

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

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

Nr. 37. Amsterdam, 12 September 1908. 5^e Jaargang.

INHOUD: Dr. J. P. VAN LOON, De omzetting van Hydrazotoluol in Tolidine. — J. J. VAN LAAR, Over reactiesnelheden. — Dr. M. GRESHOFF, De Coca-bepaling (eenslotwoord). — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Chemisch Jaarboekje 1908-'09. — Errata Chemisch Jaarboekje 1908-'09. — Vraag en aanbod.

De omzetting van Hydrazotoluol in Tolidine.

DOOR

J. P. VAN LOON.

Vroeger werd door mij de omzetting van hydrazobenzol in benzidine ¹⁾ nagegaan en het scheen mij wenschelijk toe o. a. ook het o-hydrazotoluol in dezelfde richting te onderzoeken.

Daartoe werd uitgegaan van o-nitro-toluol (z.g. „extrahell” van de firma DE HAËN). Het kookpunt hiervan bedroeg 214° (ongecorr.), waaruit ik afleidde, dat het voor de te beschrijven proeven voldoende zuiverheid bezat.

BEREIDING VAN O-AZOTOLUOL.

De reductie van het nitrotoluol tot de azoverbinding werd op verschillende wijzen uitgevoerd, n.l. door middel van natronloog en zinkstof, door middel van alkalische tinchloruur-oplossing en door electrolyse.

Wat de eerste methode aangaat werd een voorschrift van POSPECHOW gevolgd, waarbij aan een alcoholische oplossing van 50 gr. o-nitro-

¹⁾ Eenige waarnemingen over benzidine-omzetting. Proefschrift 1903.

toluol een waterige oplossing van 90 gr. natriumhydroxyde en langzamerhand 75 gram zinkstof toegevoegd werd.

De vloeistof werd op een waterbad tot koken verhit met opgezette koelbuis. Ik bracht een kleine wijziging aan door, nadat het zinkstof in ongeveer 2 uren was toegevoegd, de gevormde alcoholische laag van de waterig-alkalische af te zonderen.

Nadat de alcohol was afgedestilleerd, werd het terugblijvende in petroleum-ether opgenomen, gefiltreerd en daarna gedestilleerd, ten slotte in vacuo.

Het destillaat bestond uit een mengsel van o-nitrotoluol, dat aan de reductie was ontsnapt, en van o-azotoluol, dat afzonderlijk werd opgevangen met een kookpunt van 194° bij 15 mM. kwikdruk.

Na éénmaal omkristalliseeren uit alcohol was de verbinding zuiver en had het juiste smeltpunt van 55°.

Daar de opbrengst op deze wijze niet groot was, onderzocht ik ook de reductie met tinchloruur in overmaat van natronloog, zooals door WITT ¹⁾ is aangegeven.

Ook hier vormen zich twee lagen, waarom het noodig is de vloeistof in beweging te houden ter bevordering der reductie. Een betere opbrengst werd echter volgens deze methode niet verkregen. De bereiding van o-azotoluol door electrolyse daarentegen gaf betere resultaten.

Ik volgde daarbij de handleiding van K. ELBS, „Uebungsbeispiele für die electrolytische Darstellung chemischer Präparate”. Zij geschiedde in alcoholische oplossing onder toevoeging van natriumacetaat in een bekersglas met een kathode van nikkelgaas (zie pag. 79, l. c.). ²⁾

Het gevormde o-azotoluol werd ter zuivering nog aan een destillatie in vacuo onderworpen en zoo noodig uit alcohol omgekristalliseerd.

Herhaaldelijk paste ik deze wijze van reduceeren toe zoowel bij o- als p-nitrotoluol; ³⁾ zij is zonder twijfel verre te verkiezen boven andere methoden, daar men een zeer goede opbrengst verkrijgt.

Bereiding van o-Hydrazotoluol. Meestal werd deze verbinding bereid door het verkregen azotoluol met natronloog en zinkstof in alcoho-

¹⁾ Berichte 8, 2912.

²⁾ Het bleek dat hierbij vrij sterke stroomen, b.v. van 20 ampère door de alcoholische vloeistof (70%-ige alcohol) kunnen worden geleid, hetgeen te wijten is aan den verminderden weerstand bij de kookhitte.

³⁾ Voor de eerste proeven was prof. HAGA zoo welwillend mij het gebruik van stroom in het Fysisch Laboratorium toe te staan, waarvoor ik gaarne ook hier mijn dank betuig.

lische oplossing te reduceeren tot de vloeistof kleurloos is geworden.

Soms echter geschiedde ook deze reductie door electrolyse, ofschoon hier niet zoozeer de voorkeur verdienend als bij de reductie van nitrotoluol tot azotoluol.

Het ruwe produkt werd gezuiverd door omkristalliseeren uit alcohol onder toevoegen van weinig zinkstof en ammonia. Het smeltpunt van de glinsterend witte kristalblaadjes was 162° ; het wordt in de literatuur verschillend opgegeven.

Tolidine. Tolidine (technisch, van DE HAËN) werd gezuiverd door destillatie in vacuo, waarbij het kookpunt 272° C. bij 3 cM. kwikdruk bleek te zijn. Omkristalliseeren ¹⁾ uit alcohol leverde een zuiver product van het smeltpunt $128^{\circ},5$.

Bepaling van Tolidine. Voor het onderzoek van de omzetting van hydrazotoluol in tolidine was het wenschelijk deze laatste stof quantitatief te kunnen bepalen. Ik maakte daartoe gebruik van de geringe oplosbaarheid van het sulfaat, die hier echter grooter is dan bij het sulfaat van benzidine. Van dit laatste lost in 100 cM.³ water slechts 16 milligram op, terwijl ik voor het tolidinesulfaat een oplosbaarheid van 0,12 gram in 100 cM.³ water van kamertemperatuur vond.

Daardoor kon ik alleen bij vasthouden aan bepaalde voorwaarden van de proef mijn doel bereiken. Zoo moet de oplossing niet te sterk zuur en niet te verdund zijn en moet men het in de oplossing neergeslagen tolidinesulfaat een dag laten staan om het zich zoo goed mogelijk te doen afzetten.

Gewoonlijk ging ik aldus te werk:

Nauwkeurig afgewogen hoeveelheden (0,1 gr.—0,6 gr.) werden opgelost in normaal zoutzuur (ongeveer 15 cM.³) en het totaal volume met water op 40 cM.³ gebracht. In de kokende vloeistof werd nu door 5 cM.³ van een oplossing van magnesiumsulfaat (1 : 5) het tolidine als sulfaat neergeslagen.

Na een dag staan werd dit op een klein zuigfilter afgefiltreerd, gedroogd en gewogen.

Het uitwasschen geschiedde met een verzadigde oplossing van tolidinesulfaat, in twee met een * gemerkte gevallen echter met water, waarvan dan zoo weinig mogelijk werd gebruikt.

¹⁾ De oplosbaarheid bedraagt bij gewone temperatuur ± 3 gram per 100 cM.³ alcohol van 96%.

In onderstaande tabel zijn de uitkomsten der bepalingen vereenigd:

Afgewogen Tolidine.	Equivalent met Tolidinesulfaat.	Verkregen Tolidinesulfaat.
0,1 gr.	0,1462 gr.	0,1180 gr.
0,1 "	0,1462 "	0,1194 "
0,1 "	0,1462 "	0,1120 "
0,1 "	0,1462 "	0,1146 "
0,2 "	0,2924 "	0,2650 "
0,3 "	0,4386 "	0,4088* "
0,3 "	0,4386 "	0,4050 "
0,4 "	0,5848 "	0,5516 "
0,5 "	0,7310 "	0,6900 "
0,5 "	0,7310 "	0,6950* "
0,6 "	0,8772 "	0,8314 "
0,6 "	0,8772 "	0,8250 "
0,6 "	0,8772 "	0,8200 "

Uit deze gegevens volgt voor de gemiddelde waarden der oplosbaarheid van tolidinesulfaat in 45 cm³. der gebezigde vloeistof:

Hoeveelheid Tolidine.	Equivalentte hoeveelheid Sulfaat.	Gemiddeld verkregen Sulfaat.	In oplossing gebleven in 45 cm ³ .
0,1 gr.	0,1462 gr.	0,116 gr.	0,0302 gr.
0,2 "	0,2924 "	0,265 "	0,0274 "
0,3 "	0,4386 "	0,407 "	0,0316 "
0,4 "	0,5848 "	0,552 "	0,0328 "
0,5 "	0,7310 "	0,693 "	0,0380 "
0,6 "	0,8772 "	0,825 "	0,0522 "

Hieruit leidde ik af, dat men de hoeveelheid tolidine in zoutzure oplossing aanwezig kan bepalen door weging van het sulfaat, mits de concentratie van het tolidine bij gebruik van $\frac{1}{3}$ normaal zoutzuur niet boven 0,5 gr. per 45 cm³. is. De aan te brengen correctie wegens oplosbaarheid kan dan, bij de later te beschrijven proeven, op 33 mgr. per 45 cm³. gesteld worden.

