

# CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSE N (Helder)

**Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.**

Agent voor Ned.-Indië: H. VAN INGEN, Soerabaia.

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.*

---

**Nr. 1. Amsterdam, 6 Januari 1906. 3<sup>e</sup> Jaargang.**

---

INHOUD: Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN, Het probleem van substitutie in de benzolkern. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, enz. — Correspondentie.

---

## Het probleem van de substitutie in de benzolkern,

DOOR

A. F. HOLLEMAN. <sup>1)</sup>

Het probleem van de substitutie in de benzolkern dateert reeds uit den tijd van de opstelling der benzolformule van KEKULÉ. De equivalentie van de zes waterstofatomen van benzol werd aangetoond door het feit, dat er geen isomeren bestaan van de mono-substitutieproducten van die stof. Maar sedert de ontdekking van de isomere di- en poly-substitutieproducten van benzol, rees de vraag: welke zijn de isomeren, die zich vormen bij eene bepaalde reactie en ook, wat is de oorzaak, dat al de mogelijke isomeren zich niet tegelijk vormen of dat zij in zeer verschillende verhoudingen ontstaan.

De eerste helft van deze vraag kan tegenwoordig beschouwd worden als beantwoord, ten minste in groote trekken. Door een groot aantal waarnemingen, wel is waar dikwijls weinig systematisch verricht, weet men in het algemeen, dat de substitutie van B in  $C_6H_5A$  voornamelijk of een metaderivaat of de para- en ortho-isomeren geeft; er schijnt eene zekere antithese te bestaan tusschen deze twee wijzen van substitutie. Men weet ook, dat het voornamelijk de aard van den substituut is, die zich reeds in de kern bevindt, die de plaats bepaalt, waar een nieuwe substituut intreedt. Ten slotte heeft men in de onderstaande tabel het resultaat van deze onderzoekingen kunnen

---

<sup>1)</sup> Voordracht gehouden in de Buitengewone Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging van 23 December 1905.

vereenigen. Zij geeft een overzicht van het meerendeel der tot nu toe bestudeerde substituanten.

Element of groep op de plaats 1.	Plaats, waar de substituanten intreden.				
	Cl	Br	J	SO <sub>3</sub> H	NO <sub>2</sub>
Cl	4 (2)	4 (2)	4	4	4 (2)
Br		4 (2)		4	4 (2)
J					4 (2)
OH (OCH <sub>3</sub> )	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)
SO <sub>3</sub> H		3		3 (4)	3 (2) (4)
NO <sub>2</sub>	3			3 (2) (4)	3 (2) (4)
NH <sub>2</sub>	4	4	4	4	4 (2)
CH <sub>3</sub>	4 (2)	4 (2)		4 (2)	4 (2)
CO <sub>2</sub> H	3	3	3	3 (4)	3 (2) (4)
CN		4			3

De nevenproducten zijn tusschen haakjes geplaatst.

Met het antwoord op het tweede gedeelte van de gestelde vraag is men veel minder ver gevorderd. Ik noemde reeds den invloed van de groep, die zich reeds in den kern bevindt, op de plaats, die de nieuwe substituant gaat innemen. Maar dat is vrij wel alles. De vraag is, wat is de oorzaak van dien richtenden invloed van verschillende groepen?

Waarom richt een atoom chloor een nitrogroep naar de plaatsen para en ortho, terwijl de tegenwoordigheid van een carboxylgroep de nitreering voornamelijk doet plaats vinden op de metaplaats? De pogingen tot nu toe gedaan, om vragen van dezen aard op te lossen, schijnen mij onvoldoende, zooals ik allereerst zal aantoonen, daarbij tevens een overzicht gevende van de voornaamste pogingen.

Een vrij algemeen verspreide meening is het, dat de zoogenaamde negatieve substituanten een nieuwe groep naar de metaplaats richten, terwijl de positieve substituanten haar richten naar de para- en ortho- plaatsen. Zoo geeft bijvoorbeeld de nitreering of de chloreering van benzoëzuur en van nitrobenzol metaderivaten; daarentegen de nitreering van aniline (of liever van acetanilide), para- en orthoderivaten. Deze regel is echter niet zonder uitzonderingen; zoo veroorzaken de halogenen, die algemeen als negatief beschouwd worden, de substitutie op de para- en orthoplaatsen.

Toluol, waarvan de groep  $\text{CH}_3$  beschouwd wordt als positief, geeft

	$\text{CH}_3$	1
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4$	
	$\text{NO}_2$	4 (2)
	$\text{C}_6\text{H}_5$	1
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4$	
	$\text{NO}_2$	4 (2)
	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4$	
	$\text{NO}_2$	4 (2)

bij nitreering para- en orthoderivaten; maar diphenyl geeft diezelfde derivaten, hoewel de phenylgroep negatief geacht wordt te zijn; ten slotte vindt bij diphenylmethaan, waarbij het twijfelachtig is, of de groep  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  als positief of negatief beschouwd moet worden, de nitreering plaats op de paraplaats.

Dit laatste voorbeeld doet nog eens zien, dat het niet altijd gemakkelijk is te beslissen, of een groep positief is of negatief; inderdaad is de keuze dikwijls vrij willekeurig.

