is toegelicht met structuurformules.

De therapeutische resultaten zijn overzichtelijk in tabellen vereenigd, waarbij de theoretische beschouwingen van verschillende onderzoekers over het verband tusschen chemische samenstelling en farmacologische werking worden uiteengezet. De schrijver heeft er zich niet aan gewaagd bedoelde beschouwingen te critiseren of met eigen theorieën te verrijken, hetgeen slechts te waardeeren is. Vooral toch op het gebied van de middelen tegen malaria heerscht nog een te groote verwarring aangaande de wijze van bepaling van de quantitative waarde van een actief bevondene geneesmiddel, om iets van steekhoudende waarde over bovenbedoelde verband te kunnen opmerken. Bovendien wordt het begrip „actief” door iederen physioloog naar eigen inzicht, bijna willekeurig, opgevat, terwijl geheimhouding van de chemische samenstelling het eventueel opstellen van een theorie haast onmogelijk maakt. Dit laatste is dan ook de reden waarom het chemische gedeelte van Von Oettingen's samenvatting iets minder volledig is dan het farmacologische. Dit geldt ook voor de literatuurlijst, die evenwel zoodanig is samengesteld, dat een oriëntering op het gebied van een bepaald onderdeel van dit onderwerp den chemicus nog maar weinig moeite en tijd zal kosten.

Het boek maakt deel uit van de bekende „Monograph series” van de American Chemical Society, die voor een even smaakvolle als practische uitvoering heeft bezorgd. We spreken den wensch uit, dat dit in alle opzichten uitstekende werk ook in ons land zijn weg moge vinden, waar nog maar weinig belangstelling bestaat voor de wetenschap waarvan Ehrlich de schepper is.

R. F. A. Altman.

* * *

530.145.6:537.12

Dr. W. Tombrock, *Chemische stofverklaring, een eenvoudige verklaring van fysieke en chemische natuurverschijnselen volgens chemische denkwijze*. Assen, Van Gorcum en Cie, 1934, 16 × 25 cm, 28 pp., f 1.50.

In 1933 weigerde de Redactie van het Chemisch Weekblad een artikel van Dr. Tombrock te plaatsen. Dr. Tombrock besloot toen zijn inzichten in boekvorm te publi-

ceeren. Ref. vreest, dat Dr. T. meer zijn toevlucht tot dit middel zal moeten nemen, wanneer hij er niet in slaagt de kracht van zijn argumenten op te voeren tot een ook quantitatief uitgewerkt betoog. Wanneer Dr. T. kan aantonen, dat zijn aether-cyclonen en primaire en secundaire wervelingen in staat zijn de feiten der experimenteele physica en chemie evengoed quantitatief te verklaren als het door hem zoo gesmade atoommodel van Bohr, dan kan hij er verzekerd van zijn, dat hij ook in de „officieele wetenschap” zijn kans krijgt.

„Pour discuter il faut être d'accord”; vage beweringen en duister-uitgesproken vermoedens kunnen geen basis zijn voor een vruchtbare natuurwetenschappelijke discussie. Toen John Tutin in het voorjaar van 1934 zijn inzichten publiceerde omtrent den bouw van het atoom, welke afweken van de gangbare, gaf hij tenminste in zijn conclusies houvast voor een uitwisseling van gedachten. Zijn ideeën werden dan ook door Fowler in „Nature” becristiseerd, en ten naaste bij vernietigd.

Ref. is ervan overtuigd, dat ook Dr. Tombrock op zulk een behandeling mag rekenen, mits hij zijn inzichten quantitatief vastlegt.

J. Selman.

* * *

581.138.9:546.711(022)

Carsten Olsen, *The Absorption of Manganese by Plants*. Compt. rend. Lab. Carlsberg, Vol. 20, No. 2. Kopenhagen, H. Hagerup, 1934, 34 pp., 16 × 24 cm, Kr. 1.70.

