

# 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 Rijdijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

*Redactie-Commissie:* Dr. A. Bloemen (secretaris), Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp,  
Dr. C. Groeneveld en Dr. Ir. J. A. M. van Liempt.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging: Algemeene Vergadering op 23 December 1938 te Amsterdam; candidaat-leden per 1 Januari 1939; veranderingen aan te brengen in de ledenlijst. — Analyst-examen 1e gedeelte, diploma A en B. — Sectie voor Analytische chemie en Microchemie. — Sectie voor fysicische chemie en kolloidchemie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Plaatsing in werkverschaffing, — Volontairsplaatsen. — Symposium „Oplossingen en oplosbaarheid”, gehouden te Leiden op 21 en 22 October 1938, III: drs. P. C. van Keekem, De zuur-base-theorie van Brönsted. — Dr. A. Schaafsma, De verdeeling van zwaveldioxyde over water en benzine. — A. E. Klijnhout, Isatine in driehoekstructuur. — Chemische Kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER  
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING  
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,  
postrekening 7680).

## 83ste ALGEMEENE VERGADERING van de NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING te AMSTERDAM op Vrijdag 23 December 1938.

Volledig programma in de aflevering van 3 December a.s.

### Candidaat-leden per 1 Januari 1939.

- 69: Schoorl (Mej. C.), pharm. dra., Bloemendaal, Kennemerweg 2; voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. T. v. d. Linden, den Haag.  
70: Willems (P. J. H.), chem. cand., Schiedam, Noordvestlaan 44; voorgesteld door Dr. J. v. Alphen en drs. J. G. Frielink, beiden te Leiden.

### Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst (incl. Supplement) 1937.

- Blz. 44: Grever (Ir. A. B. G.), den Haag, van Hoytemastraat 55, ing. b. h. Rijksinst. v. zuivering v. afvalwater.  
.. 51: Houweninge (Ir. J. van), Ngadiloeweh, SS/OL, Java (N. O.-I.), empl. H. V. A.  
.. 55: Kilsdonk (drs. A. Th.), Lock Haven, Pa. (U. S. A.), c. o. American Aniline Co.  
.. 57: Koopmans (Dr. Ir. H.), Rumpen (L.), Wieënweg 2.  
.. 62: Loosjes (drs. R.), Wageningen, Dolderstraat 18 A.  
.. 67: Nauta (W. Th.), chem. cand., Amsterdam-Z., Nic. Maesstraat 94 b.  
.. 83: Strating (Dr. J.), Groningen, Hofstede de Grootkade 1.  
.. : Sijderius (drs. R.), Amsterdam-C., Spinozastraat 31 boven.  
87: Verberg (Dr. G.), Leiden, Thorbeckestraat 52, scheik. b. d. B. P. M.

**Adresveranderingen, enz. van (candidaat-)leden, wier namen nog niet in ledenlijst of supplement zijn opgenomen.**

Blz. 38: Dorp (Ir. C. van), Beverwijk, Vondellaan 95.

\* \* \*

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9—12 en van 1.30 tot 4.30 uur, des Woensdags en des Zaterdagds van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,  
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

### Analyst-examen 1e gedeelte, diploma A en B.

#### *Eischen voor Natuurkunde.*

Naar aanleiding van enkele ingekomen vragen betreffende de eischen voor het eerst geëxamineerd zal worden, moge het volgende onder de aandacht van belanghebbenden worden gebracht:

Verschillende der nieuwere leerboeken voor natuurkunde, bestemd voor een concentrischen leergang, geven voor het betreffende gebied een *beknopte* behandeling voor de eerste bespreking in de derde klasse der H.B.S. In dit verband wijzen we bijv. op het boek van Dr. P. Doornenbal en Dr. F. W. Nijhoff, *Natuurkunde-A (Experimentele inleiding)*, uitgave W. E. J. Tjeenk Willink, Zwolle, 1937, en wel speciaal op Hoofdstuk XI met de daarbij behoorende vraagstukken.

Het ligt in de bedoeling om het examen over electriciteit eenvoudig te houden.

Namens de Centrale Commissie  
Voor het Analyst-examen,  
Dr. J. VAN DER LEE,  
Secretaris.

Schiebroek, November 1938.

### Sectie voor analytische chemie en microchemie.

Vergadering op Vrijdag 23 December, 2 u. n.m. te Amsterdam in de bibliotheek van den Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732—734.

2 u. Prof. Dr. N. Schoorl, *Quantitatieve natriumbepaling.*

2.45 u. Dr. F. Hoeke, *Quantitatieve bepaling van maltose in tegenwoordigheid van andere suikers.*

3.30 u. Dr. F. Th. van Voorst, *Biochemische analyse van suikermengsels, die lactose en maltose bevatten.*

Van vele leden werd de hoofdelijke omslag ad f 1.— ontvangen. Van vele andere wordt storting op giro 105111, ten name van ondergeteekende, gaarne tegemoet gezien.

De Secretaris,  
W. MEIJER,  
Joh. van Oldenbarneveltlaan 92a,  
Den Haag.

**Sectie voor fysieke chemie.  
Sectie voor kolloïdchemie.**

Gecombineerde sectievergadering op 23 December om 2 uur nam. in het Scheikundig Laboratorium, Nieuwe Prinsengracht 126, Amsterdam.

1. Opening.
2. Bestuurswisseling der Sectie voor kolloïdchemie.
3. Dr. J. A. A. Ketelaar, *Coöperatie-effecten bij overgangen in den vasten toestand* (circa 1 uur incl. discussie).  
Theëpauze.
4. Dr. J. J. Hermans, *Distortie van de dubbellaag bij beweging van gesuspendeerde deeltjes* (circa 45 min. incl. discussie).
5. Sluiting.

J. P. WERRE, secr. der Sectie v. phys. chemie.  
R. HOUWINK, secr. der Sectie v. kolloïdchemie.

**Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.\*\*)**

Gevraagd voor laboratorium een goed ontwikkelde chemicus, bij voorkeur scheikundig ingenieur. Zie verder de adv. in No. 48.

N.V. Nederlandsche Vliegtuigenfabriek Fokker te Amsterdam vraagt technologen of doctorandi in de chemie. Zie verder de adv. in No. 45.

Groote industriële onderneming vraagt een chemicus (ir. of acad. gevormden) met administratieve en organisatorische aanleg. Zie verder de adv. in No. 47.

P. de Gruyter & Zn. vraagt een organiseerend ingenieur, w.i., e.i., of technoloog, om opgeleid te worden in haar fabrieksbedrijf te 's-Hertogenbosch. In aanmerking komen zij, die pas afgestudeerd zijn (Delft of buitenlandse universiteit) en reeds eenige ervaring hebben. Brieven met uitvoerige inlichtingen moeten met de hand geschreven zijn en vergezeld gaan van twee nieuwe scherpe foto's (van voren en opzij), welke niet worden teruggezonden. Sollicitaties in te zenden vóór 3 December a.s. aan de Nederlandsche Stichting voor Psychotechniek, Utrecht, Wittevrouwenkade 6, met vermelding op het couvert no. 230.

**Gevraagde betrekkingen <sup>1)</sup>.**

No. 179. Dr. in de scheikunde, 31 jaar, 5 jaar assistent anal. chemie, 2 jaar fabriekspraktijk electrochemie en org. scheik., bekend met bacteriologie, zoekt anderen werkkring, ook in het buitenland.

No. 515. Chem. doct., bacterioloog en pharmacoloog, bekend met pharmaceutische industrie, zoekt verandering van betrekking.

No. 519. Dr. in de scheik., bacterioloog, 6 jaar research-ervaring in zuivelbacteriologie en -chemie, zoekt verandering van werkkring.

No. 522. Scheik. ing., met 10-jarige bedrijfs- en laboratorium-ervaring (anal. chemie, verf en email, insecticiden, emulsies en suspensies) zoekt verbetering van betrekking. Goede talenkennis, bereid.

No. 523. Drs. in de scheikunde, 32 j., physico-chemicus, grondig theoretisch onderlegd, praktische ervaring in het werken met vloeibare gassen en in structuur-onderzoek met Röntgenstralen, 6 jaar werkzaam bij het middelbaar onderwijs. wenscht van betrekking te veranderen.

No. 531. Chem. doct., 27 jaar, bacterioloog, ervaring in levensmiddelenonderzoek, in staat zelfstandig te werken, zoekt werkkring.

\*\**Men raadplege ook steeds de advertenties. Zie ook onder „Personalia”.*

<sup>1)</sup> Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

**Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der  
Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds.**

Aan verenigingen en industrieelen, die in het algemeen bereid zouden zijn een chemicus onder nader te omschrijven voorwaarden te laten werken, wordt verzocht zich aan de Commissie T. en C. bekend te maken, terwijl ook werkloze chemici, afgestudeerd aan de Universiteit of Hoogeschool, die meenen voor deze plaatsingen in aanmerking te komen, zich persoonlijk of schriftelijk kunnen aanmelden bij het Bureau van genoemde Commissie, gevestigd Willem Witsenplein 6, Den Haag. Spreekuur der Commissie: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 u. n.m.

Voor werkloze chemici, die over eenige jaren ervaring na hun laatste examens beschikken en die in moeilijke financiële omstandigheden verkeerden, bestaat gelegenheid in werkverschaffing te werk gesteld te worden aan onderzoekingen van technischen aard. Men zie hierover de Chem. Weekbladen van 21 Maart en 24 October 1936, blz. 179 en 631.

De toelagen aan dergelijk werk verbonden, afhankelijk ook van de plaats der tewerkstelling, bedragen maximaal f 1700.— voor gehuwden en maximaal f 1300.— voor ongehuwden.

**VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER  
COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN  
CRISISFONDS.**

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds, Willem Witsenplein 6, den Haag (spreekuur: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 uur) maakt afstudeerende chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een volontairsplaats in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene bestuurders van laboratoria hebben zich bereid verklaard volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele andere zullen dit vermoedelijk doen, wanneer de Commissie daarom ten behoeve van een werklozen chemicus zou verzoeken. *Zoo noodig kan de Commissie in de door volontairs gemaakte onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in levensonderhoud geven.*

In totaal waren in Sept. onder de auspiciën der Commissie werkzaam 6 personen, waarvan 2 in universiteits- of hogeschoollaboratoria en 4 in praktijk- of fabriekslaboratoria.

A. Microbiologisch Laboratorium der Landbouwhoogeschool te Wageningen; directeur Prof. Dr. Jan Smit; Onderwerp: in overleg te kiezen. Aanmelding bij Prof. Dr. Jan Smit en bij de Commissie T. & C.

B. Anorg.-chem. lab der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden. Directeur: Prof. Dr. A. E. van Arkel. Onderwerp: algemeene problemen der ionentheorie, speciaal niet-waterige oplossingen. Afdeling Dr. W. P. Jorissen; onderwerpen: explosieve reacties, autoxydatie, geïnduceerde (gekoppelde) oxydatie, biochemische katalyse. Schriftelijke aanmelding bij Prof. van Arkel, resp. Dr. Jorissen en bij de Commissie T. & C.

D. Koloniaal Etablissement. Westerdoksdijk 2, Amsterdam-C. Onderzoek op het gebied van vezelstoffen en vezelproducten. Aanmelding bij Ir. H. A. J. Hietink en bij de Commissie T. en C.

E. Histologisch lab. der Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, Sarphatistraat 108, Directeur: Prof. Dr. G. C. Heringa. Onderwerp: gedrag van kleurstoffen aan weefseloppervlakken en grensvlakken. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Heringa en bij de Commissie T. & C.

K. Militaire Bedrijven (o. a. Wasscherij) te Woerden. Directeur Centrale Militaire Bedrijven, Amsterdam. Onderwerp: leertijd in het bedrijf en medewerken aan proefnemingen. Schriftelijke aanmelding bij den Kapitein J. T. Smeets, Sarphatistraat 110, Amsterdam en bij de Commissie T & C.

Q. Scheikundig laboratorium der Vrije Universiteit, de Lairessestraat 174, Amsterdam. Leider: Prof. Dr. Ir. J. Coops. 1e onderwerp: organisch-preparatief werk, 2e onderwerp: anorganisch-chemisch onderzoek. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Coops en bij de Commissie T. & C.

Aan leiders van laboratoria, die plaatsen voor practicanen beschikbaar hebben, wordt verzocht dit aan de Commissie te melden onder inzending van een bericht ter opneming in deze rubriek.

Zie voor de andere instellingen blz. 782.

541.8(08)  
SYMPOSIUM „OPLOSSINGEN EN OPLOS-  
BAARHEID”, GEHOUDEN TE LEIDEN  
OP 21 en 22 OCTOBER 1938.

III.

Op 21 October sprak in den namiddag nog Drs. P. C. van Keekem (Leiden), over „De zuur-base-theorie van Brönsted”.

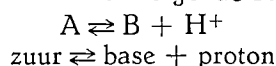
1. Omstreeks 1885 ontwikkelde Arrhenius de theorie, dat zuren, basen en zouten, opgelost in water, meer of minder in ionen gedissocieerd zouden zijn. Men kwam er nu toe om een zuur te definiëren als een stof, die in waterige oplossing waterstofionen levert, een base daarentegen hydroxylionen. De zure eigenschappen weet men aan het  $H^+$ -ion en de basische aan het  $OH^-$ -ion. Ook tegenwoordig is deze opvatting nog zeer verbreid.

Het is Brönsted geweest, die duidelijk liet zien, dat de definitie in den klassieken vorm niet geheel af was, maar dringend uitbreiding of verbetering behoeft. Hij stelde zich de vraag: Waarop zou het toch eigenlijk berusten, dat deze twee molecuulsoorten, de  $H^+$ -ionen en de  $OH^-$ -ionen zulk een zeer bijzondere plaats innemen?

Beschouwen we eerst het  $OH^-$ -ion. De atoomtheorie leert ons, dat dit in het geheel geen uitzonderlijke plaats inneemt. Het ion  $SH^-$  en het ion  $NH_2^-$  gelijken in bouw precies op het  $OH^-$ -ion, moeten dus ook soortgelijke eigenschappen vertoonen. Bovendien, oplossingen van ammoniak in aether of van piperidine in benzol, gedragen zich geheel als waterige oplossingen dezer stoffen, beïnvloeden indicatoren en kunnen met zuren getitreerd worden, ofschoon ze natuurlijk geen  $OH^-$ -ionen bevatten. Een oplossing van natriummethylaat in methylalcohol vertoont de basische eigenschappen, ofschoon er geen  $OH^-$ -ionen aanwezig zijn.