Een andere meening, uitgesproken door *VORLÄNDER*, is de volgende: De substituenten, die een niet-verzadigd atoom bevatten, rechtstreeks verbonden aan de benzolkern, brengen substitutie op de metaplaats teweeg, de andere op de para- en orthoplaatsen.

Zoo geven de aldehydgroep,  $\text{CHO}$ , de cyaangroep en de nitrogroep metaderivaten. Er is hier niet zóó'n willekeurig element als in het

	$\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$	1
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_4$	
	$\text{NO}_2$	4 (2)
	$\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$	1
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4$	
	$\text{NO}_2$	4 (2)

voorgaand geval, omdat steeds beslist kan worden, of een atoom verzadigd is of niet. Maar ook hier moeten uitzonderingen genoemd worden, zooals kaneelzuur en azobenzol, waarvan de nitreering op de ortho-para-plaats geschiedt.

Ten derde hebben *CRUM-BROWN* en *GIBSON* een zeer merkwaardige regelmatigheid vermeld.

Zij beweren, dat alle substituenten, die niet voor directe oxydatie vatbaar zijn, wanneer men de benzolkern vervangt door waterstof, naar de para-orthoplaats richten en alle andere naar de metaplaats.

$C_6H_5Cl$	$H.Cl$	p.o	} niet oxydeerbaar
$C_6H_5CH_3$	$H.CH_3$	p.o	
$C_6H_5.NH_2$	$H.NH_2$	p.o	
$C_6H_5.NO_2$	$H.NO_2$	m	} oxydeerbaar
$C_6H_5.CO_2H$	$H.CO_2H$	m	
$C_6H_5.COH$	$H.COH$	m	

Zoo richt het chlooratoom naar para-ortho, omdat HCl niet direct tot HClO kan geoxydeerd worden; de carboxylgroep daarentegen richt naar meta, omdat  $H.CO_2H$ , dat is dus mierenzuur, eene oxydatie kan ondergaan tot koolzuur. Werpt men een blik op bovenstaande tabel, dan ziet men werkelijk, dat deze regel vrij algemeen is. Ongelukkigerwijs zijn er weer uitzonderingen te vermelden; zoo geeft  $C_6H_5.CCl_3$  metaderivaten, ofschoon  $HCCl_3$ , chloroform, niet rechtstreeks kan geoxydeerd worden.

Ten vierde heeft FLÜRSCHHEIM onlangs de hypothese opgesteld, dat die groepen een tweede groep naar de metaplaats richten, van welke de affiniteit van het atoom, dat rechtstreeks aan de benzolkern gebonden is, „stark in Anspruch genommen” is, zooals hij dat uitdrukt.

Maar vanzelf rijst de vraag: wanneer zal dat het geval zijn en in welke gevallen gebruikt dat atoom niet voldoende zijn affiniteit, om deze substitutie op de metaplaats te veroorzaken. Het is duidelijk, dat de toepassing van zijne hypothese geheel willekeurig wordt, wanneer men in de onmogelijkheid verkeert een juiste grens te trekken.

Ten slotte heeft BLANKSMA op grond van zijne onderzoekingen de meening uitgesproken, dat, wat de nitratie betreft, men twee gevallen moet onderscheiden, n.l. de directe en de indirecte invoering der nitrogroep. Onder het eerste verstaat hij de onmiddellijke vervanging van een waterstofatoom der benzolkern door de groep  $NO_2$ . Bij de indirecte nitratie daarentegen zoude eerst een nitraat ontstaan (b.v. van phenol) en zoude dit door intramoleculaire atoomomzetting in eene werkelijke nitroverbinding overgaan. Terwijl nu volgens hem de indirecte substitutie altijd para- en ortho-verbindingen levert, geeft de directe substitutie de drie mogelijke isomeren, met meta als hoofdprodukt.

Doch ook deze regel is niet afdoende; want afgezien nog daarvan dat het in een aantal gevallen wel moeielijk zal zijn om uit te maken, of de nitratie direct of indirect heeft plaats gehad, geeft b.v. de nitratie der halogeenbenzolen ook para- en orthoderivaten, hoewel BLANKSMA aanneemt, dat zij tot de directe te rekenen is.

Behalve dat al deze hypothesen een willekeurigheid bevatten, valt er nog iets anders tegen haar aan te voeren, n.l. dat men niet hare

noodzakelijkheid inziet. Zelfs, indien men voor een oogenblik zou toegeven, dat eenige van haar zonder uitzonderingen zijn, zouden zij zich toch niet boven het niveau van empirische regels verheffen, die zonder twijfel eene zekere waarde hebben, maar die een werkelijk wetenschappelijken geest niet kunnen voldoen.

Het schijnt mij toe, dat het noodig is verder door te dringen in dit moeilijke probleem, alvorens te trachten uitleggingen te geven en dat de oorzaak van het schipbreuklijden van de tot nu toe opgestelde hypothesen toegeschreven moet worden aan een te oppervlakkige kennis van de natuur dezer substitutie. Inderdaad was de quantitative bestudeering er van tot nu toe geheel verwaarloosd. Bijvoorbeeld: de nitro- en carboxylgroepen richten beide een nieuwen substituent voornamelijk naar de metaplaats. Is nu de richkracht van deze twee groepen gelijk of niet? Indien zich reeds twee substituenten in de bezolkern bevinden, wijzigen deze dan elkaars richkrachten? Vragen van dezen aard kunnen slechts met succes beantwoord worden, door de substituties quantitatief te bestudeeren, dat wil zeggen, door niet zich er mede tevreden te stellen na te gaan, *welke* isomeren tegelijk ontstaan, maar te bepalen, *in welke verhoudingen* zij gevormd worden. In die richting heb ik in de laatste jaren verscheidene experimenteële onderzoekingen verricht; ik stel mij voor hier een overzicht van de verkregen resultaten te geven.