Beschouwt men de getallen voor de hoeveelheid verkregen sulfaat uit 0,1, 0,2, enz. gr. tolidine, nl.:

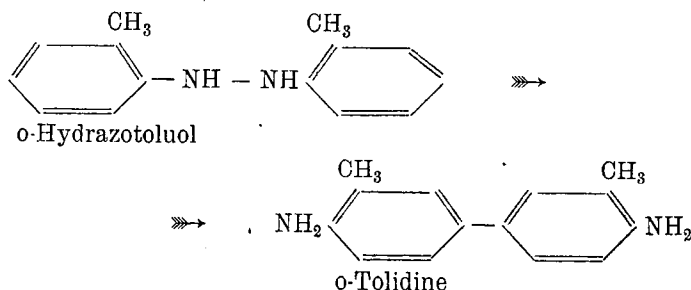
0,116, 0,265, 0,407, 0,552, 0,693, 0,825.

en neemt men hiervan de onderlinge verschillen:

0,149, 0,142, 0,145, 0,141, 0,132,

zoo blijken deze weinig af te wijken van de hoeveelheid tolidinesulfaat, die met 0,1 gr. tolidine overeenkomt, nl. 0,1462 gr., hetgeen tevens als bewijs voor de zuiverheid van het gebezigde tolidine kan worden aangemerkt.

Omzetting van Hydrazotoluol. Nadat ik dus een middel gevonden had om onder bepaalde omstandigheden de hoeveelheid tolidine te bepalen, werd dit toegepast om na te gaan hoeveel tolidine door zoutzuur uit hydrazotoluol wordt gevormd ¹⁾:



De volgende proeven werden genomen:

1. Afgewogen werd 0,5 gr. hydrazotoluol, met 15 cM³. normaal zoutzuur in een kolfje samengebracht en dit na inleiden van koolzuurgas gesloten en nu en dan omgeschud. Den volgenden dag is het hydrazotoluol grootendeels omgezet, terwijl het gevormde zoutzuur tolidine voor een deel zich heeft afgescheiden in ruitvormige kristalletjes, die duidelijk van hydrazotoluol zijn te onderscheiden. Door toevoegen van 25 cM³. water gaat na eenigen tijd alles in oplossing.

Hierin werd het tolidine op de boven beschreven wijze bepaald.

Verkregen 0,6474 gr. tolidinesulfaat. Aangenomen dat er, op grond van de beschreven oplosbaarheidsbepalingen, 0,033 gr. tolidinesulfaat in oplossing gebleven is, geeft dit te samen 0,6804 gr. tolidinesulfaat. In plaats van de theoretische hoeveelheid, 0,7310 gr. tolidinesulfaat, die met 0,5 gr. hydrazotoluol overeenkomt, is er dus gevormd 0,6804 gr. zoodat

$$100 \times \frac{0,6804}{0,7310} = 93,1 \%$$

in tolidine is omgezet.

¹⁾ Daar het noodig was deze proeven met zuiver en wit hydrazotoluol te nemen werden telkens kleine hoeveelheden van deze stof door omkristalliseeren uit het ruwe produkt bereid en de verkregen kristalmassa snel in een droogstoof en verder in een vacuum-exsiccator gedroogd.

2. Op soortgelijke wijze als boven werd 0,4 gr. hydrazotoluol omgezet door 0,4 normaal zoutzuur, waarbij de reactie nu door verwarming ondersteund werd. Aldus werd gevonden 88,6% omgezet in tolidine.

3. In een reageerbuis werd afgewogen 0,2152 gr. hydrazotoluol en dit omgezet door 15 cM³. kokend normaal zoutzuur en aangevuld met water tot 25 cM³. Den volgenden dag werd het door de verwarming als nevenprodukt gevormde azotoluol afgefiltreerd en gewogen, terwijl in het filtraat als gewoonlijk het tolidine werd bepaald.

Gevonden:

0,0064 gr. azotoluol,

0,2280 „ tolidinesulfaat,

overeenstemmend met 3% azotoluol en (correctie in aanmerking genomen) 82,9% tolidine.

4. Ook werd een bepaling uitgevoerd bij aanwezigheid van alcohol.

Daartoe werd 0,4 gr. hydrazotoluol in een kleine kolf samengebracht met een mengsel van 16 cM³. normaal zoutzuur, 4 cM³. water en 20 cM³. alcohol van 96%. Na eenige uren, gedurende welke nu en dan geschud werd, is bij gewone temperatuur bijna alles in oplossing gegaan, terwijl de vloeistof een lichtgele kleur heeft aangenomen door het azotoluol, dat in geringe hoeveelheid bij de reactie ontstaat. De oplossing werd nu tot koken verhit en het gevormde tolidine als sulfaat neergeslagen door een oplossing van 1 gram magnesiumsulfaat in 5 cM³. water. Den volgenden dag werd het neerslag op de gewone wijze bepaald.

Verkregen 0,5106 gr. tolidinesulfaat.

Neemt men ook hier weer voor de in oplossing gebleven hoeveelheid 33 mgr.,¹⁾ dan is dus in 't geheel gevormd 0,5436 gr. wat overeenkomt met een omzetting in tolidine van

$$100 \times \frac{0,5436}{0,4 \times 1,462} = 93,0\%$$

van het hydrazotoluol.

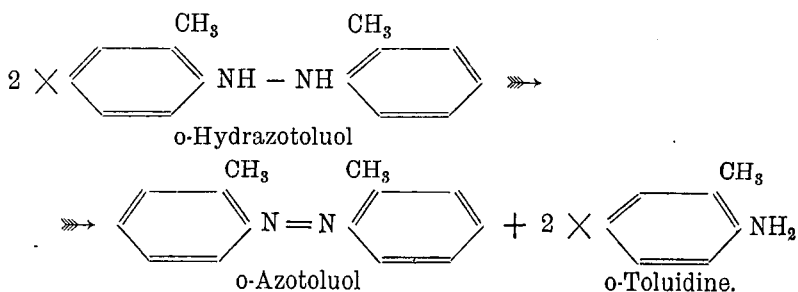
Uit deze bepalingen blijkt dus, dat uit hydrazotoluol meer tolidine dan benzidine uit hydrazobenzol ontstaat, terwijl door tempera-

1) Uit eenige later verrichte vergelijkende bepalingen bij iets hooger temperatuur (15-17°) mocht afgeleid worden, dat deze hoeveelheid in geen geval te groot is genomen, zooals uit de volgende cijfers blijkt.

Uit 0,5 gr. tolidine, equivalent met 0,731 gr. tolidinesulfaat werd verkregen: Zonder alcohol: 0,681, 0,674, 0,685, 0,683, 0,676; met alcohol: 0,674, 0,664, 0,674, 0,663, 0,665 gr. sulfaat of gemiddeld zonder alcohol 0,680 gr., met alcohol 0,668 gr.