Onderwerpen we nu de zuren aan een nadere beschouwing. De klassieke dissociatietheorie schreef de zure eigenschappen toe aan het waterstofion. De atoomtheorie leert, dat het eigenlijke  $H^+$ -ion bestaat uit de positieve kern van het waterstofatoom, het proton. Dit proton kan echter niet vrij bestaan in waterige oplossing. Onmiddellijk vindt hydratatie plaats tot  $H_3O^+$  onder vrijkoming van een groote hydratatie-warmte. Dit  $H_3O^+$ -molecuul treedt dan als waterstofion op. Lost men een zuur op in methylalcohol, dan zijn het de  $CH_3OH_2^+$ -moleculen, die als waterstofionen fungeren. In andere oplosmiddelen vinden we soortgelijke verschijnselen. Er zijn dus om zoo te zeggen net zooveel verschillende waterstofionen, als er oplosmiddelen met het proton kunnen reageren. We moeten derhalve ook hier weer afstand doen van een universeelen drager van de zure eigenschappen.

Brönsted geeft nu een veel algemeenere en scherpere definitie van de begrippen zuur en base en wel aan de hand van het volgende schema:



Volgens dit schema zijn de zuren stoffen, welker moleculen een proton af kunnen staan en de basen

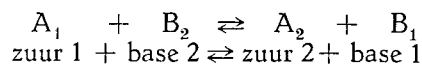
stoffen, die een proton op kunnen nemen. Op dat oogenblik, waarop het zuur A een proton verliest, wordt het tot „correspondeerende base” B. Als de base B een proton opneemt, wordt ze tot „correspondeerend zuur” A. Dit schema biedt ons de volgende voordeelen:

1. De karakteristieke eigenschappen van zuur en base worden aan het zuur- en base-molecuul zelf toegeschreven, onafhankelijk van het oplosmiddel, zooals met de waarneming in overeenstemming is.

2. Het zuur- en base-begrip zijn logischer met elkaar verbonden dan in de klassieke theorie.

3. Dat de verbinding met behulp van protonen geschiedt, is de grond voor de bijzondere plaats der zuren en basen onder de andere stoffen.

Dit bovenstaande schema  $A \rightleftharpoons B + H^+$  stelt geen stoichiometrisch verlopende reactie voor. Een verbinding dissocieert slechts dan in ionen, wanneer de daarvoor benodigde energie geleverd wordt door andere effecten. Wil het zuurmolecuul  $A_1$  een proton af kunnen staan, dan is daarvoor noodig een molecuul, dat het proton op kan nemen, dus een base ( $B_2$ ), terwijl als een basemolecuul ( $B_1$ ) een proton wil opnemen, een zuurmolecuul ( $A_2$ ) aanwezig moet zijn, om het te leveren. In de praktijk zal dus steeds de inwerking van een zuur op een base den volgenden vorm aannemen:



De reactie tusschen een zuur en een base bestaat louter uit de beweging van een proton van het eene molecuul naar het andere.

Uit het schema  $A \rightleftharpoons B + H^+$  volgt, dat correspondeerend zuur en base niet beide ongeladen zijn. Ten minste één van hen is een ion. Schrijven we het schema op voor azijnzuur, dan zien we, dat het acetaat-ion volgens deze theorie een base is en uit  $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$  volgt, dat  $NH_4^+$  als zuur moet fungeren. Principieel heeft de elektrische natuur van het zuur of base-molecuul geen beteekenis. Echter zal de lading wel invloed hebben op de sterkte van zuren en basen. Hierop kom ik straks nog even terug.

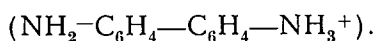
2. *Hydrolyse.* Als een zout als  $NH_4Cl$  in waterige oplossing zuur reageert, dan is dat volgens de gewone opvatting aan hydrolytische omzetting te wijten:  $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$ . Dit is volgens Brönsted onnoodig gecompliceerd.  $NH_4Cl$  reageert zuur, omdat het  $NH_4^+$ -ion een zuur is.

Natriumacetaat reageert alcalisch. Dit verklaart men door de volgende hydrolytische reactie:  $Ac^- + H_2O \rightleftharpoons AcH + OH^-$ . Brönsted zegt: Natriumacetaat reageert basisch, omdat het acetaat-ion een base is. Nu is het wel waar, dat zeer zeker de  $OH^-$ -ionen-concentratie vergroot is, omdat de base  $Ac^-$  waterstofionen addeert, maar dit is voor het verschijnsel zonder beteekenis. Ook zonder deelneming van het  $OH^-$ -ion zouden we de kleur van het I-ion van de toegevoegde indicator HI zien. We behoeven dus geen  $OH^-$ -ionen aan te nemen, om de basische reactie te verklaren.

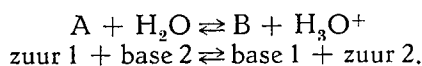
De klassieke theorie durfde niet louter op grond van de aanwezigheid van zuur- en base-moleculen het zuur of basisch karakter der oplossing verklaren.

3. *Ampholyten.* In het nieuwe systeem zijn dit stoffen, die protonen afsplitsen maar ook addeeren

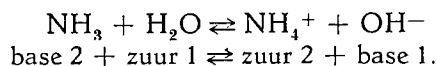
kunnen, bv.: het zure oxalaat-ion ( $\text{COOH}-\text{COO}^-$ ) en het positieve benzidine-ion



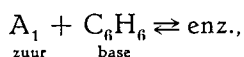
4. De dissociatie van een zuur in waterige oplossing is een beetje ingewikkelder dan het schema  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$  aangeeft, immers er moet een basemolecuul bijkomen, om dat mogelijk te maken. In water verloopt de dissociatie daarom als volgt:



Voor de dissociatie van een base is een zuurmolecuul noodig. In water bijv.

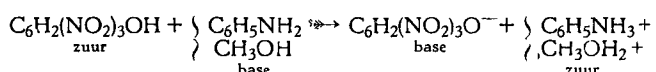


We hebben dus water opgevat als zuur en als base. Inderdaad moeten we water een amphothere stof noemen. Lost men echter een zuur op in benzol, dan krijgt men geen dissociatie. Benzol is indifferent. We kunnen dus geen reactie opschrijven:

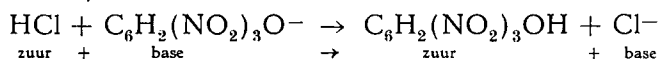


want benzol is geen base.

Lossen we bv. eens pikrinezuur op in benzol. Zijn beide stoffen zuiver, dan ontstaat een kleurloze oplossing. Voegt men echter een base toe, bv. aniline of methylalcohol, dan wordt onder geelkleuring het pikraat-ion gevormd:



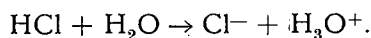
Voegt men HCl toe of  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , dan wordt de oplossing weer kleurloos, nl.



Bij voldoende hoeveelheid HCl verloopt deze reactie weer geheel naar rechts. Waterstof- en hydroxylionen behoeven we hierbij niet aan te nemen.

Voor een indicatorevenwicht in benzol zijn deze ook niet nodig. Dit zal zich toch wel instellen volgens:  $\text{A} + \text{I}_B \rightleftharpoons \text{B} + \text{I}_A$ , waarin  $\text{I}_A$  en  $\text{I}_B$  resp. den zuren en den basischen vorm voorstellen van den indicator. A zal immers de neiging hebben om een proton af te staan aan  $\text{I}_B$ , B zal gaarne een proton aan  $\text{I}_A$  onttrekken. We krijgen dus evenwicht bij bepaalde concentraties van elk der reagerende stoffen.

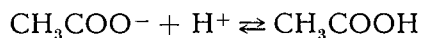
5. De zuren en basen van extreme sterkte. Als sterke zuren duiden we die aan, die geheel of practisch geheel in ionen zijn gesplitst, bv.:



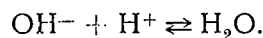
Volgens deze definitie bestaat een sterk zuur eigenlijk niet, want het is volkomen in het reciproke systeem overgegaan. Het anion van het zuur, dus hier het chloorion, is de corresponderende base. Het sterk zuur zijn komt overeen met de heel zwakke basische natuur van het chloorion.

Als sterke basen noemen we gewoonlijk direct KOH, NaOH enz. Het is duidelijk, dat een verbinding zoals kaliumhydroxyde van hetzelfde type is als natriumacetaat. In geen van deze verbindingen

heeft het kation beteekenis voor de basische eigenschappen. Deze komen voor het acetaat-ion tot uitdrukking in het schema:



en voor het  $\text{OH}^-$ -ion in:



De werkelijke base in de alkalihydroxyden is dus het  $\text{OH}^-$ -ion. Als we de alkalihydroxyden toch als sterke base aanduiden, is dit *niet* wegens de complete splitsing van deze verbindingen in metaalion en  $\text{OH}^-$ -ion, zooals in het analoge geval van een sterk zuur de complete dissociatie in  $\text{H}^+$ -ionen en anionen beslissend was. De totale dissociatie van KOH is volkomen analoog aan de dissociatie van KCl en andere zouten, en speelt voor het basische karakter geen rol. Het hydroxylion is echter een zeer sterke base, omdat het waterstofion in zeer sterke mate addeert. Brengt men evenveel  $\text{CH}_3\text{COONa}$  in water als NaOH in een andere gelijke hoeveelheid water, dan krijgt men evenveel acetaationen als hydroxylionen. Toch is de eene oplossing zwak alcalisch en de andere sterk alcalisch, niettegenstaande beide zouten totaal gesplitst zijn. De volkomen dissociatie is dus geen maat voor de sterkte van de base, maar het verschil zit in de grootere of kleinere affiniteit van het acetaation en het hydroxylion tot het proton.

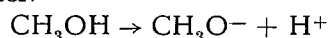
De *electrisch neutrale basen* zijn alle zwak, b.v. naar toenemende sterkte gerangschikt: aniline, pyridine, ammoniak, dimethylamine, enz. In geen van deze gevallen komen wij tot een sterkte, die vergelijkbaar is met die van de *anionbasen*, zooals het  $\text{OH}^-$ -ion er een is. De electrische aantrekking tusschen het anion en het proton is in dit opzicht doorslaggevend. Toenemende positieve lading zal altijd onder anders gelijke omstandigheden de sterkte van de zuren vergrooten en van de basen verminderen.

6. De dissociatie van het oplosmiddel. Walden begint zijn boek over de „Elektrochemie nicht-wässriger Lösungen“ met twee interessante citaten, n.l. van Armstrong en Faraday. Armstrong uitte zich in 1895 als volgt: „Het water staat geheel op zichzelf onder de oplosmiddelen, daar het oplossingen vormt, die zich aan electrolyse kunnen onderwerpen.“ Dit is zeer langen tijd de meest algemeene opvatting geweest. De vroegere onderzoekers bezigden haast allen water als oplosmiddel. Dit is veel aanwezig, gemakkelijk om mede te werken, voor de techniek van groot belang; redenen, waarom men zich haast uitsluitend toelagde op de chemie der waterige oplossingen. De andere oplosmiddelen kwamen in het gedrang en men onthield, bij gebrek aan kennis, aan deze „indifferente“ stoffen eigenschappen, die hun wel degelijk toekwamen.

Het citaat, ontleend aan Faraday (1834) leert ons een geheel andere opvatting kennen: „Het water is . . . slechts één oplosmiddel onder een zeer talrijke klasse van substanties, en in geen deele het alleenvoorkomende en het essentieelste.“ Het is interessant om te constateeren, hoe Faraday gelijk heeft gekregen. Men leze daarvoor het geciteerde boek van Walden. Talrijke oplosmiddelen staan ons ter beschikking, die zich aan electrolyse kunnen onderwerpen, waaronder ook zulke, die een nog grootere dissociatie kunnen bewerken dan water.

Een van de ergste fouten, waartoe de oude waterchemie leidde, is die van de neutraliteit van water. Brönsted wijst op de volgende uitlating van Michaëlis in diens bekende werk „Die Wasserstoffionenkonzentration“: „De zuur- en basenatuur van het water zijn beide zeer zwak en heffen elkaar juist op; wat betreft zijn zuur-base-natuur is water volledig amfoteer, wat betreft zijn reactie geheel neutraal.”

Beschouwen we nu eens methylalcohol. Deze verbinding dissocieert in zuiveren toestand op analoge wijze als water:

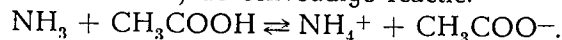


en levert daarbij het  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -ion, dat een geheel overeenkomstig karakter heeft als het  $\text{OH}^-$ -ion. Kwam de methylalcohol nu eens meer voor op de wereld dan water, zoodat dan eerstgenoemde stof de voorkeur gehad zou hebben een „aparte chemie” te mogen leveren, dan zou men met evenveel recht als bij water, wegens de gelijkheid van de  $\text{H}^+$ - en de  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -ionenconcentratie, de methylalcohol als geheel neutraal kunnen aanzien.

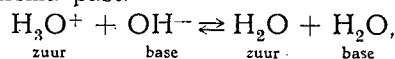
Evenzoo zou ik azijnzuur volledig amfoteer mogen noemen; in het algemeen ieder oplosmiddel dat een proton af kan splitsen. Ieder zal echter direct opmerken, dat azijnzuur in het geheel geen gelijk base-als zuur-karakter heeft. Het is dus niet juist als we azijnzuur volledig amfoteer noemen op grond van de gelijkheid der acetaat- en waterstofionconcentratie. Echter als ik dit bij azijnzuur niet doen mag, mag ik ook niet zeggen, dat water amfoteer is, omdat de  $\text{OH}^-$ -ionen en de  $\text{H}^+$ -ionenconcentraties gelijk zijn. Dat water een neutrale, dus volledig amphotere stof (d.w.z. met even groot basisch als zuur karakter) zou zijn, is dus heelemaal niet bezwezen. Wij hebben veel meer reden om aan te nemen, dat het zuur- en base-karakter verschilt.

7. Men zei vroeger altijd  $\text{zuur} + \text{base} \rightarrow \text{zout} + \text{water}$  en hier zien wij steeds  $\text{zuur} + \text{base} \rightarrow \text{ander zuur} + \text{andere base}$ . Het begrip zout kende men dus een bijzondere rol toe bij de zuur-basereactie. Men zei: een stof is een zuur, als ze met een base een zout vormt. Laten wij eens onderzoeken in hoeverre dit waar is.