In de eerste plaats zij nader aangegeven, wat men moet verstaan onder „richtkracht”. Het feit, dat er een groot verschil bestaat tusschen de hoeveelheden der ortho-, meta- en paraprodukten, die zich tegelijkertijd vormen bij het invoeren van een tweede groep in een monogesubstitueerd aromatisch lichaam, kan verklaard worden door te zeggen, dat de reactiesnelheden, die de waterstofatomen in de bezolkern vertoonen ten opzichte van den nieuwen substituent, veel verschillen. Kan men nu de waarde van de snelheidsconstanten bepalen, dan heeft men ook een maat voor de „richtkrachten”, omdat men moet aannemen, dat er, zoo niet evenredigheid, dan toch eene intieme betrekking bestaat tusschen de kracht of de potentiaal, die eene reactie doet plaats vinden en hare snelheid. Nu is de verhouding tusschen deze constanten dezelfde als die tusschen de hoeveelheden der isomeren, die zich tegelijk vormen. Want de snelheid van elk der drie reacties, die tegelijkertijd plaats vinden, wordt voorgesteld door de vergelijkingen:

$$- \frac{dC}{dt} = k_o C; \quad - \frac{dC}{dt} = k_m C; \quad - \frac{dC}{dt} = k_p C,$$

waarin  $k_o$ ,  $k_m$  en  $k_p$  de constanten zijn en  $C$  de concentratie is van het aromatisch lichaam. Deze snelheden zijn dus zoowel evenredig met de  $k$  als met de  $C$ . Maar  $C$  heeft op ieder oogenblik dezelfde waarde voor de drie reacties; hieruit volgt, dat de hoeveelheden der drie isomeren, die zich in een zeker tijdsverloop vormen, evenredig moeten zijn met de constanten  $k$ . Dit zal ook het geval zijn, indien men den tijd zoo kiest, dat de reactie geheel geëindigd is. Men ziet dus, dat de verhouding  $k_o : k_m : k_p$  dezelfde is als die, waarin zich de drie isomeren vormen.

Toen ik een begin maakte met dit onderzoek, ontbrak er eene methode om de hoeveelheid der isomeren te bepalen in een mengsel, zooals dat verkregen wordt door de nitreering van een aromatisch lichaam. Er moest dus naar eene of liever naar meer dan eene methode gezocht worden, die elkander konden controleeren. Ik zal hier niet op bijzonderheden dienaangaande ingaan; ik zal alleen in het kort de beginselen der toegepaste methode, die zeer eenvoudig zijn, mededeelen. De eerste methode, die ik gebruikt heb, zou men kunnen noemen de methode der stollingspunten. Voegt men n.l. bij eene stof  $A$  eene kleine hoeveelheid eener stof  $B$ , dan wordt het smeltpunt (stollingspunt) verlaagd; gaat men voort met de toevoeging van  $B$ , dan wordt dit punt aanhoudend verlaagd, totdat men een minimum-temperatuur bereikt, het eutectisch punt. Men kan dus eene kromme construeeren, die de betrekking voorstelt tusschen de verlaging van het stollingspunt en de hoeveelheid in procenten van  $B$ , gemengd met  $A$ . Heeft men de kromme geconstrueerd, dan kan zij omgekeerd gebruikt worden om de samenstelling van een mengsel te vinden, want men heeft slechts het stollingspunt er van te bepalen, verondersteld n.l., dat het mengsel geen stof bevat, behalve  $A$  en  $B$ . Deze methode kan dus gebruikt worden, wanneer zich slechts twee isomeren te gelijk vormen. De tweede methode berust op de bepaling van het soortelijk gewicht van het mengsel. De derde methode is eene uitloogingsmethode. Deze veroorlooft ook de quantitative bepaling van drie of meer isomeren in een mengsel van deze. Wanneer men bijv. een mengsel van  $a$ ,  $b$  en  $c$  moet onderzoeken, verzadigt men een geschikt oplosmiddel met  $a$  en  $b$  en voegt eene bekende hoeveelheid van het mengsel er aan toe. Hetgeen daaruit nog oplost, is de hoeveelheid van  $c$ , aanwezig in het mengsel, afgezien van eene correctie, die langs empirischen weg kan bepaald worden (voor de verandering van de oplosbaarheid van  $a$  en  $b$  door  $c$ ). Heeft men te doen met zuren, dan kan het surplus bepaald worden door titratie; in andere gevallen heb ik daartoe het

soortelijk gewicht der oplossing bepaald. De fout van dergelijke bepalingen overschreed niet 1 %.