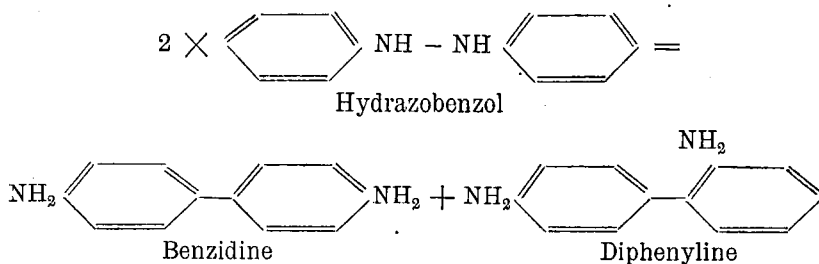
tuursverhooging, evenals bij de omzetting van hydrazobenzol, de hoeveelheid van gevormde bijprodukten toeneemt.

Bijprodukten van de reactie. Zooals boven aangegeven is, ontstaat ook in zuurstofvrije atmosfeer bij de omzetting van hydrazotoluol als bijproduct, vooral bij verwarming, azotoluol. Door verwarming boven het smeltpunt ontleedt zich het hydrazotoluol namelijk in o-azotoluol en o-toluidine ¹⁾:

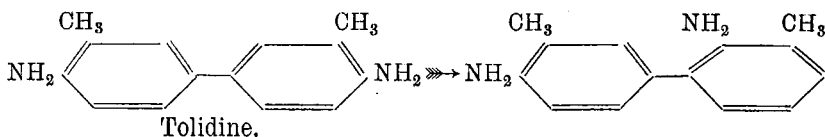


en deze ontleding heeft ook reeds bij 100° plaats als hydrazotoluol door zuren wordt omgezet, geheel analoog aan de ontleding van hydrazobenzol in azobenzol en aniline.

Verder is het a priori waarschijnlijk dat, evenals bij de omzetting van hydrazobenzol naast benzidine een isomeer hiervan wordt gevormd, het diphenyline :



ook bij de omzetting van hydrazotoluol een isomeer van tolidine zal optreden.



¹⁾ BIEHRINGER en BUSCH, Berichte 36, 339.

NOELTING en WERNER ¹⁾ meenen zulk een isomeer ook te hebben afgescheiden en gaven daaraan den naam *ditolyline*.

Zij gingen voor de bereiding uit van hydrazotoluol, zetten dit door zoutzuur om en scheidden de gevormde hydrochloraten van tolidine en ditolyline door gebruik te maken van de goede oplosbaarheid van 't zoutzuur zout van ditolyline in verdund zoutzuur, waarin het overeenkomstige zout van tolidine moeilijk oplost.

Zij bevrijdden de door natronloog afgescheiden base door verhitting op 250° van orthotoluidine en geven aan, dat de base een zeer gemakkelijk oplosbaar sulfaat vormt.

Het scheen mij toe eenvoudiger te zijn, om de scheiding van tolidine en andere basen te bewerken, hierbij gebruik te maken van de boven beschreven geringe oplosbaarheid van tolidinesulfaat.

Daartoe ging ik als volgt te werk:

In een kolf van $\frac{1}{2}$ L. werd 160 cM³ zoutzuur (ca $1\frac{1}{4}$ norm.) gekookt, terwijl de lucht door koolzuur verdreven werd.

Door een trechter werd nu langzamerhand 19,5 gram zuiver hydrazotoluol toegevoegd, dat geleidelijk oploste, terwijl nu en dan de verwarming gestaakt werd wegens sterke warmte-ontwikkeling door de reactie.

Ten slotte, nadat al het hydrazotoluol was toegevoegd, werd nog eenige minuten gekookt.

De vloeistof was nu donkerviolet gekleurd, terwijl eenig gevormd azotoluol onopgelost bleef. Dit werd met petroleumether uitgeschud en woog na afdestillatie hiervan 0,391 gr. = 2%. Bij een vorige proef bedroeg het 3%.

In de een weinig verdunde vloeistof werd het tolidine in de kookhitte als sulfaat neergeslagen door toevoegen van 15 gram ammoniumsulfaat en na een paar dagen afgezogen, gedroogd en gewogen.

Verkregen 24,935 gr. tolidinesulfaat, overeenkomend met 87,4% van het gebezigde hydrazotoluol.

Het filtraat van tolidinesulfaat werd nu ingedampt tot een volume van 130 cM³, waaruit zich, na twee dagen te hebben gestaan, geen verder neerslag van tolidinesulfaat afscheidde. Door toevoegen van natron en uitschudden met aether werden de voorhanden basische bijprodukten afgescheiden, de aether afgedestilleerd en het terugblijvende in vacuo gedestilleerd. Eerst ging daarbij een weinig *o-tolidine* over, hetgeen met zwavelzuur en kaliumbichromaat een donker-

¹⁾ Berichte 23, 3252.

blauw neerslag gaf, en later een belangrijk hooger kokende stof, die afzonderlijk werd opgevangen.

Hiervan werd een gedeelte op tolidine onderzocht door oplossen in verdund zoutzuur en toevoegen van magnesiumsulfaat, waardoor echter geen neerslag ontstond, zoodat tolidine afwezig scheen en ik daarom meende te doen te hebben met het ditolyline van NOELTING en WERNER.

Toen ik echter deze stof benzoyleerde alsook het condensatieprodukt met salicylaldehyde bereidde, verkreeg ik telkens te oordeelen naar het smeltpunt derivaten van tolidine.

Het benzoyleeren geschiedde door schudden met benzoylchloride in alkalische vloeistof. Na uit alcohol omgekristalliseerd te zijn, werd voor het smeltpunt van de gevormde benzoylverbinding hetzelfde smeltpunt 259° (ongecorr.) gevonden als door HOBBS¹⁾ wordt aangegeven voor de benzoylverbinding van tolidine.

De aldehyd-verbinding werd bereid door het andere deel van de amorphe stof (0,38 gr.) met een kleine overmaat salicylaldehyde (0,48 gr.) in een waterbad te verhitten onder toevoeging van een weinig benzol als oplosmiddel. Na 1-1½ uur verhitten werd het produkt opgelost in ijsazijn en kristalliseerde er bij afkoeling een geelachtige stof in naalden uit van het smeltpunt 187°.

Na omkristalliseeren uit ijsazijn wordt dit 198° (ongecorr.), terwijl de salicylaldehydverbinding van tolidine, bij 202° smelt volgens BEILSTEIN.²⁾

Nadat de vloeistof gescheiden was van de afgescheiden verbinding van tolidine met salicylaldehyde, werd zij nog eens in vacuo gedestilleerd. De kleine hoeveelheid destillaat zette na eenige dagen kristallen af, die op de volgende wijze van de olie werden gescheiden.

Een weinig petroleumether werd toegevoegd en zooveel aether, dat de olie oploste. De onopgelost gebleven kristallen werden afgezogen en smolten bij c^a 190°, zoodat ook deze waarschijnlijk nog tolidine-verbinding waren.

Het gelukte mij dus niet een geheel van tolidine vrij isomeer af te zonderen, zoodat het noodig zal zijn uit te gaan van een veel grooter hoeveelheid hydrazotoluol om met zekerheid uit te maken, of er bij de reactie een isomeer van tolidine ontstaat en de eigenschappen hiervan vast te stellen.

¹⁾ Berichte 21, 1065.

²⁾ Zie ook SCHIFF en VANNI. Liebigs Annalen, 258, 377.

Uit de beschreven proeven meen ik althans het besluit te mogen trekken, dat slechts een gering bedrag aan dit isomeer wordt gevormd; immers vond ik bij de beschreven proef 87,4 % omgezet in tolidine, 2 % in azotoluol en dus ook 2 % in tolidine of totaal 91.4 %. In aanmerking genomen, dat er later nog kleine hoeveelheden tolidine te voorschijn kwamen en het deficit ongetwijfeld voor een groot deel op rekening van gevormde harsachtige produkten gesteld moet worden, mag men aannemen, dat er hoogstens enkele procenten van een isomeer ontstaan.

Ten slotte betuig ik mijn dank aan Prof. J. F. EIJKMAN, die mij in de gelegenheid stelde dit onderzoek te verrichten en van wien ik menigmaal goeden raad ontving.

Groningen, 1^e Chem. Universiteitslab., Juli 1908.

Over reactiesnelheden.