Mn is waarschijnlijk noodzakelijk voor normalen plantengroei. Van een aantal planten zijn tegenwoordig de ziekteverschijnselen, die het gevolg van mangaangebrek zijn, bekend. Bij dit onderzoek zijn Mn-gehalten, zoolwel van wilde planten als van planten, gekweekt in grond en watercultures, bepaald. Bij landplanten neemt het Mn-gehalte, bij dalende pH van den grond, toe, waarschijnlijk ten gevolge van een grootere beschikbaarheid in zuren grond. In watercultures, waarbij de oplosbaarheid van $MnSO_4$ niet met de pH verandert, wordt het meeste Mn bij pH 6–7 opgenomen. Door schr. wordt aangenomen, dat de plant Mn^{++} , dat in zuren grond bestendig is, kan opnemen; in neutrale of basische gronden treedt oxydatie tot Mn^{++++} op, dat niet voor de plant beschikbaar is. Water en moerasplanten, die vaak ten deele in zuurstofarme omgeving groeien, bevatten onder alle omstandigheden gewoonlijk zeer groote hoeveelheden mangaan.

Th. B. van Itallie.

* * *

539.15(022)

Die moderne Atomtheorie, Die bei der Entgegennahme des Nobelpreises 1933 in Stockholm gehaltenen Vorträge von W. Heisenberg, E. Schrödinger und P. A. M. Dirac. Leipzig, S. Hirzel, 1934, 45 pp., 15 × 22 cm, RM. 2.50.

De ondertitel karakteriseert de aard van dit boekje volkomen. De sprekers kunnen zich uit den aard der zaak niet richten tot een mathematisch geschoold publiek, en bepalen zich dan ook ertoe, enkele grondgedachten in vage lijnen te schetsen. Het belang van dit bundeltje ligt dan ook meer op psychologisch dan op physisch gebied; het is b.v. interessant om te zien, dat bepaalde eigenaardigheden, karakteristiek voor het exacte werk, in deze zéér populaire voordrachten nog terug zijn te vinden.

A. J. G. Kaptein.

* * *

535.215.2(022)

Audubert, *Phénomènes photoélectrochimiques, Action de la lumière sur le potentiel métal-solution*, Actualités scient. et ind. no. 91. Paris, Hermann et Cie, 1934, 32 pp., 16 × 25 cm, fr. 8.—.

Na een overzicht gegeven te hebben van de ter verklaring van het Becquerel-effect voorgestelde theorieën

(electronentheorie, chemische theorieën), wordt door Audubert, op grond van de overweging, dat het grootste deel der lichtgevoelige stoffen (met uitzondering der zilverzouten) geen photochemische ontleding in drogen toestand ondergaan, de invloed nagegaan van het oplosmiddel van de tusschen de elektroden aanwezige electrolyt.

Het verloop der photopotentialen wordt door den schrijver verklaard door aan te nemen, dat, door de ten gevolge van bestraling optredende photolyse van het water, de oxydatie-reductie-evenwichten aan de elektroden, welke het daar optredend potentiaalverschil beheerschen, verschoven worden.

Deze hypothese geeft in het algemeen een kwalitatieve en in vele gevallen ook een quantitative verklaring der experimentele gegevens.

P. M. van Doormaal.

* * *

541.1(076)

W. N. Rae and J. Reilly, *Physico-chemical Practical Exercises*. Methuen and Co., London, 1934, 276 pp., 74 fig., 12 × 18 cm, geb. 7/6.

Dit werk bevat ruim zeventig proeven uit verschillende deelen der fysieke chemie. De bespreking van opstelling en uitvoering der experimenten wordt telkens voorafgegaan door een zeer kort overzicht der theorie, welke er op betrekking heeft, terwijl voor verdere oriëntering verwezen wordt naar „*Physico-Chemical Methods*” van dezelfde schrijvers.

De beschrijving der proeven is duidelijk; bovendien wordt aan de bereikte nauwkeurigheid en de bronnen van fouten de noodige aandacht besteed. Het boek zal dan ook voor het beoogde doel (als handleiding voor eerst-beginnenden bij het practicum-werk op het gebied der fysieke chemie) volkomen bruikbaar zijn.

De firma Baird and Tatlock Ltd. (14-17 Cross street, Hatton Garden, London, E.C. 1) stelt een prijslijst beschikbaar van alle apparaten, welke voor de uitvoering der proeven noodig zijn.

F. Goudriaan.

* * *

541.124 „75”

Suzanne Veil, *Les phénomènes périodiques de la chimie I: Les périodicités de structure; Exposés de chimie générale et minérale III*. Paris, Hermann & Cie., 1934, 38 pp., 16 × 25 cm, fr. 15.—.