Teneinde quantitatief de isomeren te onderzoeken, die zich tegelijk vormen bij de substitutie van waterstofatomen in de benzolkern, is het rationeel te beginnen met de invoering van een tweede groep in de monogesubstitueerde lichamen. Als tweede groep heb ik gekozen de nitrogroep, omdat het nitreeren een gemakkelijk uit te voeren bewerking is, die, verricht bij lage temperatuur en met eenige voorzorgen, niet aanleiding geeft tot de vorming van andere lichamen dan nitrodervaten of slechts in te verwaarloozen hoeveelheden. Vooral met het reële salpeterzuur van FRANCHIMONT, dat wil zeggen met het kleurlooze zuur van 100 %, verkrijgt men onberispelijke producten. Teneinde vergelijkbare resultaten te verkrijgen, was het noodig den invloed te bestudeeren, die verschillende omstandigheden op de relatieve hoeveelheid van de isomeren uitoefenen. Onder deze scheen mij de temperatuur vooral van belang te zijn. Men zou toch de opmerking kunnen maken, wanneer men betrekkingen had gevonden tusschen de verhoudingen, waarin de isomeren ontstaan, bij het nitreeren van verschillende stoffen, dat deze wel toevallig konden gelden voor de temperatuur, waarbij de nitreering was uitgevoerd en dat zij wel konden verdwijnen bij het nitreeren bij eene andere temperatuur. Teneinde deze tegenwerping te vermijden, heb ik in bijna alle gevallen de onderzoekingen herhaald bij twee of soms drie temperaturen; gebleken is, dat de regelmatigheden, die bij het nitreeren bij 0° gevonden waren, eveneens bij -30° en +30° aangetroffen werden.

Beschouwen we nu de resultaten, verkregen bij het nitreeren van eenige monogesubstitueerde benzolen, welke vereenigd zijn in onderstaande tabel.

	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Fl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
ortho	12.4	29.8	37.6	34.2	} temp. 0°	18.5	6.4
meta	0.2(?)	0.3(?)	0.3(?)	—		80.2	93.2
para	87.4	69.9	62.1	65.8		1.3	< 0.25
ortho	—	26.6	34.4	35.3	} temp. -30°	22.3	8.1
meta	—	0.3(?)	0.3(?)	—		76.5	90.9
para	—	73.1	65.3	64.7		1.2	1.0

Uit deze volgt duidelijk, dat de richtkracht van de verschillende groepen aanzienlijk verschilt; de invloed van de temperatuur is ook merkbaar; in bijna alle gevallen neemt de hoeveelheid der nevenproducten toe, wanneer de nitreering bij eene hoogere temperatuur wordt uitgevoerd. Wat de oorzaak van de variatie der gevonden waarden betreft, behoeft het geen betoog, dat onze kennis niet voldoende is, om deze aan te geven; men is zelfs zoo weinig gevorderd in dit opzicht, dat de benzolformules van BAEYER en van KEKULÉ, die nog de beste zijn, in het geheel niet het antagonisme tot uitdrukking brengen, dat bestaat tusschen de vorming van de meta-producten eenerzijds en van de para-ortho-verbindingen anderzijds, wanneer men een tweede groep invoert in een monogesubstitueerd benzol, hetgeen toch een feit is, dat reeds lang bekend is. Het komt mij voor, dat het daarom voorzichtig is, zich op het oogenblik te onthouden van iedere hypothese betreffende de oorzaak van dit verschijnsel; men dient slechts de resultaten als feiten te aanvaarden en te trachten partij er van te trekken bij de verdere studie van de substitutieverschijnselen.

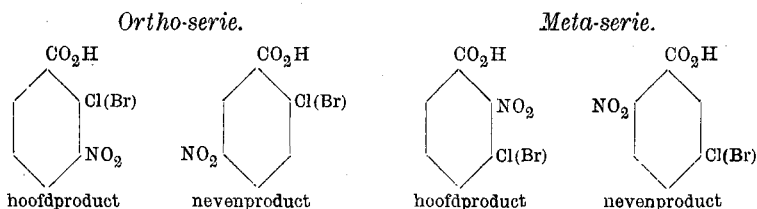
Inderdaad heb ik, mij baseerend op de cijfers, die vereenigd zijn in de tabel, getracht de quaestie op te lossen van de invoering van een derde groep in een bigesubstitueerd benzolderivaat. Er kunnen dan meerdere isomeren ontstaan en de vraag rijst, welke van de isomeren zich vormen en in welke hoeveelheden. Ook hier was de quantitative zijde van dit probleem vóór mijne onderzoekingen niet onder de oogen gezien en wat de kwalitatieve kant betreft, zijn de tot nu toe uitgesproken meeningen weinig bevredigend. Men heeft sinds langen tijd bepaalde regelen geformuleerd, die in bepaalde gevallen toestaan te voorspellen, welk der isomeren zich vormt, wanneer een nieuwe groep in een bigesubstitueerd aromatisch lichaam ingevoerd wordt. Zij hebben alle gemeen de kracht gericht op de nieuwe groep en men schrijft deze bijna uitsluitend toe aan een van de twee groepen, die reeds in de benzolkern aanwezig zijn. Men heeft zoo bijv. de regel van WÜLLNER: „De nitrogroepen substitueeren in benzol hoofdzakelijk de waterstofatomen, die zich in de metapositie bevinden ten opzichte van de nitrogroep, die reeds aanwezig is, *en dat wel onafhankelijk van de aanwezigheid van carboxyl-, amido- of methyl-groepen*”. En BEILSTEIN drukt zich als volgt uit, waar hij in zijn beroemd boek onze kennis op dit punt resumeert: „Bij het invoeren van een groep C in een lichaam  $C_6H_4AB$ , oefenen zoowel A als B invloed uit, maar de invloed van een van hen predomineert en richt C”.