Beschouwen wij de eenvoudige reactie:



Wij zien, dat hier geen water gevormd wordt. Bovendien, „zout” wordt slechts gevormd, als we de reactie van links naar rechts lezen. Nemen wij echter aan, dat zuren en basen ook geladen kunnen zijn, dan geldt  $\text{zuur} + \text{base} \rightarrow \text{zout} + \text{water}$  niet algemeen meer. Brönsted erkent echter gaarne, dat dit laatste schema afkomstig is van beschouwingen over sterke basen en zuren in waterige oplossingen. B.v. bij de reactie van  $\text{HCl}$  ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) en  $\text{NaOH}$  ( $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ) ontstaat  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Echter wij kunnen dit maar slecht een zoutvorming noemen. Er is water gevormd, wat heel goed in het nieuwe schema past:



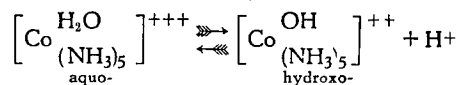
maar de zogenaamde zoutvorming bestaat louter uit een mechanische menging van  $\text{Na}^+$ - en  $\text{Cl}^-$ -ionen, die beide reeds als zoodanig aanwezig waren.

Trouwens wij kunnen ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) en ( $\text{Na}^+$

$+ \text{OH}^-$ ) evengoed zouten noemen. Tenslotte heeft dan eerder een zoutvernietiging inplaats van een zoutvorming plaats gehad. Het schema  $\text{zuur} + \text{base} \rightarrow \text{zout} + \text{water}$ , is derhalve slechts een gebrekkige uitdrukking van de reactie van een zuur met een base. Het reactieproduct is af en toe een zout te noemen, maar wij kunnen daarentegen het schema  $\text{zuur} + \text{base} \rightarrow \text{ander zuur} + \text{andere base}$  algemeene geldigheid toekennen.

Een zout is dus niet te definiëren als het reactieproduct van een zuur en een base. Zeer algemeen kunnen wij zeggen, dat een zout ontstaat uit twee elektrisch neutrale moleculen bij overgang van een elektrisch deeltje van willekeurigen aard van het eene molecuul naar het andere, b.v. bij  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow [\text{NH}_4^+\text{Cl}^-]$ , is het elektrisch deeltje een proton, bij  $\text{Na}_{\text{at.}} + \text{Cl}_{\text{at.}} \rightarrow [\text{Na}^+\text{Cl}^-]$ , is het een electron, terwijl bij  $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{J} \rightarrow [\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{J}^-]$  een methylien wordt overgevoerd.

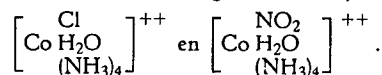
8. De invloed van de lading van het zuurmolecuul op de sterkte van het zuur. Beschouwen wij eens het aquo-pentamine-cobalti-ion. Dit is een zuur volgens:



Hiervan is de dissociatieconstante bekend, n.l.  $\pm 10^{-6}$  (gemeten in 0.01 n opl.). Vervangen wij een  $\text{NH}_3$  door  $\text{H}_2\text{O}$ , dan ontstaat het diaquo-tetramine-cobalti-ion. Hiervan is de dissociatieconstante driemaal zoo groot. Het triaquo en tetraquo hebben nog hogere constanten.

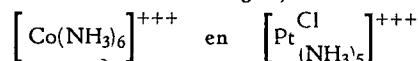
Een gedeelte van deze vermeerdering is echter een statistisch effect. B.v. het hexaquo-ion zal zesmaal zoo sterk zijn als het monoquo-ion. Statistisch gecorrigeerd hebben al deze zuren ongeveer dezelfde sterkte.

Als wij echter in het monoquo-ion één  $\text{NH}_3$  vervangen door  $\text{Cl}^-$  of  $\text{NO}_2^-$ , dan ontstaan veel zwakkere zuren dan de vorige. Deze zijn



Beide zijn dubbel positief geladen, terwijl al de vorige driedubbel positief waren. Wij moeten dus aannemen, dat het verschil in sterkte veroorzaakt is door het verschil in lading. De  $\text{H}^+$ -ionen worden bij de laatste twee zuren minder sterk afgestooten door de ontstane enkel positief geladen basen, dan bij de vorige gevallen. Heel algemeen zal onder dezelfde omstandigheden een molecuul een zuurder karakter bezitten hoe positiever zijn lading is, en een meer basisch karakter naarmate de lading negatiever is. Voor verdere voorbeelden verwijs ik naar de oorspronkelijke literatuur<sup>1)</sup>.

9. Invloed van de lading van het centraal-atoom. Om dit effect te toonen vergelijkt Brönsted:



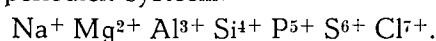
Terwijl dezelfde totale lading optreedt, is het centraal-ion anders geladen. Het eerste ion is neutraal, het tweede is een zuur, want voegt men  $\text{NaOH}$  bij een oplossing van het chloride, dan slaat een amido-chloride neer.

<sup>1)</sup> J. N. Brönsted, J. Phys. Chem. 30, 777 (1926).

Het standpunt, dat de lading van het centraal-atoom een oorsprong van aciditeit is, volgt heel gemakkelijk uit de theorie van de electrostatische binding. Vergelijken wij b.v. HCl, H<sub>2</sub>O en NH<sub>3</sub>. De relatief zwakke attractie tusschen Cl<sup>-</sup> en H<sup>+</sup> veroorzaakt, dat gemakkelijk een H<sup>+</sup> ontsnapt. Dus HCl is een sterk zuur. Het is duidelijk, dat de aciditeit afneemt over O= naar N≡. Het proton wordt n.l. door een dubbel en driedubbel negatief ion aangetrokken.

Evenzoo zal de positieve lading van een centraal-ion, waaraan een H<sub>2</sub>O-molecuul of OH<sup>-</sup>-groep e.d. gebonden is, niet alleen het negatieve atoom van deze groep aantrekken, maar het positieve proton trachten te verwijderen. HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en andere zuren met hooge centraal-ion lading zijn sterke zuren.

Gaan wij nu nog eens na de horizontale kolom van het periodiek systeem:



Wij stellen ons voor, dat wij het beschouwde ion in water brengen, dat het zich dan vereenigt met watermoleculen en daaropvolgend protonen verliest, waarvan het aantal afhangt van de positieve lading van het centraal-ion. Wij kunnen zoo de volgende kwalitatieve beschouwingen maken:

Het Cl<sup>7+</sup> vormt een hydraat, laten wij maar aannemen [Cl<sup>7+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] en dit complex verliest nu 8 protonen. De afstootende krachten van dat positieve centraal-ion zijn zoo groot, dat zelfs de laatste van de 8 H<sup>+</sup>'s nadat het molecuul HClO<sub>4</sub> gevormd is, het molecuul geheel verlaat. Het ion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> is daarom de eenige vorm in welke het Cl<sup>7+</sup>-ion kan bestaan in waterige oplossing.

Een S<sup>6+</sup>-ion gedraagt zich evenzoo. Het heeft ook een groote neiging om 8 protonen te verliezen, alzo vormend SO<sub>4</sub><sup>=</sup>. De kleinere lading van het S<sup>6+</sup>-ion in vergelijking met Cl<sup>7+</sup> veroorzaakt echter, dat ook HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> en mogelijk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestaan kunnen in waterige oplossingen.

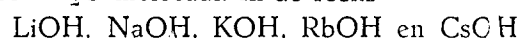
Een P<sup>5+</sup>-ion heeft een nog kleinere capaciteit, om protonen los te maken. Acht gaan er slechts af met behulp van een sterke base. Zonder dat vinden wij HPO<sub>4</sub><sup>=</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-moleculen.

Bij het Si<sup>4+</sup>-ion vinden wij als stabielste vorm onder gewone omstandigheden H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, neutraal. Alleen als wij veel alcali toevoegen, worden meer protonen afgesplitst.

Nu komen wij aan Al<sup>3+</sup>. Dit ion geeft in zuiver water ten hoogste één proton af. Men heeft n.l. gevonden, dat het dan voorkomt als [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>OH]<sup>2+</sup>. Aluminium is dus het eerste element, dat als kation kan optreden. Voegen we loog toe, dan kunnen echter meer protonen worden afgesplitst, tot het AlO<sub>3</sub><sup>3-</sup> toe.

Het Mg<sup>2+</sup>, opgelost in water, heeft geen neiging om protonen af te splitsen. Ongetwijfeld bezit echter het gehydrateerde Mg<sup>2+</sup>-ion een zwak zuur karakter, immers MgCl<sub>2</sub> reageert zwak zuur.

Tenslotte schijnt het Na<sup>+</sup>-ion in waterige oplossing geheel neutraal te zijn. D.w.z. het aantal protonen, dat het afstaat, is nul. Men zou echter zelfs in dit geval van een enkele positieve lading toch een vermeerdering van de aciditeit van het watermolecuul moeten verwachten bij de combinatie van Na<sup>+</sup> met een H<sub>2</sub>O-molecuul. In de reeks



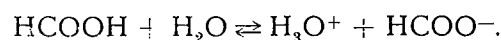
zal dan ook LiOH het zwakste hydroxyde zijn, n.l. het Li-ion is het kleinste en zal de sterkste afstootende kracht uitoefenen op de waterprotonen.

Deze beschouwingen zijn van kwalitatieven aard. Van Arkel en De Boer<sup>2)</sup> hebben het probleem op één andere wijze uiteengezet. Zij gaan uit van het oxyde van het te beschouwen element en stellen een *energievergelijking* op: a. voor de reactie, waarbij het oxyde + water → een zuur-anion + H<sup>+</sup>-ionen geeft en b. voor de reactie, waarbij H<sub>2</sub>O aan het oxyde aangelegd wordt, waarbij dan later dissociatie in kation en OH<sup>-</sup>-ionen kan optreden. Waren alle partieele effecten hierbij bekend, dan was men in staat op meer quantitative wijze het zuur- dan wel basekarakter van een verbinding na te gaan.

10. *Het oplossen van metalen door zuren.* Omdat H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> een zuur is, juist als alle andere zuren, kunnen wij niet alleen aan het H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-ion de oplossende werking toeschrijven der metalen in zuren. Kilpatrick<sup>3)</sup> heeft hier proeven over genomen. Hij heeft magnesium opgelost in verschillende zure oplossingen.

Hij nam b.v. 0.01 n oplossing van HCl in water. (Dit is een sterk zuur, d.w.z. het is geheel overgegaan in het H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-zuur). Hij bracht hierin een stukje magnesium van bepaald oppervlak, vorm en grootte en mat de snelheid van de waterstofontwikkeling. Deze bleek 0.5 cm<sup>3</sup> per minuut te zijn.

Hij maakte toen een oplossing van mierenzuur en formiaat in water. Mierenzuur is als volgt gedissocieerd:



Voegen we formiaat toe, dan verplaatst het evenwicht zich naar links. We kunnen dus oplossingen maken met bepaalde H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-concentratie. Kilpatrick nam 1.7 mol. mierenzuur en 0.1 mol. formiaat. Hiervan is de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-concentratie 0.005 molair. Als nu de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-ionen alleen reageerden met magnesium, dan zouden we 0.25 cm<sup>3</sup> waterstofgas per minuut verwachten. Echter het bleek, dat de orde van grootte ± 100 cm<sup>3</sup> per minuut was. Dit komt overeen met de groote mierenzuur-concentratie. Een paar experimenten bij lagere mierenzuurconcentraties toonden aan, dat de snelheid onafhankelijk was van de formiaat-concentratie en practisch evenredig aan de mierenzuur-concentratie. Dezelfde evenredigheid werd gevonden bij andere zwakke zuren. Het H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-ion heeft hier dus geen specifieke werking.

Na deze proeven van Kilpatrick heeft Brönsted<sup>4)</sup> het oplossen van natrium uit zeer verdunde amalgamen bestudeerd. Hij deed dit, omdat nu reproduceerbaar is te werken. Stukjes magnesium zijn altijd verschillend, kunnen aan de oppervlakte lokale elementjes vormen, enz. Zijn resultaten zijn: 1e. In een aantal experimenten met waterige fosphaat-, glycol- en phenol-buffers van constante waterstofionenconcentratie, toonde de snelheid van oplossing een lineaire vermeerdering met vermeerderende bufferconcentratie. 2e. De snelheid in op-

<sup>2)</sup> A. E. van Arkel en J. H. de Boer, La valence et l'électrostatique, Librairie Alcan, 1936.

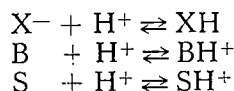
<sup>3)</sup> M. Kilpatrick en J. H. Rushton, J. Phys. Chem. 34, 2180 (1930).

<sup>4)</sup> J. N. Brönsted en N. L. Ross Kane, J. Am. Chem. Soc. 53, 3624 (1931).

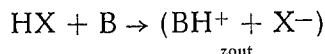
lossingen van phenol in droge benzol is evenredig aan de phenolconcentratie.

11. Conant en Hall<sup>5)</sup> merkten op, dat vele stoffen, die basische eigenschappen vertoonen, in water toch geen zouten vormen met zuren. Het water hydrolyseert deze zouten volkomen, b.v. zouten van verschillende amidene. In ijszijnoplossingen werden echter wel zouten gevormd, hetgeen zij als volgt aantoonde. Van een verdunde oplossing van zwavelzuur in ijszijn werd het potentiaalverschil bepaald ten opzichte van een waterstofelectrode (b.v. de chinhydrone- of chlooranil-electrode; vooral deze laatste bleek zeer geschikt). Druppelde men nu een van die basische stoffen bij, zooals pyridine, ureum of natriumacetaat, dan werd die potentiaal minder en het verloop kon door mooie titratiecurven voorgesteld worden. Het was zelfs mogelijk zulke basen als acetamide, benzamide en acetanilide te tireeren, hetgeen in water niet kan.

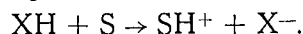
Conant en Hall kunnen nu met behulp van de opvattingen van Brönsted<sup>6)</sup> deze zoutvorming verklaren. Ze geven de volgende beschouwingen: Azijnzuur heeft minder neiging om een proton op te nemen dan water. Het ion  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$  geeft liever zijn proton af dan  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Stel nu, men heeft naast elkaar de base B, het zuur XH (dus ook het anion  $\text{X}^-$ ) en het oplosmiddelmolecuul S, dan zijn de volgende schema's mogelijk:



Klaarblijkelijk zal alleen zoutformatie plaats hebben als het zuur, dat we toevoegen, zijn proton aan B wil afstaan:

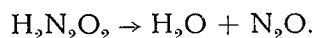


Maar ook dit kan slechts gebeuren, als het oplosmiddelmolecuul S minder neiging heeft om het proton op te nemen dan de base B. Als S meer neiging heeft, zal geschieden:

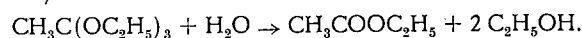


Heel zwakke basen hebben minder affiniteit tot het proton dan b.v. water. Een heel zwakke base zal alleen stabiele zouten geven in een oplosmiddel dat nog minder neiging heeft dan die base tot een proton.