Het werkje geeft een vrij uitvoerig, niet-kritisch, overzicht van de literatuur over „périodicités de structure”, zoals die gevonden worden bij de ringen van Liesegang en andere rhythmische praecipitatie, en bij sommige kristallisatie- en gasreacties (bij deze laatste mist ref. de reactie tussen fosfordamp en zuurstof). Na een kort exposé van de theorieën volgt een literatuurlijst, die ruim 200 publicaties omvat. Bij een literatuurstudie over dit onderwerp kan het boekje van nut zijn.

A. J. G. Kaptein.

* * *

159.9(022)

Dr. P. H. Ronge, *Individualpsychologie*. Utrecht, Erven J. Bijleveld, 1934, 228 pp., 16 × 24 cm, f 3.25, geb. f 4.25.

Hoewel buiten het kader van dit blad vallend, is het gewenst ook hier de aandacht te vestigen op dit voortreffelijk boek van den Utrechtsen psychiater Ronge. Schr. merkt o.a. op, dat de tegenwoordige tijd meer dan ooit situaties schept waarin traditie en dus ook intuïtie te kort schieten en bezinning noodzakelijk is. Dat de psychologie hierbij onmisbaar is, wordt steeds meer erkend; met name de Individualpsychologie van Adler bewijst door haar finale denkwijze onschatbare diensten. Dr. Ronge is een vurig voorstander van deze richting maar nergens wordt zijn boek eenzijdig; het is geheel op

de werkelijkheid gericht. De talloze voorbeelden uit de praktijk, typografisch op gelukkige wijze in de tekst ingevoegd, maken deze tot een boeiend geheel.

Voor ieder, die zichzelf of anderen moet opvoeden, een betrouwbare gids!

J. W. Zwartsenberg.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Breda. In de op 8 Januari 1935 gehouden jaarvergadering hield Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong uit Leiden een voordracht over: „*Nieuwe onderzoekingen over de coacervatie*”. Spr. behandelde voornamelijk de complex- en de autocomplex-coacervatie en zette uiteen, hoe de hierbij optredende verschijnselen verklaard kunnen worden uit de effectieve attractie der tegengesteld geladen colloïdale deeltjes, resp. der tegengesteld geladen onderdeelen van het grensoppervlak. De invloed van neutrale zouten op het opheffen der coacervatie, waarbij de regel van Schulze-Hardy aan den dag treedt, werd besproken. Bij de uiteenzettingen over de autocomplex-coacervatie werd het ontstaan van afwisselend tegengesteld geladen plaatsen van het grensoppervlak verklaard door de adsorptie van hoogwaardige ionen van de toegevoegde electrolyt (bv. hexol-nittraat). Tenslotte wees spr. op verschijnselen bij anorganische reacties, die als analoog met de coacervatieverschijnselen beschouwd kunnen worden. Spr. slaagde erin dit moeilijke onderwerp ook voor niet colloid-chemisch geïntereerde luisteraars helder en boeiend uiteen te zetten en verwierf zich den dank aller aanwezigen.

Na afloop van het officieele gedeelte werd het 10-jarig bestaan van den Chemischen Kring Breda in een gezellig samenzijn herdacht. De aanwezigheid van drie oud-leden, waaronder de spreker, gaf grooteren luister aan deze feestelijke bijeenkomst.

De volgerde vergadering van den Kring zal gehouden worden op 5 Februari e. k. om 8 uur n.m. in Hotel de Schuur, Breda. Prof. Dr. N. Schoorl uit Utrecht hoopt dan te spreken over: „Het transport van gebruikswater (de chemie der waterleiding-buizen)”.

* * *

Delftsche Chemische Kring. Op Woensdag 23 Januari zal Prof. Dr. N. Schoorl (Utrecht) een lezing houden over „De zuiverheid van chemicaliën” in het Gebouw voor analytische scheikunde, de Vries van Heystplein 2; aanvang 8 uur. Belangstellende leden der Nederl. Chem. Vereeniging zijn welkom.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 22 Jan. 1935, des avonds te 8 uur, in Diligentia, Lange Voorhout 5. Agenda: Notulen. Jaarverslag van den secretaris. Verslag van den penningmeester; vaststelling van de contributie voor 1935. Benoeming verificatie-commissie. Bestuursverkiezing. De tweede secretaresse treedt af. Het bestuur stelt hiervoor candidaat: Mej. Ir. A. M. Douw. Voordracht van Dr. M. Wagenaar over: Microchemisch en microscopisch onderzoek van een Egyptische kleurencollectie. Introductie tot deze vergadering aan te vragen aan den 1sten Secretaris, Neuhuyskade 78.