De numerische gegevens betreffende de richtkracht van verschillende groepen veroorloven nu een nauwkeurigere verificatie van dezen regel van BEILSTEIN, die door zijne vrij vage redactie op vele gevallen toepasselijk is, maar waarvan de uitzonderingen ook vrij talrijk zijn. *A priori* schijnt het gewettigd zich op het standpunt te plaatsen, dat de twee groepen ieder haar invloed uitoefenen zonder zich uit te spreken over de wijze. Men kan dan de volgende twee veronderstellingen maken:

10. Iedere substituent, die reeds aanwezig is, oefent zijn richtenden invloed uit, onafhankelijk van dien van den anderen.
20. De richtende invloed, dien iedere substituent uitoefent, wanneer hij zich alleen bevindt in de kern, wordt gewijzigd door de aanwezigheid van den anderen.

Proefondervindelijk is het mogelijk, precies tusschen deze twee veronderstellingen te beslissen. Hier volgt een van de voorbeelden, waarbij ik dit gerealiseerd heb. Bij de nitreering van de chloor- en broombenzoëzuren vormen de isomeren zich tegelijk volgens de onderstaande schema's:



Men ziet hieruit, dat in beide seriën de nitrogroep zich altijd op para-ortho plaatst ten opzichte van het halogeen, terwijl zij de metaplaats inneemt ten opzichte van de carboxylgroep. De richtende invloed van de carboxylgroep moet dus gelijk zijn; de verhouding, waarin de isomeren zich vormen, moet dus gelijk zijn aan die, waarin de isomeren ontstaan bij de nitreering van de halogeenbenzolen, indien elke reeds aanwezige substituent onafhankelijk van de andere zijne werking uitoefent.

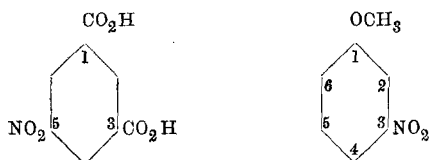
Indien daarentegen de tweede onderstelling waar is, moet de verhouding anders zijn bij de nitreeringsproducten van de zuren, dan bij die van de halogeenbenzolen. Onderstaande tabel toont dit aan:

Nitreering bij 0°. Hoeveelheden der nevenproducten op 100 deelen van het hoofdproduct.

$C_6H_5Cl$	42.0	$o.C_6H_4.Cl.CO_2H$	19.1	$m.C_6H_4.Cl.CO_2H$	9.5
$C_6H_5Br$	60.5	$o.C_6H_4.Br.CO_2H$	24.4	$m.C_6H_4.Br.CO_2H$	12.9

Ik heb nog eenige andere bigesubstitueerde aromatische lichamen genitreerd; steeds heb ik, evenals hier, den modificeerenden invloed aangetroffen, die de twee groepen op elkaar uitoefenen. Maar nog een ander feit volgt uit deze onderzoekingen. Vergelijkt men de hoeveelheden van de zuren, die zich als bijproduct vormen bij de nitreering van de ortho- en meta-halogeene-benzoëzuren, dan ziet men dat zij geringer zijn in de meta-serie. In deze laatste moet de nitro-groep eene plaats innemen tusschen de twee reeds aanwezige groepen, om het bijproduct te vormen (zie de tabel), terwijl dit in de ortho-serie niet het geval is. Wij zien dus, dat de modificeerende invloed van een tweede groep niet alleen afhangt van haar aard, maar ook van de plaats, die zij in het molekuul inneemt. De wetten van de substitutie in de benzolkern moeten dus vrij samengesteld zijn, ten minste wat betreft de quantitative zijde.

Over blijft nog eenige opmerkingen te maken over de voorspelling van de mogelijke isomeren, die ontstaan zullen, dus over de qualitative zijde van het vraagstuk, dat ons bezig houdt. Wanneer twee groepen reeds in de kern aanwezig zijn, kan een nieuwe groep door hen gericht worden naar dezelfde plaats of wel naar verschillende plaatsen. Nitreert men bijv. benzoëzuur, dan neemt de nitrogroep de metaplats in. Nitreert men isophtaalzuur, dan richten de twee carboxylgroepen de nitrogroep naar dezelfde plaats 5.



Bij het invoeren daarentegen van een tweede nitrogroep in meta-nitroanisol, richt de methoxygroep naar 4, de reeds aanwezige nitro-groep naar 5.

Mag men er uit afleiden, dat bij de nitreering van isophtaalzuur zich hoofdzakelijk het symmetrisch isomeer zal vormen en bij die van metanitroanisol de isomeren 1, 3, 4 en 1, 3, 5?

Proefondervindelijk is tot nu toe gebleken, dat in de gevallen, waarin de twee substituenten een derde naar dezelfde plaats richten, dit isomeer zich inderdaad vormt, maar dat in het tegenovergestelde geval de verkregen isomeren geheel andere zijn dan die, welke men zou verwachten. Zoo verkrijgt men bij de nitreering van isophtaalzuur inderdaad het isomeer 1, 3, 5, terwijl de nitreering van meta-

nitroanisol in hoofdzaak doet ontstaan de isomeren 1, 2, 3 en 1, 3, 6 en geen spoor van het lichaam 1, 3, 5.