12. De katalyse door  $\text{H}^+$ - en  $\text{OH}^-$ -ionen. Het is een heel algemeen bekend verschijnsel, dat  $\text{H}^+$ - en ook  $\text{OH}^-$ -ionen chemische reacties versnellen. Omdat  $\text{H}_3\text{O}^+$ - en  $\text{OH}^-$ -ionen echter heelemaal geen bijzondere stoffen zijn, moeten alle andere zuren en basen dit ook doen. De katalysatoren, die bepaalde chemische reacties versnellen, zouden dus stoffen zijn, die protonen kunnen afgeven of opnemen. Natuurlijk behoeven alle zuren en basen niet even sterk werkzaam te zijn. Wij kunnen vermoeden, dat dit wel zal afhangen van het feit, of het proton gemakkelijk of minder gemakkelijk afgestaan of opgenomen zal worden. Brönsted heeft nu onderzocht: 1e. De splitsing van nitramide (gekatalyseerd door basen)



2e. De volgende hydrolyse (gekatalyseerd door zuren):



3e. De mutarotatie van glucose:  $\alpha$  gl.  $\rightarrow$   $\beta$  gl., gekatalyseerd door zuren en basen.

Opgemerkt werd bij 1e. dat zoowel aniline, toluidine, enz. en ook acetaat-ionen en tartraat-ionen, alsmede  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{++}$  en  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{++}$  alle katalytisch werkten. Dus niet alleen neutrale, maar ook positieve en negatieve basen.

Bij 2e. en 3e. werden soortgelijke proeven verricht. Wat verwacht werd op grond van de theorie werd bevestigd.

Volledigheidshalve wil ik vermelden, dat op grond van onderzoekingen in  $\text{SO}_2$  als oplosmiddel Wickert<sup>6)</sup> getracht heeft een nog veel uitgebreider theorie van het begrip zuur-base te geven, die echter, naar mij dunkt, aan vele bezwaren onderhevig is. Deze hier te behandelen zou mij te ver voeren.

Tenslotte geef ik nog een overzicht van Brönsted's voornaamste publicaties op dit gebied:

- J. N. Brönsted, *Rec. trav. chim.* **42**, 718 (1923); *J. Phys. Chem.* **30**, 777 (1926); *Ber.* **61**, 2049; *Chem. Rev.* **5**, 231 (1928); *Z. physik. Chem. A* **169**, 52 (1934).
- J. N. Brönsted, Agnes Delbanco en A. Tovborg—Jensen, *Z. physik. Chem. A* **169**, 361 (1934).  
Nitramide katalyse:
- J. N. Brönsted en K. Pedersen *Z. physik. Chem. A* **108**, 185 (1924).
- J. N. Brönsted en H. C. Duus, *ibid.* **A 117**, 299 (1925).
- J. N. Brönsted en C. V. King, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 193 (1927).
- J. N. Brönsted, A. L. Nicholson en A. Delbanco, *Z. physik. Chem. A* **169**, 379 (1934).  
Mutarotatie:
- J. N. Brönsted en E. A. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2554 (1927).  
Hydrolysen:
- J. N. Brönsted en W. F. K. Wynne—Jones, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 59 (1929).

#### Discussie:

De heer J. C. de W i j s vraagt: Voor de verklaring van het zuurkarakter spreekt U over het positieve ion — voor die van het basische karakter over het negatieve ion. Is dit niet zeer inconsequent? Waarom wordt niet in beide gevallen van of het positieve of het negatieve ion gesproken?

De spreker antwoordt: Bij de bestudeering van de theorie van Brönsted blijkt, dat alle molecuulsoorten (met een resteerende lading of niet), die de eigenschap gemeen hebben, een proton af te kunnen staan, zuren genoemd worden en die, welke de eigenschap gemeen hebben, een proton te kunnen opnemen, basen genoemd worden. Dat ik nu enkele malen gebruik gemaakt heb van de zure eigenschappen van het positieve  $\text{NH}_4^+$ -ion en een andere keer van de basische van het negatieve  $\text{Ac}^-$ -ion, is louter omdat dit voor mijn doel sprekende voorbeelden waren. Vergeet U echter niet, dat ik over het (totaal) ongeladen azijnzuur als zuur gesproken heb. Zoeken we nu nog een negatief ion als zuur? Voor de hand liggen dan dadelijk  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  enz. De dissociatieconstanten van deze zuren zijn zelfs bekend!

Echter is het negatieve  $\text{HSO}_4^-$ -ion een zwakker

<sup>5)</sup> J. B. Conant en N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3047, 3062 (1927).

<sup>6)</sup> K. Wickert, *Z. physik. Chem. A* **178**, 361 (1937).

zuur dan het ongeladen  $H_2SO_4$ -molecuul. Het is duidelijk, dat de totaallading van het deeltje een rol zal spelen voor het meer of minder sterk zuur zijn.

Dr. J. H. de Boer merkt op: U zegt, dat de elektrische aantrekking tusschen anion en proton doorslaggevend is voor de sterkte van de base: anion. Nu is  $F^-$  in water een zwakkere base dan  $NH_3$  en  $Cl^-$  nóg zwakker. Het is zeer belangrijk daarbij op het gehydrateerde karakter te wijzen;  $F^-(H_2O)_n$  is slechts een zwakke base en zoo is ook  $Zn^{++}(H_2O)_n$  een zwak zuur.

Drs. van Keekem antwoordt: Inderdaad is het zeer belangrijk om steeds na te gaan over welk deeltje we het hebben. Zooals U zelf opmerkte na afloop, zal het vrije  $Cl^-$ -ion een sterke base zijn, terwijl het gehydrateerde  $Cl^-$ -ion een zeer zwakke base is.

Prof. A ten merkt op: Men komt dikwijls tot conflicten met het praktische spraakgebruik, b.v. dat HCl geen sterk zuur is, dat een electron een sterke base is; ook dat azijnzuur in ammoniak een sterker zuur is dan in water, terwijl toch in waterige oplossing azijnzuur zwakker wordt door toevoeging van ammoniak.

Ten aanzien van de opmerking, dat men HCl geen sterk zuur zou noemen, merkt drs. van Keekem op, dat, in water gebracht, het HCl zich geheel omzet in  $H_3O^+$ - en  $Cl^-$ -ionen. Er is zijns inziens nu geen bezwaar tegen, om aan het oude spraakgebruik vast te houden en HCl in waterige oplossing een sterk zuur te noemen, als men zich maar rekenschap geeft van het feit, dat de zure eigenschappen niet meer van het molecuul HCl zelf afkomstig zijn, maar van het zuur  $H_3O^+$ , het waterstofion, en dat is ook klassiek volkomen in orde.

Wat het electron betreft: Brönsted zegt, dat het electron een sterke base is. Dit is een logische consequentie van zijn theorie. Het kan zich n.l. binden met een proton (tot een H-atom). Door de theorie van Brönsted zijn een aantal stoffen tot basen gepromoveerd, het zuur-base-begrip is veel algemeener geworden. Waarom het electron uitgesloten van deze uitgebreidere beschouwingwijze? Het voert nooit tot tegenspraak bij toepassing, maar past volkomen in het schema. Wat de azijnzuurkwestie betreft: Prof. van Arkel vraagt, of het wel juist is om te zeggen, dat azijnzuur in water een zwakker zuur is dan in ammoniak. Beter is het, om ieder zuur een bepaalde sterkte toe te schrijven. Het afsplitsen van een proton kost n.l. voor de verschillende zuren een verschillend energiebedrag, afhankelijk van den bouw van het molecuul. In water kan azijnzuur zijn werking minder goed ontplooien dan in ammoniak. Niet de zuursterkte verandert, maar de werking als zuur.

Prof. A ten zegt nog: Het oplossen van Mg gaat zoo snel, dat hier de oplosnelheid bepaald wordt door de diffusiesnelheid van het zuur.

Dit maakt, dat een sterke oplossing van mierenzuur, ook met formiaat erbij, sneller oploosend werkt dan verdund zoutzuur, ook al is de concentratie van de  $H^+$ -ionen even groot.

De heer van Keekem antwoordt: Aan de proeven met Mg mogen we geen te groote waarde toekennen, uit hoofde van de redenen, die ik reeds omschreven heb in de voordracht zelve. Ik ben het met U eens, dat bovendien de diffusiesnelheid van

het mierenzuur de oplosnelheid van het Mg zou kunnen bepalen.

Tegen de proeven van Brönsted zelf met het verdunde Na-amalgaam voert U ditzelfde bezwaar aan. Ik meende mij eerst te herinneren, dat Brönsted's resultaten hierop gecorrigeerd waren, maar moet dit terugnemen. Een andere kwestie is echter, dat Brönsted wel degelijk aandacht aan de diffusie wijdt. Hij zegt: „Evidently the diffusion theory of heterogeneous reactions serves as a possible explanation only for reactions in which the chemical action is rapid compared with the diffusion process. There is no reason, however, to assume that the reaction of dissolved molecules with the molecules of a solid substance should be instantaneous or in any way more rapid than the reactions of dissolved molecules between themselves. The diffusion theory is therefore inapplicable for a general explanation of heterogeneous reactions.”

Echter, hij berekent, dat bij de reactie met uitsluitend  $H_3O^+$ -ionen (zooals in HCl-oplossingen), welke zeer snel met het electron reageeren, de snelheid door de diffusie wordt bepaald.

Brönsted ziet blijkbaar over het hoofd, dat hij nu aanvechtbaar is, want nu kan wellicht de diffusie-theorie ook bij andere van zijn experimenten toegepast worden, n.l.: Het gebruikte zuur diffundeert naar het metaal, geeft waterstofionen en deze lossen het metaal op. De oplosnelheid is verhoogd en wel evenredig aan de zuurhoeveelheid.

Naast de verklaring van Brönsted zelve (de oploswerking is aan ieder zuurmolecuul toe te kennen), is dus in vele gevallen een tweede verklaring mogelijk met de diffusietheorie. We moeten dus kiezen tusschen deze twee met behulp van andere experimenten.

Men zou b.v. kunnen vergelijken gelijk geconcentreerde oplossingen van twee zwakke, even sterke zuren, die verschillende diffusiesnelheid bezitten. De oplosnelheid moet dan volgens Brönsted in beide gevallen gelijk zijn en volgens de diffusietheorie verschillend.

Brönsted's proef met phenol is ook van belang. Phenol, in droge benzeen opgelost, reageert ook met Na-amalgaam, zeker niet door tusschenkomst van waterstofionen. De snelheidsconstante is weer recht evenredig met de concentratie van het phenol.

Ik voel daarom toch meer voor de verklaring van Brönsted.

In dit verband is belangrijk de volgende opmerking van Dr. Ir. Hamburger. Deze acht de theorie van Brönsted een vooruitgang, voor zoover ze verruimt op het inzicht gewerkt heeft en er bijv. toe bijdraagt, om de hegemonie der  $p_{H^+}$ -waardeering tot bescheidener afmetingen terug te brengen. Maar men kan in aansluiting op de meening, waaraan prof. Van Arkel uiting gaf en de eigenaardige moeilijkheden, waarop prof. A ten wees, stellen, dat een energetische beschouwingwijze een brederen en veiligeren grondslag biedt. In dit verband worde aan waarnemingen van Dr. H. J. Prins herinnerd<sup>1)</sup>, waarbij een verrassend gedrag van metalen met al of niet gedissocieerde zuur-moleculen<sup>2)</sup> in tegenwoor-

<sup>1)</sup> H. J. Prins, Versl. Akad. Wetenschappen Amsterdam 29, No. 9 (1921).

<sup>2)</sup> H. J. Prins, Rec. trav. chim. 42, 473, 482, 942 (1923); 44, 876, 1051, 1093 (1925).



digheid van reduceerbare verbindingen als zeer algemeen verschijnsel gevonden is<sup>3)</sup> en waarbij de energie-balans van zoo beslissende beteekenis is, al kan de „coactie” door specifieke werkingen aan het metaal-oppervlak vergemakkelijkt worden.

Ik ben het eens met Dr. Hamburger, dat een energetische beschouwingwijze een stevigen grondslag geeft. Maar laten we niet vergeten, dat de groote verdienste van Brönsted's werk is en blijft, dat het begrip zuur en base beter en algemeener is omlijnd.

Nemen we de nieuwe definities aan en ontnemen we dus de  $H_3O^+$ - en de  $OH^-$ -ionen het monopolie van de zure en basische eigenschappen, dan zijn ongetwijfeld bij de bepaling van de werking van de zuren en basen energetische beschouwingen het veiligst.

Het werk van H. J. Prins vind ik dan ook van groot belang. Het fundament van zijn energetische beschouwingen lijkt sterk op de ideeën van Brönsted. Lees ik bijv. in het Chem. Weekblad<sup>4)</sup> het volgende: „Is de reactie bij de „sterke” zuren er een tusssen metaaloom — als verbinding van metaalion en een of meer electronen — en het waterstofion (hoe kan het anders? v. K.), bij de „zwakke” zuren zal ten deele en bij de niet-ioniseerende waterstofverbindingen uitsluitend een reactie van het metaaloom met de ongedissocieerde waterstofverbinding optreden”, dan is dat volkomen in overeenstemming met Brönsted.

Daarna verkreeg Dr. A. Schaafsma (Amsterdam) het woord voor zijn mededeeling over „De verdeling van zwaveldioxyde over water en benzine”.

De verdeling van  $SO_2$  over water en benzine bij lage concentraties wordt beheerscht door twee evenwichten:

1. Het verdeelingsevenwicht van  $SO_2$ -moleculen over water en benzine. Hiervoor geldt voor kleine  $SO_2$ -concentraties:

$$[SO_2^w] = K [SO_2^b]$$

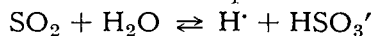
$[SO_2^w]$  = concentratie der  $SO_2$ -moleculen in de waterphase.

$[SO_2^b]$  = concentratie der  $SO_2$ -moleculen in de benzinephase.

Voor kleine concentraties is  $K$  bij groote benadering een constante, welke wij den gereduceerden verdeelingscoëfficiënt noemen.