DOOR

J. J. VAN LAAR.

1. Velen mijner oud-leerlingen zullen zich herinneren, dat ik jaren geleden eenige colleges wijdde aan de theorie der reactiesnelheden. Ik gaf toen een nieuwe, en wel *thermodynamische* theorie, welke principieel afweek van de algemeen gangbare, waarin twee tegengestelde reactiesnelheden een rol spelen.

Naar aanleiding der jongste discussiën tusschen Prof. SMITS en den Heer WIBAUT¹⁾ ter eener zijde, en Prof. COHEN en Dr. STRENGERS²⁾ ter anderzijde, en in verband met een mondeling gesprek, dat ik dezer dagen met een mijner oud-leerlingen had, zij het mij vergund te dezer plaatse op de kwestie terug te komen, en — om zoo te zeggen over de hoofden der strijdenden heen — mijne denkbeelden hierover in verkorten vorm te publiceeren.

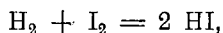
M. i. is dan de gewone theorie onjuist, en wel op grond der volgende overwegingen.

In de oude theorie wordt nl. aangenomen, dat de *totale* reactiesnelheid kan worden voorgesteld als het *verschil* van twee tegengestelde reactiesnelheden, welke theoretisch *evenredig* zouden zijn aan de

¹⁾ Versl. K. Akad. v. Wet. Amsterdam, 13 Juli 1908, bl. 114—116; dit Weekblad 1908, 625.

²⁾ Dit Weekblad 1908, 594.

resp. *concentratiën* (of een macht van deze) der beide systemen. Nemen wij het eenvoudige voorbeeld:



waarbij wordt ondersteld, dat bij de gewone temperatuur joodwaterstof zich vormt uit jodium en waterstof (alles in verdunnen damp-toestand), dan zouden wij dus hebben:

$$s = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{4} K_1 (1 - x)^2 - K_2 x^2,$$

daar de concentratie van H_2 en I_2 ieder $\frac{1}{2} (1 - x)$ en die van HI x bedraagt, wanneer de aanvangsconcentratie van $\text{H}_2 + \text{I}_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ wordt voorgesteld. In bovenstaande vergelijking zouden nu de beide grootheden K_1 en K_2 — de z.g. *reactieconstanten* — wel afhankelijk zijn van de temperatuur, maar *niet* meer van de concentratiën der beide systemen.

Niets is echter m. i. minder waar.

Want het is gemakkelijk in te zien, dat b.v. *in het eerste oogenblik*, wanneer er nog *niets* van het tweede systeem gevormd is, de snelheid s *oneindig groot* zal wezen, om daarna snel af te nemen tot een onder omstandigheden vrij konstante waarde, welke later bij het naderen van den eindtoestand tot 0 zal convergeeren. En dit op geheel denzelfden grond, waarop b.v. de *diffusie* van twee onvermengde gassen in het eerste oogenblik met oneindige snelheid zal geschieden, of wel de diffusie van suiker uit een oplossing van willekeurige concentratie naar zuiver water, of de uitstrooming van een gas in het luchtledige.

En dit wordt door de bovenstaande formule in het geheel niet uitgedrukt. Want bij $x = 0$ nadert s tot de standvastige waarde $\frac{1}{4} K_1$ en niet tot ∞ .

Wel kan men zich *voorstellen*, dat de reactie zóó plaats vindt, dat in ieder tijdsdeel uit $\text{H}_2 + \text{I}_2$ een zekere hoeveelheid HI wordt gevormd, terwijl tegelijkertijd uit het gevormde HI weer een geringe hoeveelheid $\text{H}_2 + \text{I}_2$ wordt teruggevormd. Maar deze beide *fictieve* tegengestelde reacties, waarin men de *werkelijke* reactie kan gesplitst *denken*, bestaan niet *onafhankelijk van elkaar* in dien zin, dat men de beide reactiesnelheden maar heeft *af te trekken*, om de eigenlijke reactiesnelheid te verkrijgen. Veel meer is de teruggaande reactie *thermodynamisch* aan de hoofdreactie verbonden. Telkens, wanneer bij botsing van een H_2 - met een I_2 -molecuul de kans gunstig is voor de vorming van een HI -molecuul, is *in die gunstige kans* reeds *gedisconteerd* het feit, dat dit molecuul niet aanstonds weer zal uiteen-

vallen in $H_2 + I_2$. En of dit nu hetzelfde molecuul is of een ander, dit doet natuurlijk aan dien statistischen kans niets af.

In de oude theorie werd een zoodanig verband wel gevoeld, want daar bij evenwicht $s = 0$ moet wezen, moest alsdan

$$\frac{1}{4} K_1 (1 - x_0)^2 - K_2 x_0^2 = 0$$

zijn, waaruit volgt:

$$\frac{x_0^2}{1 - x_0^2} = \frac{\frac{1}{4} K_1}{K_2},$$

wanneer x_0 de evenwichtswaarde van x voorstelt. Maar daar bij evenwicht ook

$$\frac{x_0^2}{1 - x_0^2} = C$$

is, waarin C de zoogenaamde *evenwichtskonstante* voorstelt, zoo moest noodzakelijk ook

$$\frac{\frac{1}{4} K_1}{K_2} = C$$

zijn, d. w. z. de konstante K_2 der tegengestelde reactie zou in zulk een verband tot die der hoofdreactie K_1 moeten staan, dat

$$K_2 = \frac{\frac{1}{4} K_1}{C}$$

zou wezen.

2. Maar deze theorie is m. i. geheel onjuist.

Thermodynamisch kan men n.l. *wel* iets zeggen aangaande de *totale* reactiesnelheid, maar niets aangaande de boven aangeduide fictieve afzonderlijke snelheden. En de wijze, waarop het vraagstuk is op te lossen, is de volgende.

Evenals bij *diffusie* (van niet-elektrolyten b.v.) de absolute diffusiesnelheid u der opgeloste moleculen kan worden voorgesteld door de eenvoudige vergelijking ¹⁾

$$u = - h \frac{d\mu}{dx},$$

waarin μ de *moleculaire* thermodynamische potentiaal voorstelt der opgeloste stof, $-\frac{d\mu}{dx}$ de afname van μ in de richting x der diffusie, terwijl de konstante h de z.g. „bewegelijkheid” der opgeloste deeltjes

1) Zie mijn Lehrbuch der Elektrochemie, p. 85 e. v. De opgestelde vergelijking leidt onmiddellijk tot de bekende wet van Fick, wanneer de oplossing uiterst verdund is (zie bl. 86 l. c.), maar men is nu ook in staat bij elke willekeurige concentratie de waarde van u te bepalen. Echter moet dan in de vergelijking ook de verandering van de moleculaire potentiaal van het *oplosmiddel* worden ingevoerd, aangezien bij geconcentreerde oplossingen ook het oplosmiddel aan de diffusie, en wel in tegengestelde richting, zal deelnemen.

voorstelt, welke behalve van de temperatuur, ook van den aard van het oplosmiddel, van het *medium* dus, zal afhangen — evenzoo zal bij elke *reactie* voor de reactiesnelheid kunnen worden geschreven:

$$s = \frac{dx}{dt} = h [\mu_1 - \mu_2] c_1, \dots \dots (1)$$

waarin de konstante h wederom een temperatuurfunctie en afhankelijk van de inwendige wrijving van het medium zal zijn; terwijl het verschil $\mu_1 - \mu_2$, d. w. z. het verschil tusschen de *moleculaire* (aequivalent) thermodynamische potentialen van het eerste en van het tweede systeem, behalve van de temperatuur, nog van de *concentraties* der beide systemen zal afhankelijk wezen.

Evenals n.l. bij de diffusie het er slechts op aankomt te weten met welk bedrag de moleculaire potentiaal μ per lengte-eenheid zal afnemen, om de intensiteit u der diffusiesnelheid te bepalen (zijn er n deeltjes in 1 cm^3 , dan stelt $u n$ de stofhoeveelheid voor, welke in 1 sek. door 1 cm^2 diffundeert), zoo komt het er bij de reactie slechts op aan te weten *met welk bedrag de totale potentiaal zal afnemen, wanneer 1 Gr. aeq. van het eerste systeem overgaat in 1 Gr. aeq. van het tweede systeem.*

Met die grootheid zal dan de reactiesnelheid evenredig kunnen worden gesteld, als ook met de hoeveelheid c_1 (of een macht daarvan) van het b.v. in 1 Liter of in 1 cm^3 aanwezige zich omzettende systeem. [Bij de diffusie moest de absolute diffusiesnelheid u eveneens nog met die hoeveelheid worden vermenigvuldigd. (Zie boven).]