Resumeerende moet men besluiten, dat het vraagstuk van de substitutie in de benzolkern zeer samengesteld is. Mijne proeven, over een deel van welke ik de eer gehad heb u hier een overzicht te geven, hebben slechts gediend om deze complicaties te doen inzien.

## Nederlandsche Chemische Vereeniging.

De contributie der Nederl. Chem. Vereeniging bedraagt f7.50, het entréegeld f2.50.

De leden ontvangen het *Chemisch Weekblad* (voor niet-leden f5.20), het *Chemisch Jaarboekje* (voor niet-leden f2.25), de *Statuten* en verdere publicaties der Vereeniging gratis.

De *Chemische Zetschrift* kunnen de leden ontvangen tegen betaling van 14 Mark per jaar, in plaats van 25 Mark, de jaargangen I en II voor slechts 10 Mark elk.

Art. 6 der Statuten luidt: Om Lid te worden, moet men door 2 gewone Leden worden voorgedragen. Deze voordracht wordt aan den Secretaris toegezonden. De naam van het candidaat-lid wordt aan de leden schriftelijk bekend gemaakt en binnen drie weken na deze bekendmaking kunnen bezwaren tegen de toetreding van het candidaat-lid aan den Secretaris worden toegezonden.

Het Algemeen Bestuur beslist over de toelating, waarbij het candidaat-lid minstens 5 stemmen op zich moet vereenigen."

Ledenlijsten zijn op aanvraag verkrijgbaar bij den secretaris Dr. D. J. HISSINK, Goes.

\* \*

Behalve de hier genoemde secretaris, zijn leden van het Algemeen Bestuur: Prof. Dr. L. ARONSTEIN, *voorzitter*, Delft; Dr. W. P. JORISSEN, *ondervoorzitter*, Helder; Mej. ALIDE GRUTTERINK, apotheker, *penningmeesteresse*, Ziekenhuis, Coolsingel, Rotterdam; J. H. ABERSON, Wageningen; Dr. D. P. HOYER, Rotterdam; JAN RUTTEN, technoloog, 's-Gravenhage; Prof. Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS, Leiden en Prof. Dr. H. P. WIJSMAN JR., Leiden.

\* \*

### Adresveranderingen:

Mejuffr. E. KLEEREKOOPER, Arnhem, Betuwestraat 6.  
Dr. R. FEENSTRA RZN., Amsterdam, 3e Helmersstraat 64.  
J. E. WATERMAN, " Rozengracht 4.  
F. L. VAN MAANEN, den Haag, 2e Schuijftstraat 170.

### Candidaat-Leden:

Dr. F. H. v. D. LAAN, Groningen;  
J. HUISINGA, Chem. doct., Amsterdam, Hemonystraat 62,  
beiden voorgesteld door: Dr. G. L. VOERMAN te Amsterdam  
en Dr. D. J. HISSINK te Goes.

\* \*

Het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging heeft besloten, niet, zoals in 1905, eene circulaire te zenden aan niet-leden, ten einde deze op te wekken, lid der Vereeniging te worden.

Het Bestuur meent, dat het doel en het werken der Nederlandsche Chemische Vereeniging thans voldoende bekend mag worden geacht.

Wel neemt het de vrijheid de leden aan te sporen, zooveel mogelijk, ieder in eigen kring, te trachten nieuwe leden te werven.

Ledenlijsten, statuten en formulieren zijn op aanvraag bij den secretaris verkrijgbaar.

De Secretaris,  
D. J. HISSINK, Goes.

## Chemisch Jaarboekje.

Daar het in de bedoeling der redactie ligt reeds bijtijds met het zeer tijdroovend zetten der tijdschriften- en boekenlijsten te doen beginnen, verzoekt zij beleefd om opgave van gewenschte aanvullingen en verbeteringen van de *tabellen*, opdat reeds eerstdaags kan vastgesteld worden met welke bladzijde de tijdschriftenlijst kan beginnen.

\* \* \*

*Aan de leden der Bibliotheekcommissie, die de vergadering van 2 Dec. niet konden bijwonen en andere belangstellenden.* In de *boekenlijst*, die in Sept. 1906 in het *Chem. Jaarb.* zal verschijnen, worden ditmaal alleen opgenomen boeken, verschenen van af 1865. Dissertaties en separatafdrukken worden niet vermeld. Aanvullingen en verbeteringen van de lijst worden vóór 1 Februari a.s. verwacht bij ondergeteekende.