2. Het dissociatie-evenwicht van zwaveligzuur in water, waarbij bij concentraties van ca. 1 gew.  $\frac{0}{100}$  de verdere dissociatie der  $HSO_3'$ -ionen nog niet in aanmerking komt.

De dissociatie-constante  $K_1$  van het evenwicht



is bij lage concentraties:

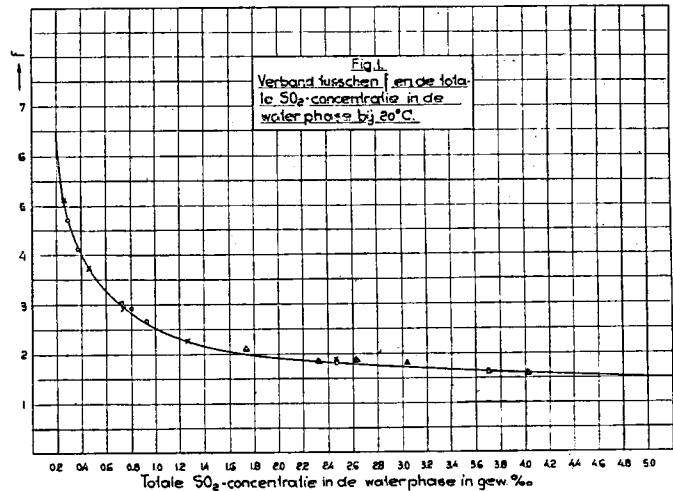
$$K_1 = \frac{[HSO_3']^2}{[SO_2^w]}$$

De verdeelingscoëfficiënt  $K^*$ , welke men meet door een hoeveelheid  $SO_2$  zich over water en benzine te laten verdeelen en de fasen na het bereiken

<sup>3)</sup> Zie ook het overzicht door hem gegeven in Chem. Weekblad 28, 390 (1931).

<sup>4)</sup> Chem. Weekblad 28, 390 (1931).

van het evenwicht te titreeren, geeft het quotient van de totale concentratie van het  $SO_2$  (ionen inbegrepen) in de waterphase en de concentratie van het  $SO_2$  in de benzinephase. Uit bovenstaande kan gemakkelijk worden afgeleid, dat  $K^* = K.f$ , waarbij  $f$  alleen een functie is van de bekende disso-



ciatie-constante  $K_1$  en de totale  $SO_2$ -concentratie  $a$  in de waterphase, dus  $f$  is onafhankelijk van het speciale type benzine.

De factor  $f$  is:

$$f = \frac{2a}{2a + K_1 - (K_1^2 + 4aK_1)^{1/2}}$$

De aldus berekende afhankelijkheid van  $f$  van de concentratie bij 20° C ( $K_1 = 1.45 \times 10^{-2}$ ) is grafisch voorgesteld in fig. 1.

Voor verscheidene benzine-water-systemen werd nu bij verschillende  $SO_2$ -concentraties de verdeelingscoëfficiënt  $K^*$  bij 20° C bepaald en door deeling door de  $f$ -waarde, welke bij de  $SO_2$ -concentratie behoort, de verdeelingscoëfficiënt  $K$  der ongedissocieerde  $SO_2$ -moleculen gevonden. Deze blijkt inderdaad voor een bepaalde benzine een constante te zijn, zooals uit onderstaand voorbeeld blijkt:

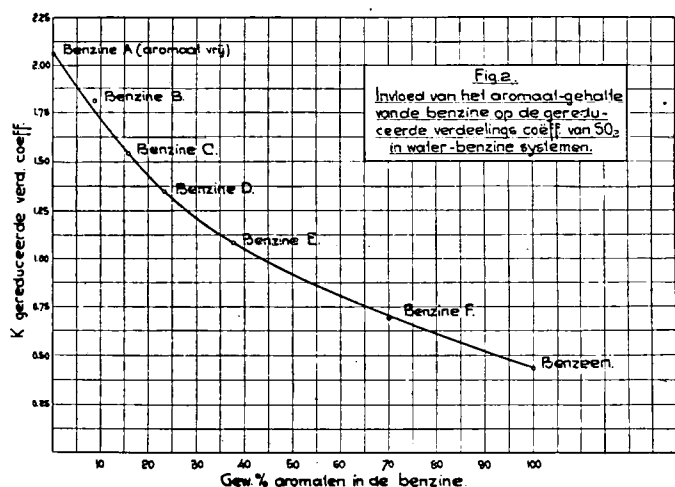
Benzine F:		Temperatuur 20° C.	
Gew. $\frac{0}{100}$ $SO_2$ in waterphase	$K^*$	$f$	$K$
5.71	0.98	1.45	0.68
2.47	1.31	1.83	0.72
1.26	1.61	2.27	0.71
0.746	2.04	2.90	0.70
0.453	2.60	3.75	0.69
0.271	3.58	5.10	0.70
		gemiddeld	0.70

Onderzocht zijn de invloed van den aard der benzine en van de temperatuur op den gereduceerden verdeelingscoëfficiënt.

*Invloed van den aard der benzine.* De invloed van den aard der benzine op den verdeelingscoëfficiënt van  $SO_2$  over water en benzine berust hoofdzakelijk op een verschil in aromaatgehalte.

Onderzocht zijn benzines met aromaatgehalten, variërende van 0% (aromaatvrije 65/95 benzine) tot 100% (benzol). Een grafische voorstelling van

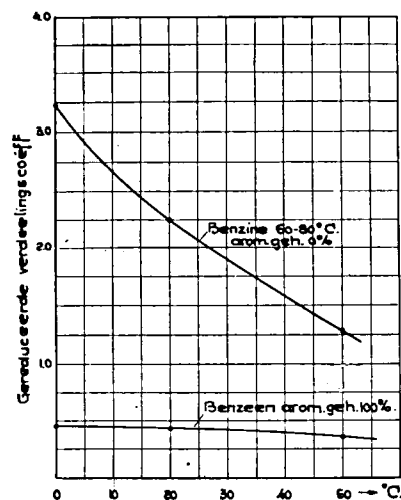
$K$  als functie van aromaatgehalte bij 20° C is gegeven in fig. 2.



Het blijkt, dat in het systeem aromaatzvrije benzine-water het  $\text{SO}_2$  bij voorkeur in het water oplost, bij benzol-water heeft het  $\text{SO}_2$  echter een voorkeur voor de benzol. De vluchtigheid van de koolwaterstoffen speelt een secundaire rol. Te verwachten is, dat, naarmate de koolwaterstoffractie minder vluchtig is, de oplosbaarheid van het  $\text{SO}_2$  minder groot wordt, d.w.z. de verdeelingscoëfficiënt groter. Het is gebleken, dat dit inderdaad het geval is. Fig. 2 geeft dan ook slechts de grootte-orde der verdeelingscoëfficiënten.

*Invloed van de temperatuur.* Voor een aromaatzvrije benzine en voor zuivere benzol werd de invloed van de temperatuur onderzocht door metingen te verrichten bij 0°, 20° en 50° C. Voor deze koolwaterstoffen is de gereduceerde verdeelings-

Fig. 3.  
Temperatuur afhankelijkheid van de gereduceerde verdeelingscoëfficiënt.



coëfficiënt, in afhankelijkheid van de temperatuur, uitgezet in fig. 3.

Het blijkt, dat de gereduceerde verdeelingscoëfficiënt bij de aromaatzvrije benzine sterk terugloopt bij

hoogere temperaturen, bij benzol echter nagenoeg constant blijft.

De verklaring van het sterke verloop van den gereduceerden verdeelingscoëfficiënt bij aromaatzvrije benzine moet gezocht worden in het feit, dat het systeem aromaatzvrije benzine —  $\text{SO}_2$  een groote afwijking van de wet van Raoult vertoont; immers bij hogere  $\text{SO}_2$ -concentraties treedt ontmenging op. Bij hogere temperatuur is deze afwijking geringer, het ontmenggebied heeft de neiging te verdwijnen. De afwijking van de wet van Raoult brengt mede, dat de dampspanning van het  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_2$ -aromaatzvrije benzinemengsels grooter is dan overeenkomt met ideale oplossingen. Bij lage temperatuur zal dus bij het systeem aromaatzvrije benzine-water relatief meer  $\text{SO}_2$  in het water oplossen dan bij hoge temperatuur.

Van dit effect is bij het systeem  $\text{SO}_2$ -benzol-water weinig te merken, daar de afwijkingen van de wet van Raoult bij  $\text{SO}_2$ -benzol veel kleiner zijn.

#### Discussie:

Prof. van Arkel vraagt: Moet het bijzonder gedrag van benzol op rekening worden geschoven van de sterkere polariseerbaarheid of van de aanwezigheid van een bijzondere ladingsverdeling (dus: volgens dubbele banden of volgens een verdeling in den zin van Staverman)?

Dr. de Boer merkt op: Vóór de opvatting, dat benzeen meer werkt als een polariseerbaar molecuul, pleit m.i. de sterke adsorbeerbaarheid van benzeen en alle aromatische stoffen zoowel aan niet-polaire als aan polaire adsorbentia.

Voorts is de sublimatie-energie van benzeen zeer goed berekenbaar uit de van der Waals-London-termen, mits men met de anisotropie der polariseerbaarheid rekening houdt.

Overigens vraag ik mij af, of het groote verschil tusschen hexahydrobenzeen en benzeen niet vreemd is, als we aannemen, dat het hexahydrobenzeen 6 partieele dipolen over zijn oppervlak verdeeld heeft, evenals we dit bij benzeen zelf kunnen aannemen. Immers sluit hexahydrobenzeen zich in zijn gedrag aan bij de aliphatische stoffen.

Hierbij merkt Dr. A. Klinkenberg op: De verschillende beschouwingwijzen, betreffende de voorkeur van  $\text{SO}_2$  voor benzol boven hexaan, komen dus neer op de vraag: wordt het benzol gebonden door zijn hogere polariseerbaarheid (zoals een stuk weekijzer aan een magneet) of door de 6 CH-dipooltjes van ieder ongeveer 0.4 Debye-eenheden (dus a.h.w. als 6 kleine magneetjes).

Hetzelfde probleem doet zich voor, als men gaat vergelijken de oplosbaarheid van benzol in water en die van hexaan in water. Wat polariseerbaarheid betreft, sluit water zich beter aan bij hexaan. Toch lost benzol beter op, hetgeen dus hetzij door Debye-krachten, hetzij door Keesom-krachten moet worden verklaard.

Drs. Staverman vraagt: 1. Is de afwijking van de wet van Raoult te wijten aan een afwijking van de vrije verdeling van het  $\text{SO}_2$  in de oplossingen of aan de mengenergie? 2. Is de mengenergie berekend uit het temperatuurverloop van de oplosbaarheid? Kan men daaruit, samen met de vrije energie, de meng-entropie berekenen en daaruit iets zeggen over de in vraag 1 genoemde vrije verdeling?

Voorts zegt Drs. Staverman, dat het feit, dat het systeem benzol-chloroform een positieve mengwarmte heeft, erop wijst, dat benzol een negatief oppervlak heeft. Ware de polariseerbaarheid de oorzaak, dan zouden ook de aethers en esters met benzol een positieve mengwarmte moeten geven. Het ziet er dus naar uit, dat benzol actief-polariseerend is en niet alleen passief-polariseerbaar.

Dr. Berger zegt: Waarschijnlijk komen de „latente” dipolen van benzeen pas te voorschijn door de werking van het milieu (dipoolstoffen, ionen, adsorbentia).

Hierover merkt Dr. de Boer op: Inderdaad is juist, wat Dr. Berger zegt, dat bij reactie met een andere stof het benzeen zich polair kan gedragen, maar de vraag is nu juist of de primaire actie uitgaat van het benzeenmolecuul of van de toegevoegde moleculen.

Prof. Prins zegt: Sprekers meening dat, verzeleken met paraffinen, de betere mengbaarheid van benzol met polaire stoffen is toe te schrijven aan inductie in het gemakkelijk polariseerbare benzolmolecuul, staat tegenover die van van Arkel, welke in een ring van dipolen in het benzol de reden ziet. Is dit verschil echter wel principieel? Ook in weekijzer zijn elementaire magneetjes verantwoordelijk voor de z.g. aantrekking door inductie.

Dr. Schaafsma antwoordt den verschillende sprekers:

Ongetwijfeld zullen bij de wisselwerking van een benzolmolecuul met polaire naburen zoowel dipool-effecten (Keesom-energie) als polarisatie-effecten (Debye-energie) een rol spelen; de vraag is slechts, welke den grootsten invloed hebben.

Prof. van Arkel en Drs. Staverman meenen, dat benzol als een voornamelijk polair molecuul moet worden opgevat, hetzij als een verzameling dipolen, hetzij als een molecuul met negatief geladen oppervlak. De positieve mengwarmte van benzol in chloroform zou voor deze opvatting pleiten. Daar in de mengwarmte zoowel de wisselwerking tusschen soluut- en solventmoleculen als de wisselwerking tusschen de soluutmoleculen onderling en de solventmoleculen onderling een rol spelen, mag men m.i. aan het feit, dat de mengwarmte positief is, niet teveel waarde toekennen. Vergelijkt men b.v. de mengwarmten van  $C_6H_6$  en  $CCl_4$  met verschillende solvents, dan blijken zij vrijwel parallel te loopen: de mengwarmten van tetrachloorkoolstof zijn 0.3 à 0.7 kg cal/mol hooger dan die van benzol. Hoewel de waarde mij niet bekend is, kan men dus voor tetrachloorkoolstof in chloroform een nog grotere positieve mengwarmte verwachten dan voor benzol in chloroform, terwijl toch, ook volgens van Arkel, tetrachloorkoolstof een voorbeeld is van een polariseerbaar molecuul.

Verder blijkt de mengwarmte van benzol en tetrachloorkoolstof in diverse solvents betrekkelijk weinig uiteen te loopen, de variaties zijn althans veel kleiner dan bij typisch polaire stoffen als aethers, esters en alcoholen in dezelfde oplosmiddelen. Dit moge blijken uit onderstaand tabelletje, samengesteld naar gegevens van Landolt-Börnstein.

Hier blijkt benzol zich dus geheel aan te sluiten bij tetrachloorkoolstof, in tegenstelling met de typisch polaire stoffen.

Mengwarmte in kg cal/mol bij oneindige verdunning.