Het *tweede* systeem komt thans, wat zijne concentratie betreft, tot uitdrukking in de grootheid μ_2 . Maar het eerste systeem is, wat die concentratie betreft, behalve in c_1 , ook nog in μ_1 vertegenwoordigd.

En hierin bestaat het groote verschil met de oude theorie. Evenmin als men bij de bepaling van de *totale* diffusiesnelheid let op de heen en weer gaande verschuivingen der opgeloste stof in de grenslaag, en alleen het oog gevestigd heeft op de *totale* verschuiving in ééne richting, in die n.l. waarin de potentiaal der opgeloste stof *afneemt* — evenmin let men bij de bepaling van de *totale* reactiesnelheid op de beide tegengestelde reacties, maar alleen op hetgeen er *ten slotte* in ééne richting gebeurt, d. w. z. wederom in de richting, waarin de totale potentiaal *afneemt*.

Uit (1) volgt nu onmiddellijk, dat *bij-evenwicht*, als wanneer $\mu_1 = \mu_2$ wordt, $s = 0$ zal zijn.

Gaat men *bij zeer hooge temperatuur* uit van HI, dan zal thans *dit* systeem in metastabielen toestand verkeren, en zich met een

zekere snelheid in ééne richting in $H_2 + I_2$ omzetten. De snelheid van *deze* reactie, nu in werkelijkheid de tegengestelde reactie, zal worden voorgesteld door de vergelijking

$$s' = \frac{dx'}{dt} = h' [\mu_2 - \mu_1] c_2,$$

waarin thans c_2 de concentratie van het systeem HI voorstelt. De grootheden h' , μ_1 en μ_2 bezitten nu andere waarden dan in (1), omdat de temperatuur anders is, en omdat ook de concentraties der beide systemen (die in μ_1 en μ_2 voorkomen) geheel andere waarden hebben. Ook hier nadert men ten slotte, maar nu aan de andere zijde, tot den evenwichtstoestand.

3. Beschouwen wij thans de nieuwe vergelijking (1) wat nader. Voor μ_1 en μ_2 kan bij $H_2 + I_2 = 2 HI$ geschreven worden:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \left[\mu'_1 + RT \log. \frac{1}{2} (1-x) \right]_{H_2} + \left[\mu'_1 + RT \log. \frac{1}{2} (1-x) \right]_{I_2} \\ \mu_2 &= 2 \left[\mu'_2 + RT \log. x \right]_{HI} \end{aligned} \right\},$$

derhalve voor $\mu_1 - \mu_2$:

$$\mu_1 - \mu_2 = \left[(\mu'_1)_{H_2} + (\mu'_1)_{I_2} - 2 (\mu'_2)_{HI} \right] + RT \log. \frac{1/4 (1-x)^2}{x^2}.$$

Stelt men hierin als naar gewoonte:

$$(\mu'_1)_{H_2} + (\mu'_1)_{I_2} - 2 (\mu'_2)_{HI} = RT \log. C,$$

waarin C de *evenwichtskonstante* voorstelt, dan wordt:

$$\mu_1 - \mu_2 = RT \left[\log. C + \log. \frac{1/4 (1-x)^2}{x^2} \right],$$

en dus:

$$s = \frac{dx}{dt} = hRT \left[\log. C + \log. \frac{1/4 (1-x)^2}{x^2} \right] \times 1/4 (1-x)^2 \dots (2)$$

Bij evenwicht is nu $\frac{x_0^2}{1/4 (1-x_0)^2} = C$, en wordt de factor tusschen [] = 0.

Maar men ziet thans onmiddellijk, dat *in den aanvang* der reactie, wanneer $x = 0$ is of uiterst gering, de term $\log. \frac{(1-x)^2}{x^2}$ tot $\log. \frac{1}{x^2}$, d. w. z. tot ∞ zal naderen. De reactie begint dus met *oneindig groote snelheid*, en hierdoor komt de zoogenaamde *initiaalversnelling*, welke bij *elke* reactie optreedt¹⁾ in een geheel ander licht, en verkrijgt hare *natuurlijke theoretische verklaring*. (Zie het Naschrift.)

1) Zie VAN 'T HOFF-COHEN, Studien zur chemischen Dynamik (1896), bl. 95 e. v.

Niet meer van „chemische inductie” behoeft men te spreken, of van de „versnellende werking”, welke b.v. bij de omzetting van rhombische zwavel in monosymmetrische door de ontstane monosymmetrische zwavel wordt uitgeoefend — maar die bij elke reactie optredende initiaalversnelling heeft nu hare eenvoudige verklaring gevonden in het feit, dat in den aanvang, wanneer de concentratie van het tweede systeem nog 0 is, de potentiaal van dit tweede systeem door den term $RT \log. x$ de waarde $-\infty$ heeft, dus *oneindig veel* in waarde verschilt van den potentiaal van het eerste stelsel.

Maar tengevolge van den *logarithmischen* vorm zal — wanneer er zich een meetbare hoeveelheid van het tweede systeem gevormd heeft — de „reactiekonstante” $K = \frac{1}{4} hRT \left[\log. \frac{1}{4} C + \log. \frac{(1-x)^2}{x^2} \right]$ spoedig tot een vrij konstante waarde naderen, wanneer n.l. — wat bij omzettingen, welke practisch nagenoeg volledig plaats hebben, zoodat de eindwaarde x dicht bij 1 ligt, altijd het geval is — de evenwichtskonstante een zeer groote waarde heeft.

4. Teneinde het verloop dezer „konstante” voor een bijzonder geval, hetgeen tevens een zeer algemeen geval is, na te gaan, schrijven wij voor $\frac{1}{4} hRT \times 2,3026$ de letter λ , en stellen $\frac{1}{4} C = 10^{12}$, hetgeen dus hierop neerkomt, dat $\frac{(1-x_0)^2}{x_0^2} = 10^{-12}$, d. w. z. x_0 bij evenwicht ongeveer $1 - 0,000001 = 0,999999$ zou wezen. Wij verkrijgen dan voor de geheele z.g. reactiekonstante K .

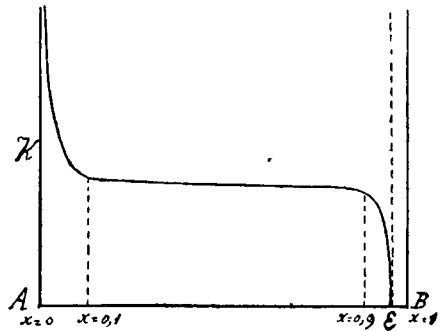
$$K = \lambda \left[12 + 2 \log_{10} \frac{1-x}{x} \right].$$

Hierin kan nu λ zoo groot en zoo klein zijn als men wil. Hoofdzaak is het verloop van den laatsten factor. Ziehier daarvan een overzicht.

$x = 0$	factor = $12 + \infty$	$s = \infty$
10^{-6}	$12 + 12 = 24$	24
10^{-3}	$12 + 6 = 18$	18
0,1	$12 + 1,91 = 13,91$	11,27
0,2	$12 + 1,20 = 13,20$	8,45
0,5	$12 + 0 = 12$	3
0,8	$12 - 1,20 = 10,80$	0,43
0,9	$12 - 1,91 = 10,09$	0,10
0,999	$12 - 6 = 6$	0
(Evenwicht) 0,999999	$12 - 12 = 0$	0

Dit wordt *grafisch* voorgesteld door onderstaande figuur.