W. P. JORISSEN.

## Personalialia, enz.

De St.-Ct. No. 305 bevat beschikkingen van den min. van *binnenl. zaken*, waarbij benoemd zijn voor het jaar 1906: tot adsisistent bij de Rijks-universiteit te Leiden: voor de pathologie en hygiëne: Dr. S. TIJMSTRA BZN.; voor de scheikunde: de Heeren D. MOL, Dr. C. BEINDL, Dr. H. J. TAVERNE, F. FONTEIN, Dr. J. MOLL VAN CHARANTE en H. J. BACKER; voor de pharmacie: de Heeren Dr. H. VAN GULIK en J. J. VAN ECK;

tot adsisistent bij de Rijks-universiteit te Utrecht: voor de scheikunde: de Heeren A. J. ULTÉE, C. J. ENKLAAR, J. M. M. DORMAAR, Dr. A. MULDER en, buiten bezwaar van 's Rijks schatkist, voor de scheikunde: de Heeren TH. STRENGERS en L. R. SINNIGE; voor de pharmacie: de Heeren Dr. W. P. H. VAN DEN DRIESSEN MAREEUW en W. L. A. WARNIER;

tot adsisistent bij de Rijks-universiteit te Groningen, voor de geneeskunde: Dr. A. W. VISSER; voor de scheikunde: de Heeren Dr. H. VERMEULEN en H. A. SIRKS; voor de pharmacie: de Heer J. TH. HENRARD.

## Correspondentie.

*Atomen en moleculen.* Onze aandacht wordt nog gevestigd op eene rede, uitgesproken door Prof. A. W. RÜCKER op de 71ste Vergadering van de „British Association”, Glasgow, Sept. 1901, p.1. Deze rede is verdeeld in de volgende hoofdstukken: The Science of the Nineteenth Century, Doubts as to Scientific Theories, Successive Steps in the Analysis of Matter, The Coarse-grainedness of Matter, Properties of the Basis of Matter, The Range of the Atomic Theory, The Properties of Atoms and Molecules, Is the Model Unique? The Phenomena of Life, The Limits of Physical Theories.

Wij citeeren uit deze belangwekkende rede alleen het volgende:

„As a matter of history the two theories, which are not by any means mutually exclusive, that atoms are particles which can be treated as distinct in kind from the medium which surrounds them, and that they are parts of that medium existing in a special state, have both played a large part in the theoretical development of the atomic hypothesis. The atoms of WATERSTON, CLAUDIUS and MAXWELL were particles. The vortex-atoms of

Lord KELVIN, and the strain-atoms (if I may call them so) suggested by Mr. LARMOR, are states of a primary medium which constitutes a physical connection between them, and through which their mutual actions arise and are transmitted."

"Combining the phenomena of diffusion, expansion, and heat, it is not too much to say that no hypotheses which make them intelligible have ever been framed other than those which are at the basis of the atomic theory. Other considerations also point to the same conclusion. Many years ago Lord KELVIN gave independent arguments, based on the properties of gases, on the constitution of the surfaces of liquids, and on the electric properties of metals, all of which indicate that matter is, to use his own phrase, coarse grained — that it is not identical in constitution throughout, but that adjacent minute parts are distinguishable from each other by being either of different natures or in different states."

..

R. te H. Over *perboraten* kunnen wij U o.a. het volgende mededeelen (Ztschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1905, 425; Pharmacia, 1 Oct. 1905):

Volgens BRUHAT en DUBOIS zijn de perboraten zouten van een perboorzuur, dat zich van boorzuur daardoor onderscheidt, dat het 1 mol. zuurstof meer bevat. Die zuurstof is zeer vast gebonden, zoowel in de amorphe als in de gekristalliseerde perboraten, zelfs wanneer zij meerdere moleculen kristalwater bevatten. Door eene temperatuursverhooging of een overmaat van water kan echter zuurstof afgeplitst worden; waardoor in zure oplossing waterstofperoxyde ontstaat. Bruinsteenpoeder bevordert de zuurstofontwikkeling. Op dezelfde wijze gedragen zich ook andere katalysatoren, die ook waterstofperoxyde splitsen, zooals BRUHAT heeft aangetoond. Met sterk koud zwavelzuur geven perboraten zeer geconcentreerd waterstofperoxyde, dat spontaan gesplitst wordt onder ontwikkeling van ozon. Zij maken verder uit jodiden jodium vrij, dat tengevolge van de alkalische reactie der oplossing weer verdwijnt onder zuurstofontwikkeling. Zij zetten verder molybdaten om tot gele permolybdaten, geven met titaanzuur en natriumvanadinaat eene intensief bloedroode kleur en ontleeden permanganaat, zoodat men met behulp van deze stof het gehalte aan actieve zuurstof op dezelfde wijze kan bepalen als bij waterstofperoxyde.

Perboraten zetten ferroverbindingen om tot ferriverbindingen, merkurozouten geven geel mercurioxyde, manganozouten worden geoxydeerd, waarbij het in alkalische oplossing gevormde mangaandioxyde de geheele hoeveelheid actieve zuurstof der perboraten in vrijheid stelt. Uit koperoxyde en zijne zouten vormt zich koperperoxyde, dat zich weer ontleedt onder zuurstofontwikkeling; het gevormde koperoxyde verbindt zich deels met het boraat, deels met het nog niet gesplitste boraat tot onoplosbare olijgele of olijgroene zouten. Met uraanoxyde wordt gevormd het zeer bestendige uranylperboraat  $\text{BO}_4\text{U}$ , een gele water vrije verbinding, die 5.03% actieve zuurstof bevat.