Solvent Soluut	Chloro- form	Pyri- dine	Zwavel- koolstof	Aziijn- zuur
Benzol . . . . .	+ 0.43	0	- 0.67	- 0.54
Tetrachloorkoolstof . . . . .	—	+ 0.30	- 0.42	- 0.2
Diaethylaether . . . . .	+ 2.1	- 0.20	- 1.00	+ 0.40
Aethylacetaat . . . . .	+ 2.17	- 0.06	- 1.56	+ 0.13
Aethylalcohol . . . . .	- 2.3	+ 0.13	- 1.60	- 0.48

In het magnetische analogon van Prof. Prins beteekent dit, dat benzol meer het karakter heeft van week ijzer dan van een permanente magneet.

De groote induceerbaarheid van den benzolring blijkt bovendien nog uit het feit, dat de enkelvoudig gesubstitueerde benzolring reeds sterk gepolariseerd is. Veert men b.v. in monobroombenzol een tweede broom-atoom in, dan geschiedt de reactie (bij temperaturen lager dan ca. 400° C) hoofdzakelijk op de reactieve ortho- en para-plaatsen. (Voor uitvoeriger beschouwingen hierover zie b.v. de samenvatting in Hückel: „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie”).

547.756 : 541.62(022)

## ISATINE IN DRIEHOEKSTRUCTUUR

door

A. E. KLIJNHOUT.

1. Naar aanleiding van het artikel van Dr. J. van Alphen inzake de indigostructuur<sup>1)</sup> zij bij dezen op het volgende gewezen. Wanneer naast het aloude tautomerie-begrip, betreffende een radicaal-oscillatie in het chemisch molecule, het nieuwe resonantie-principe in den zin eener bindingsoscillatie wordt gebruikt, wordt een soort „isomeren” ingevoerd, waaraan het gevaar van een onvoldoende definitie kleeft. Want de discriminatie, dat een structuur, voorzien van restaffiniteit, deze laatste zoowel katalair als anopolar<sup>2)</sup> kan manifesteren, waarbij een criterium in het optreden van chromatisch effect wordt gevonden, beteekent een zienswijze, die den nadruk legt op het *dynamisch* moment der isomerie: in het resonantie-hybride zijn de structuren variabel, is alleen de beweging (onderlinge overgang) wezenlijk. Dit nu opent de deur voor de mogelijkheid, een overigens minder aannemelijke structuur, die door b.v. slechts een enkel geval gemotiveerd wordt, als „eveneens mogelijke phase” te decreteren<sup>3)</sup>; m.a.w. de chemische aannemelijkheid niet langer als criterium stellende, moet men den bodem der chemische fundamente al spoedig verlaten. Prijzenswaardiger is dan o.i. het streven, enkele zoodanige formules op te stellen, die *chemisch* door de feiten gedekt worden en, indien deze blijken tekort te schieten, te trachten,

<sup>1)</sup> J. van Alphen, Chem. Weekblad 35, 435 (1938).

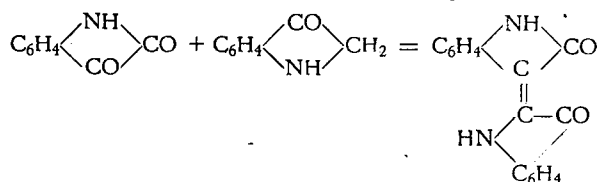
<sup>2)</sup> O.i. zuivere weergave van de begrippen „hetero-” resp. „homöopolar”.

<sup>3)</sup> In zijn theorie der electrochemische oxydatie-reductie illustreerde Wilh. Ostwald op o.i. duidelijke wijze de gevolgen van de onderstelling der bestaansmogelijkheid van elke, ook de „onwaarschijnlijkste”, stof. Men kan dit wel de schaduwzijde van zijn regel van het eerst-optreden der minder stabiele modificatie noemen; cf. Grundriss der allgemeinen Chemie, 7. Auflage, S. 477.

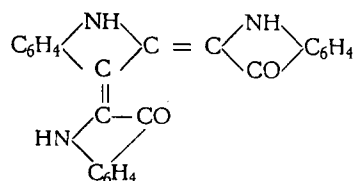
langs den weg der chemische analogieën tot mogelijke remplaçanten te komen. Er zijn eenerzijds chemische modificaties in overmaat voor bepaalde structuren bekend; anderzijds is op het gebied der koolstofverbindingen de twijfel begrijpelijk aan de capaciteit der starre 4-waardigheidsformules om alle nuanceeringen bevredigend toe te lichten. Tusschen deze beide grenzen moet het combinatie-vermogen toch trachten tot klaarheid te komen. Daarbij kan sinds Nef als een redmiddel in de woestijn der onafzienbare C<sup>4</sup>-producten nog het oog gericht worden op de oase der C<sup>2</sup>-, der methyleenstructuren; men behoeft niet zoo spoedig te twijfelen aan de toereikendheid der „streepjesformules”.

Zeker is de overgang tot de polaire structuur, ook op organisch terrein, dikwijls een vooruitgang; zoo ook de accentueering der „anorganische elementen” (b.v. O en N) in de coördinatieve formuleringen van Pfeiffer c.s. Doch in het geval der indigostructuur is o.i. de conclusie van Dr. v. Alphen, dat het resonantie-principe hier een afdoende verklaring kan geven (ook inzake de mogelijke cis-trans-verhouding), te verwerpen en is het veeleer te betreuren, dat een oplossing der structureele moeilijkheden hier in deze richting gezocht wordt.

Want een bezwaar der resonantie-structuren, dat i. c. zwaar moet wegen, is het volgende: deze structuren zijn doorgaans niet *genetisch* gefundeerd, houden alleen rekening met de qualiteiten der stof in „actueelen” vorm. Dit blijkt bij het indigo uit het feit, dat een belangrijke synthese dezer stof gegeven is in de omzetting van *isatine* met chloorphosphor en daaropvolgende reductie<sup>4)</sup>. Immers ook *isatine* vertoont het verschijnsel, dat het per molecule twee C=O-groepen bevat en nochtans een monoxim (*isatoxim*), een monimin (*imesatin*), een monanilid (*isatinanil* of *-anilid*) vormt; zelfs zoude hieraan toegevoegd kunnen worden: slechts een enkelvoudige indigostructuur. Want blijkens de synthese van indigorubin uit *isatine* en indoxyl volgens



kan ook het  $\beta$ -O-atoom van *isatine* in een indigo-aethyleenbrug overgaan; in principe mag dus ook b.v. de structuur



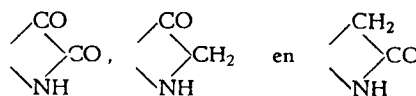
verwacht worden.

Derhalve is het zeer te betwijfelen, of een afdoende verklaring voor de „halfzijdige” indigo-CO-producten gegeven kan worden door de onderstelling, dat de beide indolkernen van het indigomolecuul zich verschillend gedragen. Een even gemakkelijke halveering is althans bij het *isatinemolecuul* niet mogelijk. En het nadeel van de opvatting van Dr. van Alphen zien wij daarmede in het feit, dat het verband

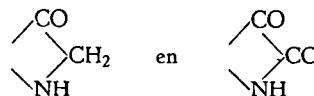
<sup>4)</sup> Eerste indigo-synthese van A. von Baeyer.

tusschen indigo- en *isatine*-molecuul in de hybride-voorstelling verbroken wordt, een verband, dat, gelijk reeds gezegd, ook genetische waarde heeft. Daarom achten wij in dit geval een zoodanige zienswijze gewenscht, welke het genetisch moment *niet* verwaarloost. Met betrekking daartoe moge nu inzake het *isatine* op het volgende worden gewezen.

2. *Isatine* en indoxyl ontstaan uit dezelfde stof, het *o*-nitrophenylpropioolzuur<sup>5)</sup>, doch met verschil inzake milieu: *isatine* in alkalisch, indoxyl(-zuur) door middel van zwavelammonium, dus in reductief milieu<sup>6)</sup>. Hoewel in formule volgens



*isatine* als het combinatieproduct van  $\alpha$ - en  $\beta$ -oxy-indol verschijnt, is het, gezien de afwijkende vormingswijzen, onwaarschijnlijk, dat het karakter van *isatine* zich door een dergelijke optelling „1 CO + 1 CO = 2 CO” laat bepalen, m.a.w. de genesis wijst er reeds op, dat *isatine* geen twee volkomen gelijkwaardige CO-groepen behoeft te bezitten. Immers: de CO van indoxyl en *isatine* moet door oxydatie van C $\equiv$ C (van het propioolzuur) gevormd worden. De oxydatie, welke een intramoleculaire is, zal begrijpelijkerwijze een ander effect hebben in „neutraal” dan in reductief milieu. Is nu b.v. om deze reden een zeker verschil tusschen



inzake de  $\beta$ -CO mogelijk te achten, dan moet dit zeker niet gezocht worden in een „betere” CO der *isatine*structuur, want *isatine* heeft daarnaast nog de „CO van oxindol” ( $\alpha$ -stelling) en *isatine* reageert juist *niet* als een structuur met méér dan één volwaardige CO-functie. Veeleer kan, daar van het indoxyl ook een pseudo-modificatie is aan te nemen met een zuivere CO-structuur, het enol-moment, dus

de gebruikelijke formule  $\begin{array}{l} \diagup \text{COH} \\ \diagdown \text{CH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$  hier buiten be-

schouwing blijven, en inzake de indoxyl-oxindol-*isatine*-vergelijking worden geconstateerd, dat de eerste twee als normale CO-verbindingen kunnen worden opgevat<sup>7)</sup>, de *isatine*structuur daarentegen een *specifiek* moment bezit, waardoor haar effect niet gelijk aan dat van de som van twee CO's in „indolformatie” is. De afleiding van dit specifiek moment uit de *genetische* reactie kan nu o.i. als volgt worden gegeven:

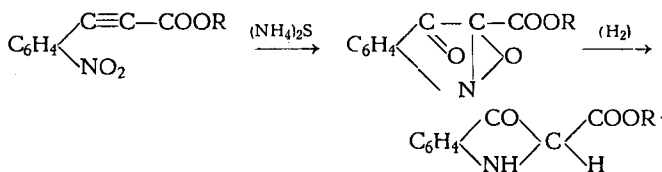
De niet-reductieve werking van het milieu bij de *isatinsynthese* uit *o*-nitrophenylpropioolzuur kan men illustreren door de opmerking, dat in een dergelijk milieu geen rigoureuze afbraak van NO<sub>2</sub> tot NH te verwachten is, gelijk deze voorkomt bij de indoxyl-zuurvorming volgens

<sup>5)</sup> Indoxyl wordt gevormd uit den  $\beta$ -propioolzuren ester.

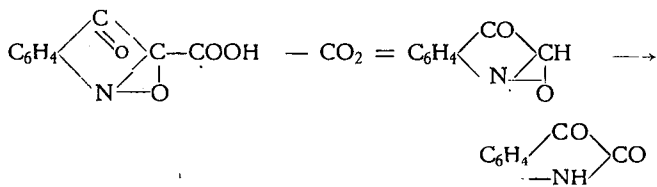
<sup>6)</sup> KOH kan in zooverre als anti-reductief milieu gelden, dat b.v. oxydatie door kalismelt bekend is (alcoholen van hoogere alkenen geven daardoor zuren).

<sup>7)</sup> Die te hunner tijd enoliseeren.

<sup>8)</sup> Julius Schmidt, Lehrbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., S. 638 (Enke).

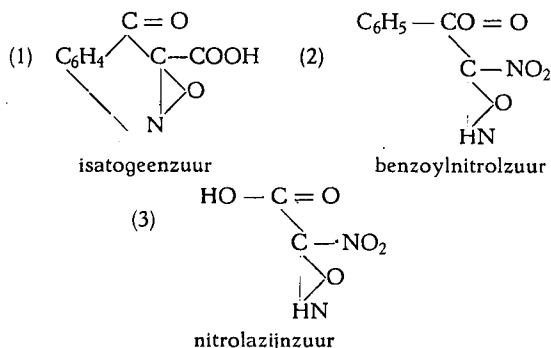


Wanneer dus Schmidt<sup>8)</sup> een analoge formulering voor de isatinvorming geeft:

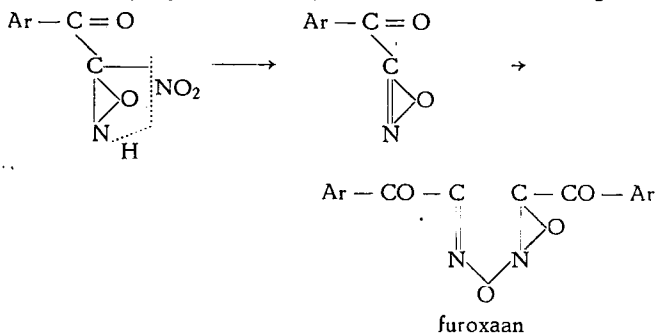


isatogeenzuur

waarin de laatste fase,  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \longrightarrow \text{O}=\text{C}-\text{NH}$  een verschikking<sup>9)</sup> is, analoog die, welke volgens Wieland<sup>10)</sup> van formnitriloxyd- tot isocyaanzuurstructuur leidt, meenen wij hier te moeten opponeeren, dat een dergelijke volkomen abdicatie van O door N onwaarschijnlijk is. Inplaats daarvan merken wij nu de volgende overeenkomsten op:



Structuren (2) en (3) zijn ontleend aan Wieland's monographie „Die Knallsäure“<sup>11)</sup> en voeren ons dus ook hier het terrein der methyleenstructuren binnen (cf. 1). Volgens Wieland onderscheiden (2) en (3) zich door het feit, dat (3) „spontan in „Kohlendioxyd und Methylnitrolsäure zerfällt und ... „diese neben salpetrige Säure Knallsäure liefert“, „terwijl (2) „die typische Spaltung der homologen „Nitrolsäuren in salpetrige Säure und Benzoylformonitriloxyd (erfährt), das sich ... zu Dibenzoylfuroxaan polymerisiert“<sup>12)</sup>“. Een en ander volgens:



<sup>9)</sup> Het Hollandsche woord voor „Umlagerung“: „omlegging“ heeft wel een betekenis (b.v. „omlegging van een weg“); doch „Umlagerung“ = verandering der „Lagerung“, der „rangschikking van de bestanddeelen onderling“, kan slechts adequaat weergegeven worden door de uitdrukking „verschikking“.

<sup>10)</sup> H. Wieland Ber. 42, 803 (1909).

<sup>11)</sup> Sammlung chem. u. techn.-chem. Vorträge, Enke, 1909.

<sup>12)</sup> l.c. S. 51.