* * *

Chemische Kring Leeuwarden. Bijeenkomst op Donderdag 24 Januari 1935, 's avonds 8 uur in Hotel de Kroon. Spreekster: Mej. Ir. H. Kingma. Onderwerp: Iets over pectinestoffen. Huis-houdelijke Vergadering: Jaarverslag van de secretaresse. Jaarverslag van den penningmeester. Bestuursverkiezing.

* * *

Leidsche Chemische Kring. De voordrachten van Prof. Dr. A. E. van Arkel over „Bouw en eigenschappen van anorganische moleculen” worden voortgezet op Donderdagen 24 Jan., 7 en 21 Februari des avonds te 8 u. in het Anorg.-chem. Lab., Hugo de Grootstraat 27.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer G. A. Overbeek.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is geslaagd voor het propaedeutisch examen voor scheikundig ingenieur de heer T. G. de Haan.

* * *

In de vergadering van 9 Januari te 's-Gravenhage van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs heeft Prof. Dr. Ernst Cohen gesproken over „Allotropie en corrosie”.

* * *

Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam. In de vergadering van de 1e afdeling van het Genootschap op 18 Januari heeft Prof. Dr. A. E. van Arkel gesproken over „Invloed van het dipoolmoment op de fysisch-chemische eigenschappen van organische verbindingen”.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

- Deutsches Bergbau-Jahrbuch 1935. 26. Jahrg., herausgeg. vom Deutschen Braunkohlen-Industrie-Verein E. V. W. Knapp, Halle, 1935, 358 pp., geb. RM. 14.50.
- L. Lietaert Peerbolte en E. E. Goester, Warenwet en haar uitvoering, Supplement 1934. N. Samson, Alphen aan de Rijn, 1934, 147 pp.
- G. Haugaard, The applicability of the glass electrode to pH measurements in biological fluids. Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg, 1934, 31 pp., 1 Kr. 50 Ore.
- H. Holter and B. Andersen, A comparison of the pepsin and rennin activities of the gastric secretion of different animals. Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg, 1934, 18 pp., 90 Ore.
- S. T. Powell, Water as an engineering and industrial material, Edgar Marburg Lecture. Am. Soc. Testing Materials, Philadelphia, 1934, 45 pp., \$0.5.
- D. Hanson and W. T. Pell-Walpole, The constitution and properties of cadmium-tin alloys. Techn. Publ. Int. tin research and developm. council, Series A No. 13, 22 pp.
- G. J. Fowler, Industrial possibilities of some research work done in India. Soc. Biol. Chem., India, 1934, 42 pp., 1 Re.
- F. P. Zimmerli, Permissible stress range for small helical springs, Engineering Research Bulletin No. 26. Dep. of engineering research of the University of Michigan, Ann Arbor, July 1934, 81 pp., \$1.—.
- H. Bennett, Practical everyday chemistry. The Chemical Publishing Co., New-York, 1934, 305 pp., \$2.25.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

D. te A. Het boekje van Prof. M. Labbé „Le traitement du diabète” (4e édition, Masson et Cie, éditeurs, Paris, 206 pp., 15 francs) bevat tabellen, die de samenstelling van een groot aantal voedings- en genotmiddelen aangeven. Het geeft ook recepten voor verschillende gerechten en een menu voor een week. „Il n'est point un formulaire permettant au diabétique de se soigner seul sans conseil médical”.

B. te A. Zie voor de „Centrale Organisatie van toegepaste natuurwetenschappelijk onderzoek” de wet van 30 October 1930, St.bl. No. 416 (in den handel verkrijgbaar).

* * *

Wenschen. Men vraagt een artikel over de oplosbaarheid in andere oplosmiddelen dan water, beschouwd van het standpunt der elektrische ladingen.

Men vraagt een overzicht van hetgeen de Röntgenanalyse heeft geleerd over de kristallen van organische stoffen.

* * *

Men vraagt ervaringen van de lezers van het Chem. Weekblad over *brandblusstoestellen voor laboratoria*.

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden).

No. 22. Chemicus met akte M.O., ervaren analyticus met vele jaren Indische en Nederlandsche praktijk in het chemisch en fysisch-chemisch onderzoek van levensmiddelen, textielstoffen en grondsoorten, zoekt passende betrekking.

No. 259. Scheik. ing., dipl. 1924, praktijk: o.a. research en fabriek, organisch-chem., anorg.-chem., phys.-chem. en zeer algemeen techn.-chem. ontwikkeld, moderne talen grondig kennend, zoekt andere betrekking.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, Keizersgracht 732, Amsterdam (met ingesloten porto voor doorzending).

No. 268. Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1933 (met lof) met een paar jaar praktijk in fabrieken en laboratoria, veelzijdig ontwikkeld en energiek, zoekt een andere betrekking. Brieven, met ingesloten porto voor doorzending, te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, Keizersgracht 732, Amsterdam.

No. 269. Chem. drs. (scheikunde, natuurkunde, microbiologie), 33 jaar, 7½ jaar werkzaam in de lava-suikerindustrie, zoekt verandering van positie (Indië of Nederland, eventueel ook buitenland).

No. 271. Scheikundig ingenieur, 38 jaar, met ruim 15-jarige praktijk in leidende functies bij groot concern (o.a. laboratoriumchef en fabrieksleider), met uitstekende referenties, grondige talenkennis, algemeen techn. en chem. ontwikkeld, zoekt werkkring.

VRAAG EN AANBOD.

(correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit).

Ter overneming gevraagd:

Analytische balans.
Laboratoriuminventaris.
Lunge—Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.
Gorter en de Graaff, Klinische diagnostiek.
W. Autenrieth, Anl. z. Auffindung der Gifte.
Chemical Abstracts 1932, 1933 en 1934.
Pharm. Weekblad 1—16 (1864—1879). 31 (1894), 32 (1895), 37 (1900).
Balansje (nauwkeurigheid 0.5 gram).
Analytische balans voor technisch-chemische analyse.
Het Hormoon, Jaarg. I en II (compleet of incompleet).

Ter overneming aangeboden:

Gedeeltelijke laboratorium-inventaris (w.o. gewichtendoos, buretten, pipetten, koelers, Kipp-toestel enz.).
Mercks Warenlexikon für Handel, Industrie u. Gewerbe, 1920.
Bender-Erdmann, Chem. Präparatenkunde I, II, 1893.
Ernst Cohen, Physik.-chem. Metamorphose, 1927.
Findlay, The phase rule and its applications, 1920.
Goerens, Einführung i. d. Metallographie, 1926.
Knox, Physico-chemical calculations, 1928.
Marcusson, Laboratoriumbuch f. d. Ind. d. Oele u. Fette, 1911.
Mellor, Modern inorganic chemistry, 1925.
Schmidt, Kurzes Lehrb. d. organ. Chemie, 1922.
W. Spring, O vres complètes I, II, 1914—1923.
Tammann, Lehrb. d. heterogenen Gleichgew., 1924.
Ulich, Chemische Thermodynamik, 1930.
Dannemann, Aus der Werkstatt grosser Forscher, 1922.
Bosscha, Leerb. d. natuurk. (Licht I en II. Magn., Electr., 1909).
Duist, Handb. d. Presshefabrikation, 1888.
Frühling-Schulz, Rohmaterialien d. Zuckerind., 1897.
Keller, Lab.buch f. d. Kokerei- und Teerprod. d. Steinkohle, 1923.
Rec. trav. chim. 1929, 1930.

RECTIFICATIE.

Prof. Holleman verzoekt de volgende verbeteringen aan te brengen in zijn artikel op blz. 18—20:

1. Jhr. H. van Foreest heeft ook de Nederl. Chemische Vereeniging vertegenwoordigd.
2. Het portret van Boerhaave is een geschenk van de Nederl. Chem. Vereeniging en van de Vereeniging van de Nederl. Chem. Industrie.
3. Dit portret is niet een copie van dat in de Leidsche Senaatskamer, maar van dat in het Rijksmuseum.

ERRATA.

- Blz. 17, 2e kol., regel 11 v.o., staat: No. 260, lees: No. 271.
 „ 22, 1e „ „ 4 v.o., staat: Rheologie, lees: Rheology.
 „ 23, 2e „ „ 2, staat: 10⁵—10⁹, lees: 10⁵—10⁹ poises.
 „ 32, 2e „ „ 1, staat: H. D. Tjeenk Willink, lees: H. D. Tjeenk Willink en J. P. Wibaut.