JAUBERT heeft uit boorzuur en natriumperoxyde een perborax bereid van de samenstelling  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , een wit, alkalisch reageerend kristalpoeder, dat bij het oplossen in water dadelijk waterstofperoxyde geeft. Wordt de helft der hoeveelheid natron in perborax geneutraliseerd door een mineraalzuur, dan vormt zich eene nieuwe verbinding van de samenstelling  $\text{BO}_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , dat met den naam natriumperboraat aangeduid wordt. Deze verbinding kan volgens BRUHAT en DUBOIS ook bereid worden door electrolyse van eene natriumorthoboraatoplossing. Zij vormt, volgens JAUBERT, witte bij gewone temperatuur zeer bestendige kristallen, die moeilijker oplosbaar zijn in water dan perborax, maar die bij verwarming met water op 50–60° zich beginnen te splitsen en bij 100° geheel uiteenvallen. Bij voorzichtig verwarmen geeft het zout langzamerhand water af en wordt het omgezet in tri- en monohydraat. Het laatstgenoemde, nl.  $\text{BO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , is een zeer bestendig zout met 16% actieve zuurstof, waarvan de oplossing zich gedraagt als eene van 66% natriumorthoboraat en 34% waterstofperoxyde. Een liter water van 20° lost 25 gr. van het zout op. Toevoeging van boorzuur, wijnsteenzuur of citroenzuur vergroot de oplosbaarheid. In glycerine is het zout veel gemakkelijker oplosbaar. In

vacuo boven phosphorpentoxyde gaat het langzamerhand over in de water-vrije verbinding  $\text{BO}_3\text{Na}$ , die uit de lucht weer water opneemt.

Ook zijn perboraten bekend van de metalen kalium, calcium, magnesium, strontium, barium, zink en nikkel.

\* \*

S. te E. Zie over „de werking van vlinderbloemige planten ten opzichte van de atmosferische stikstof; een en ander van een scheikundig en bacteriologisch standpunt bekeken”: A. FISCHER, Vorlesungen über Bakterien, 2<sup>te</sup> Aufl., Jena, G. FISCHER, 1903, (f 5.20), Hoofdstuk XV, Der Kreislauf des Stickstoffes. Zie o.a. ook: BEYERINCK, Die Bakterien der Papilionaceenknöllchen, Botan. Zeit. 1888 (Univ. Bibl. A'dam) en Central-Bl. Bakt. 1, XV, 1894 (Wageningen, Hoogere Landb. Sch.); BEYERINCK, Over ophooping van atmosferische stikstof in culturen van *Bacillus radicicola*, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., A'dam (in elke Univ. Bibl.); MAZE, Fixation de l'azote libre par le bacille des nodosités des légumineuses, Ann. de l'Inst. Pasteur XI, 1897 en XII, 1898 (Lab. Hygien., A'dam); HILTNER, Centr.-Bl. Bakt. 2, VI, 273. Zie ook de volgende jaargangen v. h. Centr.-Bl. Bakt.

P. te Z. en B. te Z. Van uwe aanvullingen van de lijst der chemische fabrieken en uwe verdere opmerkingen betreffende het *Chem. Jaarb.* is goede nota genomen.

*Red. Jaarb.*

\* \*

Belangstellenden in de Boekenlijst v. h. Chem. Jaarb., die de Bibl.-Comm. willen helpen in haar taak, de lijst zoo volledig mogelijk te maken, zal een afdruk van deze lijst op aanvraag gaarne toegezonden worden door Dr. L. TH. REICHER, 44 Groeneburgwal, Amsterdam.

\* \*

De redactie zal het zeer op prijs stellen, indien de Leden der Nederl. Chem. Vereeniging en ook de andere lezers haar willen helpen de rubriek *Industriële Mededeelingen, Personalia, Vacatures*, enz., zoo volledig mogelijk te maken.

Verhandelingen voor dit Weekblad wordt men verzocht op *aan ééne zijde beschreven* bladen te willen zenden aan Dr. W. P. JORISSEN, Helder, of aan Dr. L. TH. REICHER, 44 Groeneburgwal, Amsterdam. De bijdragen worden door den uitgever gehonoreerd.

H.H. Inzenders van verhandelingen, waarin teekeningen voorkomen, wordt beleefd verzocht, deze laatstgenoemde te willen zenden in een vorm, waarin zij voor clichéering geschikt zijn. Hiertoe moet de teekening, met niet te dunne lijnen met Oost-Indischen inkt op dun wit karton worden aangebracht, terwijl letters en cijfers, eveneens *duidelijk* met Oost-Indischen inkt geschreven, niet te klein mogen zijn. Bij grafische voorstellingen op millimeterpapier moeten indeelingen, zooals temperaturen e. d., met *niet te dunne* zwarte streepjes of punten worden aangegeven.

Met de toezending van mededeelingen op het gebied van dit Weekblad, boeken ter recensie, brochures en separatafdrukken ter aankondiging, uitknipsels met vermelding van de bron, enz. verplicht men de redactie zeer.

Van scheikundigen in Nederland en Nederl.-Indië en van Nederl. scheikundigen in het buitenland zullen gaarne geregeld de *veranderingen van ambt of betrekking en adres* in dit Weekblad opgenomen worden.

Door het verloren raken van de drukproef van de voordracht van Prof. HOLLEMAN bij de verzending per post, moest zij zonder zijne correctie opgenomen worden. Eventueel noodige verbeteringen zullen in de volgende aflevering opgenomen worden.

RED.