Hieruit ziet men ten duidelijkste, dat reeds vrij spoedig — in ons voorbeeld, wanneer zich iets meer dan 0,01 van het tweede systeem gevormd heeft — de oneindig groote konstante tot een bedrag = 15λ is gedaald, om daarna tot $x = 0,9$ slechts af te nemen van 15λ (of van 13λ bij $x = 0,2$) tot 10λ . Eerst bij waarden x , welke zeer dicht bij de eindwaarde 0,999999 liggen, neemt de konstante weer zeer snel af tot 0.



Daar $s = K(1 - x)^2$, zoo zal de reactiesnelheid *zelve* de in de kolom voor s aangegeven waarden bezitten.

Het spreekt vanzelf, dat wanneer de evenwichtskonstante C een nog grootere waarde had gehad, d. w. z. wanneer bij de gegeven temperatuur de omzetting tot een eindwaarde van x zou leiden, welke nog dichter bij 1 ware, in dat geval het vrij konstante interval voor de reactiekonstante K nog uitgebreider ware geweest, b. v. van $x = 0,001$ tot bijna 1.

Maar bij geringere waarden van C , d. w. z. bij zulke reacties, waar de evenwichtswaarde van x niet zoo dicht bij 1 ligt, maar b. v. = 0,8 of 0,5 is, zal de veranderlijkheid van K veel grooter zijn, hetgeen daarmede in verband staat, dat de tegengestelde reactie — welke in de nieuwe theorie reeds in de grondvergelijking (1) of (2) is gediscoonteerd — haar invloed spoediger zal doen gevoelen.

Maar nogmaals: *nooit* zal de gegeven uitdrukking voor s herleid kunnen worden tot den ouden foutieven vorm $s = \frac{1}{4} K_1 (1 - x)^2 - K_2 x^2$, waarin K_1 en K_2 onafhankelijk zouden zijn van x .

Bij *hoogere temperaturen* zal C natuurlijk hoe langer hoe kleiner worden, omdat dan het evenwicht zich hoe langer hoe meer naar de zijde van $H_2 + I_2$ verschuift, d. w. z. naar de zijde van het eerste systeem. Het gevolg hiervan zal zijn, dat de reactiekonstante K der reactie $H_2 + I_2 = 2 HI$ eveneens geringer zal worden.

Over den aard der *temperatuursfunctie* in C en in λ en over den invloed van het *medium*, alsmede over den enormen invloed der *wanden* bij sommige gasreacties zal in een volgende mededeeling nog worden gesproken. Ook zal dan nog iets worden gezegd aangaande

de *integratie* der vergelijking (2), welke thans — speciaal voor het eerste gedeelte met de z.g. initiaal-versnelling — grootere moeilijkheden oplevert. Men zal daarom bij de studie van reactiesnelheden voortaan liever letten op het beloop van $s = \frac{dx}{dt}$, en daaruit de konstanten λ en C afleiden.

Hilversum, 21 Augustus 1908.

NASCHRIFT. (Bij § 3.) Teneinde misverstand te voorkomen, wijs ik er op, dat men naast de door mij verklaarde *algemeen* optredende initiaalversnelling ook soms een versnelling hebben kan door de bij de reactie optredende warmte, of door autokatalyse.

Ook kan men er in den beginne door weer andere oorzaken een *vertraging* intreden. Maar dit zijn *storingen*, waarover men in de meeste gevallen een voor de hand liggende verklaring vinden kan, terwijl de bovenbedoelde normale beginversnelling (of liever zeer groote *begin-snelheid*) tot de natuur der reactie behoort.

(Ingekomen bij de redactie 24 Augustus.)

De Cocabepaling (een slotwoord)

DOOR

M. GRESHOFF.

Naar aanleiding van dr. DE JONG's antwoord op blz. 645, wil ik — om niet in herhaling te treden van wat op blz. 253 al duidelijk genoeg gezegd is — slechts opmerken, dat in mijn laboratorium bij voortdurend een groot aantal coca-analysen wordt verricht voor tal van binnen- en buitenlandsche fabrieken, en dat het daarbij aan contrôle nooit heeft ontbroken. De gewijzigde methode van KELLER is destijds met de door mij ingevoerde in 't laboratorium vergeleken en wij vonden geen aanzienlijk verschil. Voor wien 't nog eens *ab ovo* onderzoeken wil, wordt hier gaarne een plaats ingeruimd! Van de reeks door den geachten schr. geopperde veronderstellingen, als daar zijn: dat ik mijn eigen methode te weinig heb toegepast, dat ik „de toekomst der analytische chemie zou wenschen te benevelen”, ja zelfs dat ik — *horribile dictu!* — „al zijne coca-verhandelingen niet gelezen heb”, is, zoover ik kan nagaan, geen enkele juist. Maar dat doet er ook minder

toe. Verleid door den stijl van sommige Indische dagbladen, komt dr. DE JONG er toe, veel dikke woorden te gebruiken *for nothing*, en hoopt hij een opponens te verpletteren onder mokerslag-achtige beweringen. *Es wird aber doch nicht so heiss gegessen als es gekocht ist*, zegt de Duitscher in zoo'n geval *beruhigend*. Ongetwijfeld zou men dan ook dezen volijverigen en bekwamen Buitenzorgschen chemicus groot onrecht doen, als men hem beoordeelde naar den toon zijner polemieken in het *Chem. Weekbl.*, in *Teysmanniaen* in de *Ind. Mercur*. Hij late nu echter af van zijn verwoeden pennestrijd en behartige den goeden wenk hem door een feiltoonend vriend (dr. G. VAN DER SLEEN) in laatstgenoemd weekblad op blz. 639 gegeven: „op het gebied van coca ligt nog een ruim en dankbaar veld (van arbeid!) open!”

Haarlem, Sept. 1908.

Boekaankondigingen.

Esperanto-sleutel, samengesteld naar de „Esperanto Key” door H. BLOK, uitgave van het „Holanda Esperanta Oficejo, Amsterdam”, Singel 386; prijs 2½ cent, 24 blz.

In verband met het in dit Weekblad medegedeelde over „Internationale Samenwerking” (Deel IV, 1907) 543, vestigen wij gaarne de aandacht op dit boekje, dat ten minste een indruk kan geven van het Esperanto. Wat het doel van den „sleutel”, die slechts 5 gr. weegt, is, leze men zelf in het boekje.

Kolloides Silber und die Photohaloide von CAREY LEA. In deutscher Uebersetzung mit Anmerkungen neu herausgegeben von LÜPP-CRAMER. 147 Seiten. Verlag von THEODOR STEINKOPF. Dresden 1908.

De bekende verhandelingen van CAREY LEA over rood en purperen zilverchloride, zilverbromide en zilverjodide, over heliochromie en over het latente photographische beeld, alsmede die over de allotrope vormen van het zilver, (die wij heden liever kolloïdale vormen van het zilver zouden noemen) zijn oorspronkelijk, ruim twintig jaren geleden, in SILLIMANS *Americ. Journal of Science* verschenen. Ofschoon zij zeker wel niet zoo moeilijk toegankelijk zijn, als CRAMER meent, is het zonder twijfel zeer aangenaam, dat zij thans (in Duitse vertaling), in één deeltje zijn samengevat.

Opmerkingen, door CRAMER hier en daar als noten aan den tekst toegevoegd, verduidelijken den inhoud. Buitendien is een portret van CAREY LEA benevens een korte levensbeschrijving in het boek opgenomen.

Daar de verhandelingen van CAREY LEA tal van belangrijke proeven beschrijven, die ook heden nog op verklaring wachten, liggen daarin voor den beoefenaar der photochemie schatten begraven, die nu wellicht eerder gelicht kunnen worden.

E. C.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresverandering:

F. FONTEIN, Delft, Oostsingel 49.

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,
Amsterdam, Da Costakade 104.**Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.**

Te Amsterdam is bij het middelbaar onderwijs benoemd tot tijdelijk leeraar in de scheikunde de Heer A. WIJNBERG.

De Gemeenteraad te Arnhem stelde aan de H.B.S. met 5-j. c. Dr. C. H. SLITTER tijdelijk aan ter assistentie van den leeraar in de scheikunde en denzelfde tevens als leeraar aan de middelb. school voor meisjes voor natuur- en scheikunde, cosmographie en natuurlijke historie. Aan Dr. D. P. A. VERRIJP werd, naast het onderwijs in de wiskunde aan een van de klassen der H.B.S. met 3-j. c., opgedragen het scheikunde-onderwijs in de handelsklasse dier school.