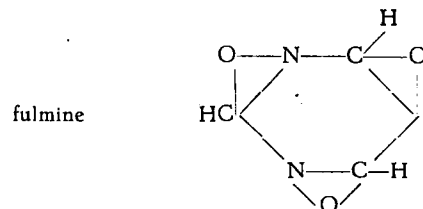
In geval (1) mogen wij nu verwachten, dat, analoog (3)  $\text{CO}_2$ -afsplitsing plaats heeft, dus primair

ontstaat  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CH} \\ \text{N} \quad \text{O} \end{array}$ , een benzoylformonitriloxyd,

dat reeds intramoleculair gepolymeriseerd<sup>13)</sup> is, waar-

in  $\text{C}=\text{N}$  vervangen is door  $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Ar} \end{array}$ . Op grond der

analogie-betrekkingen mogen wij dan in deze structuur het eindpunt der isatinevormingsreactie zien en derhalve in de isatinestructuur een binding der waterstof aan de C van den CON-driehoek aannemen. In de plaats der verschikking, door Schmidt in dezen aangenomen in vermoedelijke analogie met het feit, dat algemeen de  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \end{array}$ -structuur d.m.v. loog in de  $\text{O}=\text{C}-\text{N}=\text{H}$  overgaat<sup>10)</sup>, treedt hier dus een behoud der CH-constellatie, welk feit volkomen in overeenstemming is met de verschillende formules, door Wieland (l.c.) afgeleid voor de diverse polymerisatie-producten der nitriloxyden, b.v. het bovengenoemde furoxaan en (HCON)<sub>3</sub>:



Hiermede is niet gezegd, dat het halfzijdig karakter der indigostructuur direct op dezelfde wijze verklaarbaar is; doch het moge duidelijk zijn geworden, dat voor isatine in het overvloedige materiaal, door Wieland inzake de CNO-structuren verzameld, reële aanknopingspunten te vinden zijn, die alsnog een „statische“ formule mogelijk maken voor deze abnormaliteit. Tevens zal dan duidelijk zijn, dat de toevlucht tot het resonantiehybride bij de indigostructuur-quaestie, juist in verband met de nauwe genetische relatie der beide stoffen, een oriëntering in de verkeerde richting beteekent.

Arnhem, Juni 1938.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Rotterdamsche Chemische Kring.* Op Maandag 14 November l.l. herdacht de Rotterdamsche Chemische Kring zijn 25-jarig bestaan. In een zeer druk bezochte vergadering sprak Prof. Dr. Ir. A. J. Kluyver (Delft) over „Het koolzuur in de biochemie“, waarvan hieronder een kort verslag volgt:

Spreker wijst er in zijn inleiding op, dat ook zij, die geen physioloog of biochemicus van professe zijn vertrouwd plegen te zijn met de bijzondere plaats, welke het koolzuur in den kringloop der koolstof inneemt. Eenerzijds toch is het koolzuur het uitgangspunt voor de synthese van de organische stof, zooals deze synthese zich onder de medewerking van de zonne-energie in de met bladgroen uitgeruste levende cel voltrekt.

Hiernaast leert een nadere analyse spoedig, dat deze synthese zich hier op aarde slechts daarom kan blijven voltrekken, omdat de koolstof der hierbij gevormde organische stof onder den invloed van de niet-bladgroenhoudende organismen — dierlijke zoowel als plantaardige — wederom in koolzuur wordt omgezet.

De vraag, die spreker onder de oogen wil zien, is of dit simpele

<sup>13)</sup> Hier blijkt duidelijk, dat „condensatie“ voor het proces nitriloxyd  $\rightarrow$  furoxaan een juistere uitdrukking ware, Wieland is blijkbaar de discriminatie ontgaan, dat furoxaan een condensatieproduct is (C-C-binding), fulmine een polymerisatieproduct (C-N-binding).

beeld zich bij de ontwikkeling der wetenschap heeft kunnen handhaven, dan wel of dit beeld min of meer vergaande retouche behoeft. Dat dit laatste het geval is, volgt reeds dadelijk uit de overweging, dat bij de gegeven voorstelling zoowel de synthese van bestanddeelen door de kleurloze organismen, alsook de koolzuurproductie der bladgroenhoudende planten buiten beschouwing zijn gebleven.

Maar ook heeft men de visie, dat de koolstof van het koolzuur uitsluitend door de bladgroenhoudende cellen met behulp der lichtenergie tot organische stof wordt „opgeheven”, moeten opgeven. In dit verband wees spreker er op, dat reeds vijftig jaren geleden is aangetoond, dat bepaalde kleurloze micro-organismen de bewuste omzetting met behulp van energie ontleend aan anorganische oxydaties kunnen bewerkstelligen (chemo-autotrophie). Het beeld wordt verder gecompliceerd door de vaststelling, dat de zoogenaamde purperbacteriën zijn gekenmerkt door de omstandigheid, dat hierin merkwaardige varianten optreden van de photochemische koolzuurassimilatie, zooals men die in de groene cellen heeft leeren kennen (van Niel, Muller).

Hierbij komt dan nog, dat in de laatste jaren in toenemende mate waarnemingen worden gerapporteerd, waaruit zou volgen, dat zeer uiteenlopende heterotrophe cellen eveneens in staat zijn, koolzuur in haar stofwisseling te betrekken (Woods, Wood en Werkman, Wieringa).

Bijzonder duidelijk is dit aan het licht getreden bij onderzoeken aangaande de methaangisting. Terwijl Söhngen reeds in 1905 had bewezen, dat de verwekkers dezer gisting koolzuur met waterstof tot methaan kunnen reduceeren, is door van Niel de hypothese opgesteld, dat in alle gevallen, waarin deze organismen methaan produceeren, dit gas door reductie van koolzuur wordt gevormd. Spreker behandelt nu eenigszins uitvoeriger de onderzoeken van Barker, waardoor de juistheid van deze gedachte in hoge mate aanmerkelijk wordt gemaakt.

Dat koolzuur ook voor vele dierlijke organismen geen onaanastbaar molecule vormt, volgt uit de recente onderzoeken over het ontstaan van ureum in deze organismen (Krebs).

Bij dit alles komt nu nog het belangrijke gezichtspunt, dat in latere jaren voor tal van heterotrophe micro-organismen is bewezen, dat deze alle voor hunne normale vermeerdering geringe hoeveelheden koolzuur behoeven (Rockweller, Valley, Walker, Fildes e.a.).

Spreker staat wat langer stil bij dit merkwaardige verschijnsel en bespreekt de oorzaken, welke hieraan ten grondslag kunnen liggen. Eenig licht wordt op deze kwestie geworpen door de recente waarneming van Hes, dat volledige onttrekking van koolzuur aan cellen, niet alleen de vermeerdering dezer cellen, doch ook de voltrekking van bepaalde eenvoudige stofwisselingsprocessen, verlamt.

Samenvattend mag worden geconcludeerd, dat de plaats van het koolzuur in het geheel der biochemische omzettingen kennelijk aanmerkelijk afwijkt van die, welke aan deze stof in de thans nog veelal gangbare inzichten wordt toegekend.

Na afloop van deze zeer interessante lezing verzamelden de leden zich in Restaurant Bristol aan een souper, waarbij als gasten o.a. aanzaten de voorzitter van de Ned. Chem. Ver. als afgevaardigde van het Algemeen Bestuur, Prof. Dr. A. J. Kluyver, Dr. W. P. Jorissen en verder afgevaardigden van de Chemische Kringen in Den Haag, Delft en Leiden van het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke wijsbegeerte en het Departement Rotterdam der Ned. Mij. ter bevordering der Pharmacie.

In totaal waren ongeveer 60 dames en heeren aanwezig. Nadat de voorzitter Dr. J. D. Jansen in zijn openingsrede de drie op dezen avond ook aanwezige oprichters van den Kring, n.l. Dr. S. S. Cohen, Ir. D. A. Kampschreur en Dr. W. van Rijn gehuldigd had voor hun gelukkig initiatief, boden bovengenoemde afgevaardigden successievelijk hun gelukwensen aan. Het was reeds diep in den nacht toen deze welgeslaagde herdenking een einde nam.

\* \* \*

*Twentsche Chemische Kring.* Lezing door Dr. J. Rinse op Maandag 28 November, 's avonds 8.15 uur, in Hotel „de Halve Maan”, Enschedeschestraat 11, Hengelo, over: „De chemie van verven en lakken”.

Van dezen kring is het bestuur thans als volgt samengesteld: J. J. Hansma, voorzitter; H. M. Backer, ondervoorzitter; mejuffrouw Ir. H. J. Kruseman, secretaresse-penningmeesteresse, Grundelweg 10, Hengelo (O.).

## PERSONALIA, ENZ. \*)

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Algemeene beschouwingen over Barker's „principle of simplest indices”, de heer W. J. van Weerden, geboren te Bedum.

\* \* \*

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heer P. A. Renes.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer W. P. Roelofs.

\* \* \*

Bij Kon. besluit van 9 November is, met ingang van 1 December, aan Dr. J. W. de Waal, te Leeuwarden, 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 artsenijsbereidkunst, van de Warenwet en van de Opiumwet en met de zaken, rakende de hygiëne van den bodem, water en lucht, wegens het bereiken van den pensioengerechtigden leeftijd, eervol ontslag als zoodanig verleend, met dankbetuiging voor de belangrijke diensten, door hem in die functie bewezen.

\* \* \*

Dr. C. P. A. Kappelmeier heeft onlangs zijn functie als bedrijfsleider der N.V. H. Vettewinkel & Zonen te Amsterdam neergelegd, nadat hij eerst nog geruimen tijd zijn opvolger Dr. G. Bosschietier had ingewerkt.

Sinds 17 October j.l. is Dr. Kappelmeier aan Sikken's Lakfabrieken N.V. te Groningen verbonden, die in den loop van het komende jaar naar een geheel nieuw te bouwen fabriek te Sassenheim bij Leiden zullen worden overgebracht.

\* \* \*

Dr. C. I. Kruisheer (Leiden) hield op 9 November l.l. voor de Food Group van de Society of Chemical Industry te Londen een lezing over de Nederlandsche zuivelcontrole en over eenige onderzoeken, uitgevoerd door het Rijkszuivelstation te Leiden.

\* \* \*

Prof. A. Robertson, die in Nederland eenige lezingen hield, georganiseerd door de afdeling natuurkunde der Kon. Nederl. Akademie van Wetenschappen en de Anglo-Batavian Society, sprak op 17 November 's morgens te Amsterdam en 's avonds te Utrecht. In laatstgenoemde stad was zijn onderwerp „lichenenzuren”. Te Groningen las hij den volgenden dag over „The chemistry and synthesis of natural chromones and related compounds”.

\* \* \*

*Internationaler Verein der Chemiker-Coloristen* (Nederlandse Sectie). In de op 19 November te Arnhem gehouden bijeenkomst sprak Ir. Lotichius over „een nieuwe colorimetrische bepaling van de sterkte van indigokuipen”. Het te onderzoeken monster wordt door waterstofperoxyde, in tegenwoordigheid van protalbienezuur-natrium, geoxydeerd tot een stabiele sol. De kleur hiervan wordt colorimetrisch vergeleken met een standaard-oplossing van direkte kleurstoffen. Uitvoerig beschrijft de spreker de bereiding der verschillende oplossingen en demonstreert deze door hem uitgewerkte methode door analyse van een kuipmonster. De tweede spreker, Ir. Matthews uit Eindhoven, geeft, toelichtend met een reeks lantaarnplaatjes, een beschrijving van de Philips-analyselamp, een superhoogedrukkwiklamp, gebouwd in een ballon van zwart glas, dat alleen de gewenschte ultraviolette straling doorlaat, en wel voor 91 % van een golflengte van 3655 Angström. Als derde spreker demonstreert de heer Jean Niederhauser (Parijs) met een groot aantal voorwerpen de practische toepassingen van het ultraviolet licht, speciaal op het gebied van de textielindustrie, zooals het analyseeren van textielvezels, van fouten en vlekken, het voorkómen van misdrukken, de fluorescentie van verschillende kleurstoffen, zoowel in oplossing als uitgeverfd en dergelijke meer. Tot slot vertoont spreker nog een aantal voorwerpen voor decoratieve doeleinden, waarmede vooral op tooneelgebied zeer verrassende effecten zijn te bereiken.

\*) Berichten voor deze rubriek zijn steeds welkom.

## TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

- K. Bechert und Chr. Gerthsen, *Atomphysik. I. Allgemeine Grundlagen; II. Theorie des Atombaus.* Sammlung Götschen Bd. 1009 en 1123. Walter de Gruyter & Co., Berlijn 1938, 11×16 cm, 149 en 174 pp., 52 en 23 Abb., elk RM. 1.62.
- A. Hahn, *Grundzüge der Lehre vom Stoffwechsel und der Ernährung.* F. Enke, Stuttgart, 1938, 16×25 cm, 68 pp., 1 Abb., 14 Tabb., RM. 4.—
- L. Harris, *Vitamins and vitamin deficiencies. Vol. I. Historical and introductory. Vitamin B<sub>1</sub> and beri-beri.* J. & A. Churchill Ltd., London, 1938, 14×21 cm, 204 pp., 50 fig. 8 s. 6 d.
- Kalender für Gesundheits- und Wärme-Technik 1939. Taschenbuch für die Anlage von Lüftungs-, Zentralheizungs- und Bade sowie sonstiger wärmetechnischer Einrichtungen. Verlag R. Oldenbourg, München und Berlin, 1938, 12×18 cm, meer dan 373 pp., 45 Abb., 119 Tafeln, geb. RM. 4.50.
- Fr. Kolke, *Chlorkautschuk-Anstrichmittel.* Union Deutsche Verlagsgesellschaft Berlin, Roth & Co., Berlin SW. 68, 1938, 12×18 cm, 107 pp., 6 Abb., RM. 3.80.
- Fr. Krczil, *Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung.* F. Enke, Stuttgart, 1938, 16×25 cm, 274 pp., 25 Abb., 29 Tabb., RM. 21.80.
- F. Scheffer, *Agrikulturchemie. Teil b: Pflanzenernährung.* F. Enke, Stuttgart, 1938, 16×25 cm, 118 pp., 11 Abb., 40 Tab., RM. 7.10.
- W. van Tongeren, *Contributions to the knowledge of the chemical composition of the earth's crust in the east indian archipelago. I. The spectrographic determination of the elements according to arc methods in the range 3600—5000 Å. II. On the occurrence of rarer elements in the Netherlands East Indies.* D. B. Centen's Uitgevers-Mij. N.V., Amsterdam, 1938, 19×27 cm, 181 pp., 14 fig., f 4.50.
- K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, *Praktische Einführung in die physikalische Chemie. 2. Teil: Die chemische Reaktion.* Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1938, 15×23 cm, 172 pp., 24 Abb., RM. 7.—
- L. Zechmeister, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Erster Band.* Julius Springer, Wien, 1938, 16×24 cm, 371 pp., 41 Abb., RM. 28.—

## CORRESPONDENTIE ENZ.

J. te L. Van „Fajans, Radioaktivität“ is de laatste editie die van 1930.

R. te H. In zake *wandplaten*, door *fabrieken enz.* beschikbaar gesteld, wijst men ons nog op de schema's, betrekking hebbende op de *gasfabriek* en *bijproducten der steenkolendestillatie*, uitgegeven door de propagandacommissie der Vereeniging van Nederl. gasfabrikanten (adres: Gasstichting, Parkweg 17, den Haag).

*Dringend verzoek aan de Nederl. chem. industrie (en aanverwante industrie), ons mede te delen welk demonstratiemateriaal zij voor laboratoria van universiteiten en hoogeschole, hogere burgerschole, gymnasia en lycea beschikbaar kan stellen.*

\* \* \*

*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.*

De November-aflevering bevat de volgende verhandelingen (pp. 1137—1312):

- F. M. Jaeger, J. A. Bottema and E. Rosenbohm, X. The exact measurement of the specific heat of solid substances at high temperatures: Specific heat, electrical resistance, thermo-electrical behaviour and thermal expansion of some rare-earth metals.
- H. J. Backer et A. F. Tamsma, Quelques 1,3-dimercaptans et leurs thioacétals cycliques.
- J. E. Mackenzie and R. L. Smith, An examination of the crystallography and certain other physico-chemical properties of potassium lead copper hexanitrite.
- A. W. K. de Jong, The determination of the cocaines in coca leaves.
- H. Shipley Fry and Bruce S. Farquhar, The preparation of thioureas and thiuram-disulphides.
- H. J. Backer et J. Lolkema, Éthers de l'acide méthanetricarboxylique.
- H. J. Backer et H. G. Kemper, Dérivés simples du 4-spiroheptane, portant deux substituants identiques en position opposée (2,6).

A. K. van Bever, The crystal structure of some ferricyanides with bivalent kations.

J. A. A. Ketelaar und Fr. E. Wegerif, Die Krystalstruktur des Kaliumfluorochromats.

J. J. Valkenburg, Explosion limit curves. III. The systems H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar.

J. J. Valkenburg, The systems of "Knalgas" with hydrogen chloride, phosgene and difluorodichloromethane ("freon") as extinguishers.

K. F. Waldkötter, The interaction of β-hydroxyethylamine and halogenonitrobenzenes.

H. C. S. Snelthage, On the system water-sulphur trioxide. A correction.

*Leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging betalen f 6.— (buitengewone leden f 4.—) voor een geheel jaargang van het Recueil. (De gewone abonnementsprijs is voor Nederland f 15.—, voor het buitenland f 16.50).*

\* \* \*

Men verzoekt ons de aandacht te vestigen op het Nederl. Bureau voor buitenlandse studentenbetrekkingen (Breedstraat 41, Leiden, telefoon 1146, postrekening 71507), dat dezen winter wintersportreizen organiseert.

\* \* \*

Sommige schrijvers verzuimen blijkbaar hun handschriften, ook indien deze getypt zijn, nog eens door te lezen en brengen dan in de drukproeven allerlei *veranderingen* aan, die zij reeds in het handschrift behoorden verbeterd te hebben. Dergelijke veranderingen zullen den schrijvers in 't vervolg als *extra-correctie* in rekening worden gebracht.

\* \* \*

*Figuren.* Inzenders van verhandelingen worden er aan herinnerd, dat de daarbij behorende teekeningen *fotografisch* worden gereproduceerd, dat dus alle onnauwkeurigheden ook in het cliché voorkomen en dat vergeten letters of woorden niet meer in het cliché kunnen worden aangebracht.

\* \* \*

*Nieuwe boeken.* Hoewel de Redactie geregeld uit tijdschriften en bibliographiën de titels van nieuwe boeken verzamelt en ter recensie aanvraagt (indien de uitgevers hen niet uit eigen beweging inzenden), kan toch menig belangrijk boek aan haar aandacht ontsnappen. Medewerking van belangstellenden, door opgave van titels van nieuwe boeken, onder vermelding van de uitgevers, zal zeer op prijs worden gesteld.

## VRAAG EN AANBOD \*).

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

*Ter overneming gevraagd:*

- Microscop voor mijnbouwkundig gebruik (T. H. Delft).  
Ellis and Meigs, Gasoline and other motor fuels, 1921.  
H. Ulich, Chem. Thermodynamik, 1930.  
W. Klemm, Magnetochemie, 1936.  
Pauling and Wilson, Introduction to quantum mechanics, 1935.  
Van Arkel en de Boer, La valence et l'électrostatique, 1936.  
Fuchs und Wolf, Diëlektrische Polarisation, 1935.  
Een droogstoof.

*Ter overneming aangeboden:*

- Compl. reeks van het Rec. trav. chim. (tomes 1—57) in half-linnen banden.  
Z. Elektrochem., compl. reeks in linnen banden.  
F. Exner, Vorles. ü. d. physik. Grundl. d. Naturw. 1922.  
J. Becquerel, Le principe de relativité, 1922.  
J. Rice, Relativity, 1923.  
C. Schoenflies, Theorie d. Kristallstruktur, 1923.  
M. Planck, Einführung i. d. allgem. Mechanik, 1921.  
M. v. Laue, Die Relativitätstheorie Bd. I, 1921.  
Courant-Hilbert, Die Method. d. mathem. Physik, Bd. I, 1924.  
H. Freundlich, Kapillarchemie, 2e dr., 1922.  
H. A. Lorentz, Begins. d. Natuurk. I(1921), II (1922).  
Van Arkel en de Boer, Chem. Binding als electrostat. Erscheinung, 1931.

\*) Wie uitvoerigere mededeeling wenscht, plaatse een advertentie.

P. Debije, Polare Molekelen, 1929. Ber., geheel compleet, gebonden.  
Chem. Zentrallblatt 1931 tot en met 1938, gebonden (of in ruil tegen Chem. Abstracts, laatste jaargangen).  
Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 8. Aufl., dl. III, IV en V.

De opgaaft van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaft noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.

### Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag<sup>1)</sup>.

#### Frankrijk.\*

*Omzet-(productie-)belasting.* In het kader der door de Regeering op 12 November j.l. genomen maatregelen tot financieel en economisch herstel heeft o.m. een herziening plaats van de omzet-(productie-)belasting, welke laatstelijk tot 8.70% resp. 2.2% werd verhoogd. Het bedrag der heffing is thans in het algemeen vastgesteld op 9 resp. 3%.

Tegelijkertijd zijn, om aan de bezwaren van handel en nijverheid tegemoet te komen, enkele wijzigingen gebracht in de uitvoeringsvoorschriften en de wijze van betaling.

*Minerale oliën:* Verhoogd zijn de invoerrechten op minerale oliën, waaronder benzine, gasoils, whitespirit.

#### Indochina.

*Uitvoerverboden.* Ingevolge verordeningen van den Gouverneur-Generaal is de uitvoer van o.m. de navolgende chemische producten verboden: eucalyptus- en citronella-olie, menthol, thymol, anethol, kamfer, balatum, guttapercha, opium pyrethrumwortels, -bladeren, -bloesems, -basten etc., methylalcohol. Slechts in bijzondere gevallen is de uitvoer van genoemde artikelen met toestemming van den Gouverneur-Generaal mogelijk.

#### Japan.

*Voorstel tot uitbreiding van de lijst van invoerverboden.* Voorgesteld is de lijst van invoerverboden uit te breiden met veiligheidsglas, fotografische chemicaliën, celloïdin en een 100-tal geneesmiddelen (w.o. acetylsalicylzuur).

#### Nederlandsch Oost-Indië.

*Geneesmiddelen.* Het verbod tot verkoop van bepaalde, hieronder nader omschreven, geneesmiddelen zonder recept is voor Java met ingang van 26 Augustus en voor de Buitenbezittingen met ingang van 3 November j.l. in werking getreden. Boven- genoemde geneesmiddelen, welke als gevaarlijk zijn aangeduid, zijn samengevat in een z.g. G-lijst, welke de navolgende producten omvat:

1. alle geneesmiddelen, waarvan op de verpakking vermeld staat, dat zij voor parenterale doeleinden gebruikt worden;
2. alle geneesmiddelen, welke een of meer werkzame bestanddeelen van de planten *Digitalis purpurea* of *Semen Strophanti* bevatten;
3. alle geneesmiddelen, welke paraaminobenzoyldiaethylamino-aethanolchlorhydraat of derivaten hiervan bevatten;
4. geneesmiddelen, welke werkzame bestanddeelen van het moederkoorn bevatten;
5. geneesmiddelen met neoarphenaminen of zijn bestanddeelen;
6. sublimaattabletten of -pastilles;
7. geneesmiddelen, welke dinitrophenol bevatten;
8. alle verbindingen met meer dan 2% lood, voor zoover zij niet voor technische doeleinden worden gebruikt;
9. apioelhoudende geneesmiddelen;
10. alle geneesmiddelen, op welke verpakkingen is aangeduid, dat zij slechts op recept mogen worden verkocht;
11. uliron en de derivaten ervan;
12. diaethylbarbituurzuur en de zouten ervan, voor zoover hun gehalte, in tabletten of in een andere dosis 360 mg overschrijdt;
13. preparaten, welke meer dan 300 mg phenyldiaethylbarbituurzuur bevatten;

<sup>1)</sup> De met \*) gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Economische Zaken.

14. adrenaline, natuurlijk of synthetisch, alsmede alle hieruit vervaardigde preparaten;
15. anticoman, lobelin, synthalin en synthalin B, linksdraaiend;
16. hyoxiamin, atropine en de zouten ervan, alsmede producten welke deze producten bevatten, met uitzondering van:
  - a. poeders of tabletten met 20 mg of minder hyoxiamin-extract,
  - b. asthmasigaretten of asthmapoeder om te verbranden,
  - c. infusum hyoxyamioleosum,
  - d. homeopathische middelen in sterkere verdunning dan D<sub>2</sub>;
17. dimethylaminophenyldimethylparazolen, in tabletten welke meer dan 300 mg bevatten;
18. eumerol;
19. werkzame bestanddeelen van nerium oleander;
20. oleumchenopodii en alle preparaten, welke een of meer bestanddeelen hiervan bevatten;
21. kwikoxycyanide en de daaruit samengestelde preparaten;
22. plasmochin in tabletten of in een andere dosis, welke meer dan 10 mg van genoemd product bevat;
23. werkzame bestanddeelen van de rhizoma hydrastis;
24. rodiline;
25. sulfanilamid en de derivaten ervan.

#### Polen.

*Autonome invoerrechtsverlaging.* In een in „Dziennik Ustaw” van 31 Oct. j.l. gepubliceerd decreet zijn de autonome invoerrechtsverlagingen en vrijstellingen voor de periode van 1 November 1938 tot 30 April 1939 vastgesteld. De artikelen, waarvoor deze verminderingen (c.q. vrijstellingen) gelden, zijn ondergebracht onder 3 lijsten. De artikelen, vermeld in lijst 1, verkrijgen de vermindering op de rechten met bijzondere toestemming van den Minister van Financiën, die vermeld in lijst 2 met vergunning van de competente kamer van koophandel en die vermeld in lijst 3, zonder eenige vergunning.

In lijst 1 zijn o.m. de navolgende, voor de Nederlandsche chemische industrie van belang zijnde, chemische producten vermeld (tusschen haakjes de vermindering in procenten van de invoerrechten of in Zl. per gewichtseenheid): steenkoolteeroliën met een s.g. van meer dan 0.960 alsmede mengsels van deze oliën onderling of met carbolzuren (z.g. impregneeroliën) (5%); traan en andere oliën, vetten van zeedieren (alle soorten) met een gehalte aan vrije vetzuren tot 45%, ingevoerd over de haven van het Poolsche douanegebied en bestemd voor de vervaardiging van gedatureerde vetten (1.50 Zl. per 100 kg), traan (boven 15° C troebel) bestemd om na raffinage als geneesmiddel te worden gebruikt (30%), aluminiumhydroxyde voor de bereiding van ijzervrij aluminiumsulfaat (15%), foazelolie voor industrieel gebruik (40%).

In lijst 2 komen o.a. de volgende chemische producten voor: asphaltrakken (met benzine aangelengd) voor de isolatie van transformatorspoelen (50%), aetherische en kaneelolie voor de bereiding van geraniol, citronellal en de esters ervan (5%); oleïnealcohol, cetylalcohol en stearinealcohol voor industrieel gebruik (30%).

Op lijst 3 komen geen voor Nederland van belang zijnde chemische producten voor.

#### Tsjechoslowakije.\*

*Minerale oliën.* Met ingang van 25 October j.l. is het invoerrecht op minerale oliën, alsmede op bruinkool- en leisteenteerolie, geraffineerd of half geraffineerd van een dichtheid tot 790° verlaagd van 100 tot 58 Kr. per 100 kg netto.

Tegelijkertijd is de zgn. eenmalige heffing gewijzigd. Voor minerale oliën, waarvan de dichtheid bij +15° C minder is dan 810°, bedraagt deze 65.50 Kr. (thans 45.50) per 100 kg netto en 47.50 Kr., wanneer de verbruiksbelasting niet of tot een geringer bedrag geheven wordt, wat het geval is bij bestemming der oliën voor gebruik in de luchtvaart of voor landbouwmachines. Voor minerale oliën met een dichtheid van 810—830°, bedraagt de heffing 26.70 Kr. (thans 21.70 Kr.) per 100 kg netto.

Voor minerale oliën van meer dan 830° dichtheid wordt de heffing als volgt:

- a. bij gas-, blauw- en stookolie, d.i. bij destillaten met een dichtheid van 900° of minder en een viscositeit tot 3° E bij 20° C 48.60 Kr. per 100 kg bruto.
- b. bij andere oliën 103.— " " 100 " "

Deze heffingen bedroegen tot dusverre onderscheidenlijk 18.60 en 73 Kr. Op handelsbenzol bedraagt de heffing 37.50 Kr. per 100 kg netto, en 26.25 in gevallen, waarin geen verbruiksbelasting verschuldigd is.