Te rekenen van 1 September is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan den Heer E. M. VAN DER ZIJL als assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Groningen.

Bij Kon. Besl. van 18 Augustus is benoemd tot vertegenwoordiger der regeering op het van 8 tot 12 September te Genève te houden Eerste Internationaal Congres ter bestrijding van vervalsching van levens- en geneesmiddelen, Dr. H. P. WIJSMAN JR., hoogleeraar te Utrecht.

Acad. examen Utrecht. De waarnemend voorzitter der faculteit van wis- en natuurkunde, Prof. Dr. F. A. F. C. WENT, verzoekt allen, die na de groote vacantie van dit jaar te Utrecht het propaedeutisch examen voor de geneeskunde of een der candidaatsexamens in de faculteit van wis- en natuurkunde wenschen af te leggen, zich daartoe schriftelijk bij hem aan te melden vóór of op 19 September a.s.

Consulent voor landbouwzaken. Naar de „N. R. C.” verneemt, is bij de regeering in overweging, na gehouden overleg met Gedeputeerde Staten van Friesland, den provincialen consulent voor landbouwzaken in Engeland, Dr. J. J. L. VAN RIJN, te Londen, van die provincie over te nemen, teneinde hem in dezelfde betrekking voor het Rijk aan te stellen.

Te Rotterdam zijn verschenen voorstellen van B. en W., die de bedoeling hebben den gemeentelijken keuringsdienst van voedingsmiddelen, die tot dusver een onderdeel uitmaakte der administratie van het openbaar slachthuis, te maken tot een afzonderlijken tak van dienst, in verband waarmede Dr. A. LAM, tot dusver scheikundige onder den directeur van het abattoir, wordt voorgedragen voor de betrekking van directeur-scheikundige der nieuwe inrichting op een jaarwedde van f3000 à f4000. De nieuwe dienst wordt ook in een afzonderlijk gebouw gehuisvest.

Om te voorkomen, dat de directeur van het abattoir, die boven zijn wedde als zodanig een toelage van f500 ontving voor zijn bemoeiingen met den keuringsdienst, niet in tractement zal achteruitgaan, wordt te gelijk voorgesteld hem de genoemde som als persoonlijke toelage te blijven toekennen.

Verordening keuringsdienst te Rotterdam. Het lid van den raad de Heer P. VAN ROSSUM heeft op de voorgestelde verordening op den keuringsdienst van voedingsmiddelen het volgende amendement voorgesteld:

Art. 4. De jaarwedden bedragen: van de assistent-scheik. f1500—f2600.

Zulks in plaats van de f1100—f2000, door B. en W. voorgesteld.

Bij aanneming van dit amend. de periodieke verhooging op f300 te stellen. De Heer VAN ROSSUM zegt ter toelichting van dit amendement, dat hij van oordeel is, dat het voorgestelde tractement voor de assistent-scheikundigen of te hoog, of te laag is. Te hoog, indien men de betrekking als een tijdelijke beschouwt, zooals b.v. die van de assistent-geneeskundigen; te laag, indien men de betrekking als van meer blijvenden aard wensch aangemerkt te zien.

De *Vereeniging voor Waterleidingsbelangen in Nederland* hield 4 September te Leiden hare 10^{de} algemeene vergadering onder voorzitterschap van den Heer D. DROST, ingenieur-onderdirecteur der gemeente-waterleidingen van Amsterdam. Deze deelde in zijn openingsrede o.a. mede, dat het aantal waterleidingen in ons land dit jaar slechts met enkele werd vermeerderd, die voor Bodegraven en voor Heerlen. Voor Boskoop en Sneek zijn waterleidingen in uitvoering; te Hoorn is een onderzoek voor stichting eener grondwaterleiding in vollen gang; in Noordwijk en op Overflakkee zijn onderzoekingen voor waterleidingen gaande. Hardinxveld besloot tot het stichten eener waterleiding, Krimpen a/d. IJssel, Krimpen a/d. Lek en Lekkerkerk tot een gemeenschappelijke waterleiding. In Oosterbeek en in Purmerend werd concessie verleend; in 's-Graveland is stichting eener waterleiding in voorbereiding. In Indië is de waterleiding voor Semarang nog in voorbereiding en is de waterlevering te Medan begonnen.

In ons land hadden in 1906 van de 1124 gemeenten met gemiddeld 5,632,117 inwoners slechts 117 geheel of gedeeltelijk een eigen watervoorziening voor totaal 2,400,000 zielen. Dus van de bevolking van Nederland had ruim 57 pct., over 1000 gemeenten verdeeld, nog geen waterleiding, en derhalve aan goed en goed gedistribueerd water gebrek.

Besloten werd aan de commissie voor verbeterd materiaal van dienst- en binnenleidingen te verzoeken diligent te blijven ten einde hare onderzoekingen voort te zetten.

De Heer BRONKHORST, directeur der waterleiding te Helmond, deelde een en ander mede omtrent zijn ervaringen met buiten- en binnenleidingen systeem-Dr. N. G. VAN HUFFEL¹⁾. Deze buizen onderscheiden zich van de gewone looden buizen met tinvoering door een lakovertreksel, dat de verbrokkeling der tinlaag belet, over welke verbrokkeling door Dr. VAN HUFFEL zelf in 1904 te Middelburg uitvoerige mededeelingen zijn gedaan.

De gegevens te Helmond loopen over pl.m. 8000 K.G. buis systeem-VAN HUFFEL, verdeeld over ong. 180 perceelen. De uitgezaagde stukken, welke 2-3½ jaar in gebruik zijn geweest, zijn nog als nieuw en vertoonen zoowel de laklaag als na verwijdering van deze tinvoering nog geheel onaangetast.

Het systeem-VAN HUFFEL kan dus als een afdoende oplossing beschouwd worden van de sinds 8 jaren hangende quaestie der binnenleiding. Dat geen financieele bezwaren in den weg staan toont spr. nog op 2 wijzen aan.

Voereerst berekent hij hoelang bij verschillende veronderstelden levensduur der gewone tinvoering-buizen de buizen systeem-VAN HUFFEL moeten duren om tot gelijke jaarlijksche afschrijving te komen, zoodat de meerdere aanschaffingskosten ten volle gedekt worden door langeren levensduur. Waar dan bijv. blijkt, dat de lakbuis 40 jaar zich goed houden moet tegen de gewone tinvoeringbuis 30 jaar, bestaat, gezien de tot dusver verkregen resultaten, alle grond om aan te nemen, dat werkelijk de buis VAN HUFFEL feitelijk niet duurder is dan de gewone tinvoeringbuis.

In de tweede plaats echter doet de bedekking met de laklaag een dunne tinvoering voldoende zijn, waardoor buizen systeem-VAN HUFFEL geleverd kunnen worden, welke zelfs bij aanschaffing niet duurder zijn dan gewone tinvoeringbuizen, die dikke tinvoering vereischen.

Bij de discussie over deze voordracht werd door sommige aanwezigen het een en ander medegedeeld omtrent hun bevindingen met dit buizen-systeem en circuleerden eenige gebruikte specimina hiervan.

Vervolgens was aan de orde de bespreking van de wijze van bacteriologisch wateronderzoek, welk punt ook in de 9^{de} alg. vergadering behandeld was.

Door Dr. KEMNA, dir. der waterleiding te Antwerpen, was toen een methode aangegeven om het bacteriologisch onderzoek en het toezicht gemakkelijker

1) Chem. Weekblad I, 901 (1904).

en minder kostbaar te maken in het belang van de kleinere gemeenten en waterleidingen, voor welke het bezwaarlijk is een wetenschappelijk onderzoek geregeld aan het bedrijf te verbinden. Aan een mecanicien wordt opgedragen de gelatineplaten te gieten en het aantal kolonies te tellen en hij houdt den bacterioloog op de hoogte van zijn bevindingen.

Sedert had het bestuur bij eenige bekende bacteriologen advies ingewonnen, naar aanleiding waarvan ingekomen waren rapporten van Dr. RINGELING, directeur van den gemeentelijken gezondheidsdienst te Amsterdam, en den Heer A. VAN DELDEN, scheikundige-bacterioloog der Rotterdamsche drinkwaterleiding. Hun conclusies, dat men geen wetenschappelijk onderzoek mag laten verrichten door niet-wetenschappelijk gevormde personen, dat de leiding van een filterbedrijf moet berusten op wetenschappelijken grond en dat in het belang van het bedrijf, d. i. van de volksgezondheid te verrichten onderzoekingen niet mogen vervangen worden door proefnemingen van niet-wetenschappelijk gevormde personen, werd nader verdedigd door de Heeren N. VAN DER SLEEN, bacterioloog (Haarlem), P. HUFFNAGEL, dir. der Rotterdamsche waterleiding, en L. W. HAVELAAR, dir. der waterleiding te Haarlem, terwijl Dr. H. J. VAN 'T HOFF, bacterioloog (Rotterdam) als zijn gevoelen uitsprak, dat men toch ook met de werkelijkheid moet rekenen en dat hem daarom het denkeeld van Dr. KEMNA tot zekere hoogte wel toelachte. Hier tegenover verklaarde de Heer HUFFNAGEL, dat het verkeerd ware een lapmiddel toe te passen, dat de zaak toch niet vooruit bracht, en dat een afdoende oplossing alleen te verkrijgen zou zijn door de waterleiding te dwingen tot een behoorlijk bacteriologisch onderzoek.

(Ontleend aan een verslag uit de „N. R. C.”)

Gemeentelijke Gezondheidsdienst van Amsterdam. Wij ontvingen van den Amsterdamschen Gezondheidsdienst een bulletin, waarin van de melk, door een 200-tal slijters in de maand Juni aan de keurmeesters hetzij als volle, hetzij als verdunde melk verkocht, het soortelijk gewicht, het vetgehalte en de prijs per Liter wordt opgegeven met vermelding van de namen en woonplaatsen der slijters. Door cursiveering wordt aangegeven, welke monsters als onvoldoende van samenstelling worden beschouwd.

Verder wordt van een 40-tal botermonsters, eveneens met vermelding van de namen en woonplaatsen der winkeliers, het watergehalte, de prijs en de al of niet aanwezigheid van boorzuur medegedeeld.

Wij hebben ons tot den Gezondheidsdienst gewend met de vraag naar de beteekenis van dit bulletin, en verkregen ten antwoord, dat men, door dergelijke mededeelingen op ruime schaal te verspreiden, tegemoet wil komen aan het bezwaar, dat het Jaarverslag niet in handen komt van het groote publiek, dat hierbij toch het meeste belang heeft, en dit spoediger wil inlichten omtrent de qualiteit der voedingsmiddelen, die het koopt. Verder wil men ook langs dezen weg nòg meer bevorderen den verkoop van uitsluitend goede waren.

Het plan is, op deze wijze allengs een overzicht te geven van de samenstelling der voedingsmiddelen over de geheele stad.

Chemisch Jaarboekje 1908—'09.

De redactie van het Chem. Jaarb. vraagt de adressen van:

M. SNEL, T., Dr. H. GERLINGS, A. BEER, cand. scheik. ing., A. BOXMAN
DIEMONT, T., J. S. GALLAY, T., J. A. HOFFELMAN, T., I. F. DRUGHORN, chem.
cand., J. T. BORNWATER, chem. cand., Mej. J. M. A. HOEFLAKE, chem. cand.,
J. W. TERWEN, chem. cand., P. CALAND, chem. cand., J. SMIT, chem. cand.,
H. L. DE LEEUW, chem. cand., A. L. DIJKSTRA, scheik. ing.

Errata Chemisch Jaarboekje 1908—'09.

In het juist verschenen, of over eenige dagen verschijnend, Chemisch Jaarboekje gelieve men, behalve die, genoemd op blz. 335, de volgende verbeteringen te willen aanbrengen:

In de adreslijst van de leden der N. C. V.:

- C. J. SNIJDERS JR., Delft, Voorstraat 67, cand. scheik. ing.
 Dr. W. H. BLOEMENDAL, Leiden, Ap.
 Mej. M. MIJERS, Utrecht, Ap. aan de Univ. Klinieken.
 J. G. ROEST, Leeuwarden, Nauw 182, T., S. Botercontr. station der Fr. Mij. van Landbouw.
 C. HOUTMAN, Schiedam, Scheik. ing., Dir. der Schiedamsche Alkoholfabriek.
 F. LIEBERT, Helder, Hoofdgracht 19, scheik. ing., oceanografisch assistent aan het Rijksinstituut voor het onderzoek der zee.
 H. GOUWENTAK, Venlo, is niet meer L. R. H. B. S.
 H. T. BRUIGOM, Rijswijk (Z.-H.), Emmastraat 4, T., ass. analyt. scheik. T.H.S.
 F. FONTEIN, Delft, Achterom 3b, T., ass. analyt. scheik. T.H.S.
 J. G. JURLING, 's-Gravenhage, Weimarstraat 138, scheik. ing., ass. voor chem. technologie T.H.S.
 J. KNOPPERS, Meppel, Ap.,
 Dr. J. J. VAN ECK, Leiden, Wasstraat 38, Dir. S. v. d. Keuringsdienst van eet- en drinkwaren, priv. doc. in de voedingsmidd. chem. a. d. Univ.
 Dr. N. SCHOORL, Utrecht, Ap., Hoogl. in de pharm. en anal. chemie, mikrochem. en toxicol.
 H. D. STEENBERGEN, Leeuwarden, T., L. aan het Inst. POUTSMA.
 Dr. N. H. HOGERVORST, Winterswijk, L. R. H. B. S.
 Dr. H. B. HOLSBOER, Arnhem, L. H. B. S. 5-j. c.
 Dr. A. LAM, Rotterdam, 's-Gravendijkwal 6, Gemeente-Lab. Keuringsd. van Voedingsmidd., West Zeedijk 592, S. v. d. Gem. Keur. d. v. voed. midd.
 D. A. COCHERET, Arnhem, Sweerts de Landasstraat 49, chem. docts., L. H. B. S. 3-j. c.
 F. MENTHEN, Utrecht, Schroeder van der Kolkstraat 4, pharm. docts.
 S. C. J. OLIVIER, Wageningen, Hoogstraat 236, scheik. ing., ass. R. Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool.
 Dr. J. REIDING, Rotterdam, 's-Gravendijkwal 159, L. H. B. S. 3-j. c.
 Dr. J. OLIE JR., Amsterdam, Huidekooperstraat 19.
 Dr. W. REINDERS, Delft, Hoogl. anorg. en phys. scheik. T. H. S.
 Mej. E. VAN WEST, Rotterdam, Noordsingel 30, scheik. ing., ass. S. bij de Gem. Keur. d. v. voed. midd.
 E. M. VAN DER ZIJL, Winschöten, scheik. ing., L. H. B. S.

In de adreslijst van niet-leden der N. C. V.:

- H. GRAVESTEN, Delft, T., ass. microchemie T. H. S.
 A. J. VAN PESKI JR., Delft, scheik. ing., ass. analyt. scheik. T. H. S.
 M. VOORZANGER, Delft, scheik. ing., ass. analyt. scheik. T. H. S.
 F. L. WEISS, Delft, scheik. ing., ass. analyt. scheik. T. H. S.
 J. TIELROOY, Delft, scheik. ing., ass. v. anorg. en phys. scheik. T. H. S.
 J. B. NACHENIUS, Gorinchem, S. a. d. suikerfabr. „Hollandia”.

Vraag en aanbod.

Lid N. C. V. wenschte den 4^{en} Jaargang 1907 van het Chem. Weekblad over te nemen. Aanbiedingen aan de redactie te zenden.

* * *

Kan een onzer lezers ons inlichten omtrent de vraag of er in Duitschland bestaat het diploma van „hulp-chemicus”. Zoo ja, wat hiervoor de eischen zijn, of ook buitenlanders dit kunnen verkrijgen en waar en wanneer het examen daarvoor wordt afgenomen: