CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Het auteursrecht van den inhoud van dit blad wordt verzekerd volgens de Wet v. 28 Juni 1881, St. bl. N°. 124

Nr. 50. **16 December 1911.** **8e Jrg.**

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging (cand. leden, adresveranderingen, agenda alg. verg., begrooting 1912, motie). – Dr. P. J. MONTAGNE, Over de „oorzaak" der Beckmann's-omzetting. — Dr. P. A. MEERBURG, Verband tusschen geleidingsvermogen en zoutgehalte en tusschen geleidingsvermogen, chloorgehalte en hardheid. — Aanvulling. — Personalia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Leden (per 1 Januari 1912):

H. J. F. WANNA, Apotheker, Alkmaar,
voorgedragen door de Heeren H. BAUCKE, scheik. ing., Amsterdam en W. TH CLOUS, scheik. ing., Alkmaar.

P. HASSELBACK, assistent anal. scheik. aan de T.H.S., Hypolitusbuurt 19, Delft,
voorgedragen door Dr. P. A. MEERBURG en den Heer W. J. PELLE, scheik. ing., beiden te Utrecht.

P. H. BEYER, chem. cand., Nieuwe Prinsengracht 126, Amsterdam,

S. C. BOKHORST, chem. cand., Nieuwe Prinsengracht 126, Amsterdam,
voorgedragen door Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN en Dr. T. VAN DER LINDEN, beiden te Amsterdam.

Adresveranderingen:

H. J. DOORNBOSCH, leeraar Gem. H.B.S. en Openbare Handelsschool, Groote Markt 37, Groningen.

W. VAN DORSSEN, Kramat 1, Weltevreden.

* * *

Agenda voor de

Algemeene Vergadering

te houden op **Vrijdag 22 December 1911** te **10½ uur**, in het Organisch Chemisch Laboratorium, Catharijnesingel, Utrecht.

a. Opening van de Vergadering.

b. Bespreking van de door den Penningmeester ingediende begrooting voor 1912 (zie hierachter).

Mededeelingen omtrent den stand der geldmiddelen.

c. Besprekingen omtrent uitgaaf van het Chemisch Jaarboekje.

d. Benoeming van drie afgevaardigden, die de Nederlandsche Chem.

Begrooting 1912.

Inkomsten.		Uitgaven.	
Contributie van 500 leden à f 7.50	f 3750.—	Bureaukosten Secretaris	f 120.—
Entrée's van 35 nieuwe leden à f 2.50	„ 87.50	„ Penningmeester	„ 50.—
Porto-vergoeding voor 70 buitenl. leden à f 1.—	„ 70.—	Algemeene Vergaderingen	„ 150.—
Rente	„ 100.—	Bestuursvergaderingen	„ 100.—
		Honorarium Secretaris	„ 250.—
		Commissiën	„ 100.—
		Bijdrage physico-chem. tabellen. .	„ 100.—
		„ v. 't Hoff-comité	„ 100.—
		Weekblad:	
		505 exempl. à f 2.75 . f 1388.75	
		10 extra vellen . . . . „ 210.—	
		Cliché's . . . . . „ 150.—	
		Honorarium redacteur „ 500.—	
		„ bijdragen „ 200.—	
		Onkosten redacteur . „ 150.—	
		Extra porto Buitenland „ 70.—	
			„ 2668.75
		Reserve Jaarboekje 1912/13: een derde van het bedrag	„ 210.—
		Onvoorziene uitgaven ter beschikking van het bestuur	„ 158.75
	f 4007.50		f 4007.50

Vereeniging bij de Association Internationale des Sociétés Chimiques zullen vertegenwoordigen.

e. Mededeelingen omtrent het 8ste Internationale Congres voor Toegepaste Scheikunde Washington-New York.

f. Mededeelingen van algemeenen aard.

g. Voordracht van Prof. Dr. ERNST COHEN, Utrecht: „Het probleem der affiniteit".

h. Voordracht van Dr. N. L. SÖHNGEN, scheik. ing., Delft, „Den invloed van eenige kolloïden op de omzettingen der eenvoudige stikstofverbindingen door microben".

i. Behandeling van de motie ingediend door Dr. E. VAN DE STADT, Zaandam. Motie en toelichting zijn hieronder afgedrukt.

j. Wat verder ter tafel zal worden gebracht.

J. RUTTEN, T., *Secretaris*,
1 Trekvlietplein, 's-Gravenhage.

* * *

Het Algemeen Bestuur bericht, dat de onderstaande motie met toelichting **door het lid Dr. E. van de Stadt is ingediend,** ter behandeling op de Algemeene Vergadering van 22 Dec. 1911.

Voorgestelde motie.

De Nederlandsche Chemische Vereeniging in hare vergadering van 22 December 1911,

Kennis genomen hebbende van de correspondentie tusschen haar Bestuur en dat van de Maatschappij voor Pharmacie,

Gehoord de discussies,

Betreurt ten zeerste, dat het bestuur der Maatschappij voor Pharmacie propaganda maakt voor de opvatting, dat de Pharmaceutische opleiding *alleen* iemand voor voedingsmiddelenscheikundige en tevens voor analyticus geschikt maakt, waardoor in den laatsten tijd niet alleen iedere apotheker, die zoo juist de Hoogeschool heeft verlaten, maar ook apothekers, die jaren lang zich niet op het gebied van het praktisch onderzoek hebben bewogen of zich nooit op dat onderzoek hadden toegelegd, zich gerechtigd achten zich aan het publiek als zoodanig voor te doen;

Geeft als haar oordeel te kennen, dat de academische opleiding voor doctor in de scheikunde, scheikundig ingenieur en apotheker beschouwd moet worden als een voorbereidende opleiding in bovengenoemde richtingen;

Acht het nutteloos uit te maken, welke opleiding het meest geschikt maakt voor bovengenoemde werkkringen, daar op het oogenblik niemand krachtens het radicaal maar eerst, na verkrijging van het radicaal in de praktijk, daarvoor de capaciteiten verwerft;

Spreekt de wenschelijkheid uit, dat van overheidswege de eischen vastgesteld worden, waaraan voedingsmiddelenscheikundigen en handelsanalytici moeten voldoen

En gaat over tot de orde van den dag.

Toelichting:

Een enkel woord naar aanleiding van de briefwisseling tusschen de besturen der Chemische Vereeniging en der Mij. voor Pharmacie.

Officieele besturen zijn allicht geneigd, wanneer verschillende categoriën door hen vertegenwoordigd worden, er naar te trachten allen tevreden te stellen. Dat mag misschien de reden zijn, dat het standpunt door het bestuur der Chemische Vereeniging ingenomen, slechts weinigen bevredigt.

Daarom is het misschien wel goed, dat iemand, niet door officieele banden gebonden, ook in deze zijn meening, die allicht die van velen is, eens bekend maakt.

Het is wel eens noodig, er op te wijzen, dat angstvallig door het bestuur der Mij. voor Pharmacie vermeden wordt, bewijzen aan te voeren. Alleen losse beweringen treft men aan in de propaganda-artikelen, die door het bestuur der Mij. voor Pharmacie worden gepubliceerd om de apothekersopleiding als de alleenzaligmakende voor analytici te doen beschouwen.

Dat zij dit is, bevestigen mijne inlichtingen volstrekt niet. Het is natuurlijk zeer te prijzen in het bestuur der Mij. voor Pharmacie, dat zij tracht de apothekers een meer wetenschappelijken werkkring te verschaffen, waar door de omstandigheden de vroeger hun toegewezen werkkring hun geen bevrediging meer geeft, maar mij dunkt, dat zij niet tegelijkertijd daarmede de chemici en technologen (scheik. ing.) als analytisch minderwaardig mag qualificeeren, want waar dat bestuur eerst getracht heeft voor de pharmaceuten beslag te leggen op het gebied der voedingsmiddelenchemie, wil zij ook nu beslag leggen op het gebied der analytische scheikunde.

En toch blijkt uit de praktijk, dat slechts zeer weinige der particuliere laboratoria van beteekenis onder de directie staan van apothekers.

Overal komt echter op den voorgrond een streven om langs officieelen weg de pharmaceuten te pousseeren in Staats- en Gemeentebetrekkingen, een natuurlijk gevolg van de groote werkzaamheid van het ijverige bestuur der Mij. voor Pharmacie.

Maar nemen wij eens aan, dat de a.s. apothekers op het oogenblik inderdaad een goede analytische opleiding ontvangen (hetgeen bij mij nog aan sterken twijfel onderhevig is), dan is dat stellig ook het geval bij chemici en technologen (scheik. ing.), terwijl ik met besliste zekerheid kan verklaren, dat voor een 10-tal jaren de apothekers, zeer weinig analytisch gevormd, de Hoogeschool verlieten.'

Door de propaganda in algemeene termen van het bestuur der Mij. voor Pharmacie worden niet alleen de chemici en technologen (scheik. ing.) in een hoek gedrukt, maar worden tevens die pharmaceuten, die zeer zeker niet in de bedoelde richting gevormd zijn, en die misschien een 10- of 20 tal jaren nooit of zeer weinig analytisch werkten, voorzien van het aureool „bekwaam analyticus" te zijn krachtens hun radicaal.

Neen, laten zij het maar eerlijk bekennen, de apotheker heden ten dage vindt geen voldoening meer in zijn werkkring en zoekt naar een andere bezigheid naast de weinig omvattende van contrôle zijner apotheek. En men heeft gezocht en denken te vinden in de voedingsmiddelchemie een arbeidsveld voor de academisch-gevormde apothekers, omdat, waar het voedingsmiddelenonderzoek binnen korten tijd een algemeene regeling van staatswege zal vereischen, gezien het feit, dat bijna iedere plaats een of meer apothekers telt, die daarvoor het best zouden zijn te gebruiken.

Maar dan moeten zij het paard niet achter den wagen spannen. In plaats van eerst de eischen voor de aankomende apothekers grondig te herzien en hunne opleiding in de gewenschte richting te sturen en vervolgens een scherpe scheiding te maken tusschen hen, die *vóór* die verbeterde opleiding hun radicaal haalden en hen, die dat *daarna* verwierven, decreteerden zij het apothekersradicaal tot datgene wat zij zouden wenschen, dat het ware, waarschijnlijk gedachtig aan het woord „met het ambt komt het verstand".

Wordt het nu niet tijd langzamerhand ook van die zijde te erkennen, dat, wanneer aan de universiteit zijner studie iemands opleiding in analytische richting voldoende was, toch, zoowel chemici als technologen (scheik. ing.) en pharmaceuten daar slechts een *voorbereidende* ontwikkeling hebben verkregen in die richting.

Dat ze daar de kennis hebben verworven, noodig om zich in de praktijk tot goede analytici verder te ontwikkelen en dat eerst, wanneer ze daarin hun sporen hebben verdiend, zij het recht hebben zich als analytisch bekwaam bij het publiek aan te melden.

E. VAN DE STADT.

ÖVER DE „OORZAAK" DER BECKMANN'S-OMZETTING

DOOR

P. J. MONTAGNE.

(Uit een lezing, gehouden in de vergadering van de „Leidsche Chemische Kring" van 2 November 1911.)

Onder Beckmann's-omzetting verstaat men de overgang van oximen in gesubstitueerde amiden, en de vraag doet zich daarbij voor, of deze overgang inderdaad plaats vindt bij de oximen zelf, dan wel bij daaruit ontstane derivaten. Reeds terstond na de ontdekking van deze atoomverschuiving, die plaats had onder invloed van PCl_5, veronderstelde BECKMANN [1]), dat deze niet zou plaats vinden bij de oximen, maar bij de daaruit ontstane imidechloriden (oxime-esters van HCl):

$$\begin{array}{ccccc} R-C-R & & R-C-R & & R-C-Cl \\ \| & \rightarrow\!\!\!\rightarrow & \| & \rightarrow\!\!\!\rightarrow & \| \\ NOH & & N-Cl & & N-R. \end{array}$$

Een intermediaire oxime-estervorming wordt nu door velen aangenomen; daarnaast laten zich evenwel enkele stemmen hooren, die aannemen, dat de atoomverschuiving bij de oximen zelf plaats heeft, en aan de stof, die de atoomverschuiving veroorzaakt, de rol van katalysator toebedeelen. BECKMANN [2]) zelf heeft dit al betrekkelijk spoedig aangenomen; en ook WERNER [3]) en AUWERS en CZERNY [4]) zijn van dezelfde meening. Gronden hiervoor vonden zij daarin, dat met zeer verschillende middelen de omzetting plaats vindt, en men nu niet in al die gevallen een wisselwerking kan aannemen tusschen de groep OH en de stof, die de atoomverschuiving veroorzaakt. Bovendien heeft een enkele maal de atoomverschuiving plaats zonder dat er een andere stof bij is, enkel door verwarming. Zoo gaat 2-oxy-5-methylbenzophenonoxime door destilleeren over in oxymethylbenzoëzuuranilide. AUWERS en CZERNY [4]) vinden hierin een steun voor de opvatting van de Beckmann's-omzetting als een katalytisch proces; er ontstaan geen tusschenproducten, maar er heeft een directe overbrenging van een minder stabiel systeem in een stabieler plaats.

Tot een eenigszins andere conclusie zijn HENRICH en RUPPENTHAL [5])

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 998 (1886). 2) Ibid. **27**, 300 (1894).
3) Ibid. **29**, 1146 (1896). 4) Ibid. **31**, 2693 (1898). 5) Ibid. **44**, 1533 (1911).

gekomen; zij nemen aan, dat aan de atoomverschuiving een zoutvorming voorafgaat, zoodat de omzetting niet bij het vrije oxime, maar bij het daaruit ontstane zout zou plaats vinden. Zij hebben dit onderzocht voor de inwerking van PCl_5. Wordt aan benzophenonoxime in aetherische oplossing bij kleine gedeelten PCl_5 toegevoegd, dan scheidt zich eerst een witte stof af, de HCl-verbinding van het benzophenonoxime; na toevoeging van meer PCl_5 gaat deze witte stof in oplossing onder vorming van een geel chloride, waaruit met water het omleggingsprodukt ontstaat. Het schijnt dus wel, alsof de vorming van een HCl-verbinding aan de omzetting vooraf moet gaan; en in overeenstemming hiermede geven die oximen, die met PCl_5 niet omgelegd worden, met HCl geen zouten.

Deze door HENRICH gevonden feiten en gegeven beschouwingen zijn eenigszins moeilijk in overeenstemming te brengen met reeds vroeger gedane waarnemingen, dat de omlegging soms ook in *alkalische* vloeistof plaats vindt. Zoo gaat benzophenonoxime zoowel in alkalische als in pyridine-oplossing met benzolsulfochloride in benzanilide over [1]; en het is nu moeilijk aan te nemen, dat in deze alkalische vloeistof zich eerst de HCl-verbinding van het benzophenonoxime zou gevormd hebben. *Noodzakelijk* voor de omzetting is de zoutvorming dus wel niet; ten minste niet voor *alle* stoffen, die de omzetting veroorzaken. [2]

De voorstelling, die BECKMANN het eerst gehuldigd heeft: dat de omzetting zou plaats vinden bij de imidechloriden ($R_2C = NCl$) is later o.a. door HANTZSCH [3] overgenomen en tot op den huidigen oogenblik gangbaar gebleven. Nu is evenwel het vorige jaar door STIEGLITZ en PETERSON [4] een onderzoek gepubliceerd over het p-chloorbenzophenonchloorimide (α- en β-vorm) $\begin{matrix}Cl\cdot C_6H_4\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C = NCl$, waaruit blijkt, dat deze verbinding onder gewone omstandigheden (bij kamertemperatuur en kort verhitten tot op 100°) geen Beckmann's omzetting ondergaat. Zij trekken daaruit het besluit, dat bij inwerking van PCl_5 op ketoximen de verbinding $\begin{matrix}R-C-R'\\ \|\\ NCl\end{matrix}$ *geen* tusschenprodukt is. Uit hun publicatie is helaas niet met zekerheid af te leiden, of de poging tot omlegging bijv. met PCl_5 of Beckmann's-mengsel plaats gehad heeft; is dit niet geschied, dan zou het onderzoek veel van zijn waarde verliezen. De mogelijkheid bestaat toch, dat dit imidechloride niet op

1) WERNER en PIQUET, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4300 (1904).
2) Zie ook beneden de onderzoekingen van MITSURU KUHARA.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3579 (1902). 4) Ibid. **43**, 784 (1910).

zich zelf, maar wel in tegenwoordigheid van een katalysator een atoomverschuiving ondergaat.

De voorstelling, door SLUITER [1]) gegeven, is een analogon van die van BECKMANN. SLUITER heeft de omzetting van acetophenon in geconcentreerd zwavelzuur nagegaan, en meent uit de groote warmteontwikkeling bij het oplossen van het oxime in het zwavelzuur te mogen afleiden, dat hier geen zoutvorming plaats gevonden heeft (additie van HCl aan het oxime in aetherische oplossing geeft nagenoeg geen temperatuursverhooging), maar afsplitsing van een mol. water onder vorming van een oxime-ester:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = NOH + H_2SO_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = NOSO_3H + H_2O.$$

Bewijzen voor de juistheid van deze veronderstelling heeft hij niet kunnen aanbrengen.

MITSURU KUHARA en YOSHINOSI TODO [2]) geven een voorstelling, die feitelijk een combinatie van de beide vorige is; ze nemen n.l. aan, dat de omzetting plaats zal hebben bij de zouten van de oxime-esters [3]); de omlegging met acetylchloride heeft dan zoo plaats:

$$C_6H_5-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5 \longrightarrow \left(\begin{matrix} C_6H_5-\underset{\underset{HCl\,.\,N\,.\,O\,.\,COCH_3}{\|}}{C}-C_6H_5 \end{matrix}\right) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5-CO\,.\,COCH_3 \\ \| \\ HCl\,.\,N-C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ HN\,.\,C_6H_5 \end{matrix} + CH_3\,.\,COCl.$$

Het acetylchloride komt dus weer vrij; een geringe hoeveelheid is dus voldoende om een groote hoeveelheid oxime om te zetten; het experiment leert, dat dit inderdaad het geval is. [4])

Dat het HCl hier noodzakelijk is voor de omzetting blijkt in de eerste plaats uit het feit, dat acetyl-diphenylketoxime alleen in tegenwoordigheid van HCl een omzetting ondergaat. En in de tweede plaats is de hoeveelheid omgezet acetyl-diphenylketoxime evenredig aan de toegevoegde hoeveelheid HCl: 1 mol. oxime-ester bijv. met 0.20 mol. HCl vormt 0.20 mol. amide. (Uit bovenstaande verg. volgt, dat het HCl verbruikt wordt (vorming van acetylchloride), en niet meer geregenereerd; na verbruik van het HCl houdt dus de omzetting op.)

Bij de tot nu toe behandelde voorstellingen trachtte men enkel en alleen een antwoord te geven op de vraag, bij welke verbindingen de

---

1) Rec. trav. chim. **24**, 372 (1905).
2) Mem. of Col. of Sc. a. Eng. Kyoto II, 387 (1909—1910).
3) De zoutvorming is alleen noodzakelijk bij de oxime-esters van zwakke zuren; de esters van sterke zuren (bijv. van benzolsulfonzuur) ondergaan de omzetting ook zonder dat HCl aanwezig is.
4) MITSURU KUHARA en TANDAKA KAINOSHÔ, loc. cit. I, 254 (1903—1908).

Beckmann's-omzetting plaats vond: bij het oxime, of bij een derivaat? Sommige onderzoekers zijn echter nog iets verder gegaan; zij trachtten een antwoord te geven op de vraag, *waarom* die omzetting plaats had; zij wilden een *oorzaak* voor die omzetting vinden.

MITSURU KUHARA zoekt de oorzaak van de omzetting hierin, dat in de verbinding $\begin{matrix} R-C-R \\ \| \\ NO\,.\,COR' \end{matrix}$ de zuurrest de neiging zal vertoonen zich van de stikstof af te scheiden; de bewegelijkheid van de zuurrest kan nu beschouwd worden in nauw verband te staan met de negativiteit; hoe negatiever de zuurrest is, des te losser zal de band met de stikstof zijn. In overeenstemming met deze beschouwingen is het experiment, dat leert, dat de snelheid van omzetting des te grooter is, naarmate de zuurrest van een sterker zuur afkomstig is. Bij de acetylverbinding (azijnzuur is een zwak zuur) is de bewegelijkheid zeer gering; voor de omzetting is noodzakelijk de aanwezigheid van HCl, dat zich aan de N addeert, en daardoor de acetylgroep losser maakt. Voor de benzolsulfozuuresters daarentegen is de toevoeging van HCl niet noodig; ook zonder dit heeft de omzetting plaats; de benzolsulfonzuurrest is negatief genoeg.

STIEGLITZ [1]) gaat van een geheel andere beschouwing uit. Hij meent groote overeenkomst te ontdekken tusschen de Beckmann's-omzetting en de intramoleculaire atoomverschuiving bij broomamiden en aziden, en wil nu voor alle een *gemeenschappelijke* oorzaak voor de omzetting vinden. Uit de verg. voor de omzetting van de broomamiden:

$$R-C(=O)-N\langle_{Br}^{H} \rightarrow\!\!\rightarrow R-C(=O)-N\langle \rightarrow\!\!\rightarrow C(=O)=N-R$$

(en evenzoo uit die voor de aziden) volgt, dat daarbij, *na de afsplitsing van HBr*, als hypothetisch tusschenprodukt eene verbinding met monovalente stikstof optreedt; en in dit optreden van een verbinding met monovalente stikstof ziet STIEGLITZ nu de *oorzaak* van de omzetting. De Beckmann's-omzetting moet nu eenzelfde oorzaak hebben. Bij deze omzetting wordt evenwel *niets* afgesplitst, zoodat ook geen tusschenproduckt met monovalente stikstof ontstaat. Om nu toch dit tusschenprodukt te kunnen krijgen, moet er eerst iets geaddeerd worden (HCl) en daarna iets afgesplitst (H_2O):

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C=NOH \rightarrow\!\!\rightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C(-Cl)-N\langle_{OH}^{H} \rightarrow\!\!\rightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C(-Cl)-N\langle \rightarrow\!\!\rightarrow R-C(-Cl)=N-R.$$

Er *is* dus geen overeenkomst, maar er wordt er kunstmatig een *gemaakt*.

[1]) Amer. Chem. Journ. **18**, 754 (1896).

Door SCHROETER [1]) is deze voorstelling 13 jaar later overgenomen. Het essentieele resultaat lijkt hem dit, dat zoo de Hofmann-Curtius'-, de Beckmann's- en de benzilzuur-omzetting onder één gezichtspunt te brengen was. Experimenteele bewijzen voor deze opvatting van de Beckmann's-omzetting zijn noch door STIEGLITZ, noch door SCHROETER geleverd.

SCHROETER tracht nu het bewijs voor de opvatting, dat een tusschenprodukt van den vorm $R_2C(Cl)-N<$ bij de Beckmann's-omzetting optreedt, daardoor te leveren, dat hij aantoont, dat dit stuk bij *andere* omzettingen optreedt, en dan de intramoleculaire atoomverschuiving ondergaat, die hij ook voor de Beckmann's-omzetting aanneemt. Nu is het duidelijk, dat hiermede de kwestie omgekeerd gesteld wordt. Hij moet niet aantoonen, dat het hypothetische tusschenprodukt een *atoomverschuiving* ondergaat, maar dat het *ontstaat*. *Indien* bij de Beckmann's-omzetting inderdaad het stuk $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C(Cl)-N<$ ontstaat, zal niemand aan de daaropvolgende omzetting twijfelen. Maar wel moet hij aantoonen, *dat* het ontstaat; m. a. w. dat inderdaad het additieprodukt $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C(Cl)-N<$ ontstaan is. En hiervoor is geen spoor van bewijs geleverd. [2]).

Maar er is nog een ander bezwaar tegen de opvatting Stieglitz-Schroeter. [3]) Wanneer aan de beide stereoisomeere oximen

$$\begin{matrix}R-C-R'\\ \|\\ NOH\end{matrix}\quad I \quad \text{en} \quad \begin{matrix}R-C-R'\\ \|\\ HON\end{matrix}\quad II$$

HCl geaddeerd wordt, dan ontstaan uit I, naarmate de eene of de andere der beide bindingen van C = N opgeheven wordt, twee verbindingen, die zich alleen door een verschillende groepeering om het asym. C-atoom onderscheiden; een mengsel dus van een *l*- en *d*-verbinding: $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!\overset{*}{C}(Cl)-NHOH$, III. Uit II ontstaan zoo door additie van HCl *dezelfde produkten* als uit I. Het onderscheid tusschen I en II is dus verdwenen; en het verloop der reactie is dus verder hetzelfde, onverschillig of van I dan wel van II is uitgegaan. Daar nu de onder-

---

1) Ber. d. deutsch. chem Ges. **42**, 2340 (1909).
2) Zie ook over de werking van HCl op oximen het reeds genoemde stuk van HENRICH, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 1533 (1910).
3) MONTAGNE, Ibid. **43**, 2015 (1911).

vinding leert, dat dit *niet* het geval is, mag het tusschenprodukt III niet aangenomen worden.

Om nu zijn additie-theorie te kunnen handhaven voert SCHROETER een hulphypothese in. Hij vestigt er in de eerste plaats de aandacht op, dat de vrije draaibaarheid om de C—N-as een beperkte zal zijn ten gevolge van de aantrekking, die de in de nabijheid staande groepen op elkaar uitoefenen. Hierbij ben ik het in zooverre met SCHROETER eens, dat de struktuur van III (zooals bij *alle* lichamen zonder dubbelen band) een zoodanige zal zijn, dat één stand, door de aantrekking (en afstooting) die de groepen op elkaar uitoefenen, een bevoorrechte zal zijn. *Diezelfde* configuratie zullen echter ook de produkten uit II aannemen, zoodat ook weer uit deze beschouwing volgt, dat de additie-produkten uit I en uit II volkomen aan elkaar gelijk zijn. En nu neemt SCHROETER aan, dat na de additie van HCl de afsplitsing van H_2O vlugger zal plaats hebben, dan de draaiing om de C—N-as, en dat ook na de afsplitsing van H_2O de beide vrije stikstofvalenties, in het eene (syn-) geval naar de eene kant, in het andere (anti-) geval naar de andere kant „gravitierend", de verplaatsing òf van de eene, òf van de andere groep zal bewerken, m. a. w. de draaiing om de C—N-as mag pas beginnen, als de chemische reacties : afsplitsing van water en verhuizing van de koolwaterstofrest hebben plaats gehad; dan draaien de beide stukken om de C—N-as, zoodat de beide vrije affiniteiten elkaar kunnen binden. Zoo zouden dan toch nog verschillende produkten uit I en uit II kunnen ontstaan.

Nu komt het mij voor, dat SCHROETER geen recht heeft, deze nieuwe hypothese in te voeren. Wanneer *aangetoond* was, dat inderdaad het additieprodukt III ontstaat, dan zou SCHROETER'S hulphypothese op zijn plaats zijn om te kunnen verklaren, hoe dan toch uit de beide isomeeren I en II een verschillend produkt (resp. produkten) ontstaan kon zijn; hier, waar deze nieuwe hypothese alleen dient een andere, niet bewezene, noodelooze aanname te steunen, bewijst dit slechts den zwakken bodem, waarop deze aanname berust. [1])

SCHROETER wil de vrije draaibaarheid om de C—N-as in die gevallen aannemen, waarin uit één oxime de beide mogelijke omzettingsprodukten ontstaan. Nu heeft HANTZSCH [2]) indertijd er reeds op gewezen,

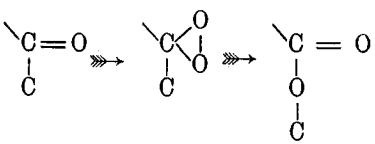
---

[1]) Ik ben het op dit punt volkomen eens met een beschouwing van FISCHER, (Lieb. Ann. **381**, 140), die eveneens opkomt tegen de aanname van een hulphypothese door NEF, klaarblijkelijk alleen ontstaan uit de begeerte zijn eerst geopperde hypothese te redden.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 25 (1891).

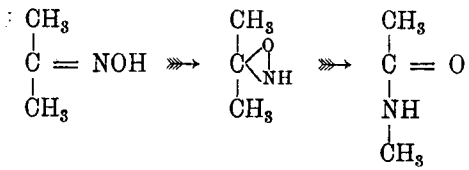
dat in dat geval steeds aangetoond kon worden, dat onder de voorwaarden van de proef een gedeeltelijke overgang van dit oxime in het isomeere had plaats gevonden; en latere onderzoekingen hebben deze meening niet weerlegd. Het door SCHROETER bedoelde geval heeft dus geen betrekking op de Beckmann's-omzetting, maar moet teruggebracht worden tot den overgang van het eene stereoisomeere oxime in het andere; dat daarbij evenwel *geen* additieprodukten behoeven aangenomen te worden, blijkt wel uit het feit, dat deze overgang dikwijls alleen onder invloed van warmte of van licht plaats vindt.

Zooals wij gezien hebben vindt de Stieglitz-Schroeter's-voorstelling van de Beckmann's-omzetting haar oorsprong in de zucht deze met de HOFMANN-CURTIUS'-omzetting te vergelijken. 't Is duidelijk, dat, wanneer men de Beckmann's-omzetting met weer andere gaat vergelijken, men voor deze weer tot een andere voorstelling komt, waarbij men dan, evenals STIEGLITZ en SCHROETER dat gedaan hebben, weer andere onbewezen aannamen moet maken om de omzetting pasklaar te maken, en zoo nooit tot een juist inzicht in de intramoleculaire atoomverschuiving komt. Dat dit bezwaar niet denkbeeldig is kan blijken uit de voorstelling, die BAEYER en VILLIGER [1]) geven. Zij hadden waargenomen, dat door inwerking van CARO's reagens op cyclische ketonen laktonen ontstaan. Zij namen daarbij als tusschenprodukt peroxyden aan en stelden de reactie dus zoo voor:



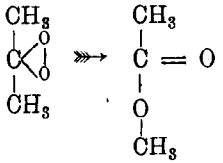
en zeggen nu verder: „Diese allerdings nur hypothetische Umlagerung entspricht ganz der Beckmann'schen Umlagerung der Oxime, wenn man annimmt, dass derselben die Verwandlung in die isomere, dem Superoxyde ensprechende, Form vorangeht:

Beckmann'sche Umlagerung:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3627 (1899).

Umlagerung des hypothetischen Superoxyds:



Hier wordt dus voor de Beckmann's-omzetting een op niets steunende, niets verklarende voorstelling gegeven, alleen om deze met een *hypothetische* intramoleculaire atoomverschuiving in overeenstemming te brengen!

WIELAND [1]) neemt eveneens den overgang in den tautomeeren (?) vorm: $\rangle C = NOH \rightarrow\!\!\!\rightarrow \rangle C(=O) - NH$ in overweging, maar weer op een geheel anderen grond: nl. om dezen te kunnen vergelijken met den overgang der nitriloxyden in isocyaanzure esters:

$$R-C(=N)(-O) \rightarrow\!\!\!\rightarrow C(=N-R)(=O).$$

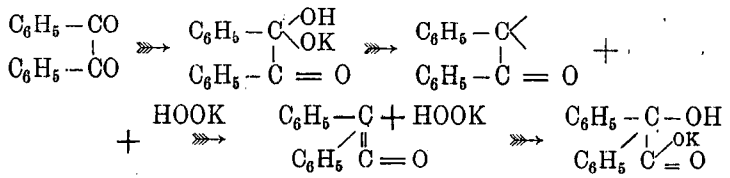
Uit het voorgaande blijkt wel, dat de pogingen, de Beckmann's-omzetting met andere gevallen van intramoleculaire atoomverschuiving te vergelijken, niet zeer geslaagd mogen heeten; en evenzoo geldt dit voor de poging, daaruit een verklaring voor deze omzetting af te leiden. De vraag schijnt gewettigd, of dit ook soms aan de poging zelf ligt. Ik wil ter beantwoording daarvan de verschillende gevallen van intramoleculaire atoomverschuiving, die onderling met elkaar vergeleken zijn, nog eens onder elkaar schrijven:

1. *Broomamiden*: $R-C(=O)-N(H)(Br) \rightarrow\!\!\!\rightarrow \left[R-C(=O)-N\right] \rightarrow\!\!\!\rightarrow C(=O) = N-R.$
2. *Aziden*: $R-C(=O)-N(=N=N) \rightarrow\!\!\!\rightarrow \left[R-C(=O)-N\right] \rightarrow\!\!\!\rightarrow C(=O) = N-R.$
3. *Isonitrilen*: $R-N = C \rightarrow\!\!\!\rightarrow N \equiv C-R.$
4. *Oximen*: $R-C(=NOH)-R \rightarrow\!\!\!\rightarrow R-C(=N-R)-OH$
5. *Benzil*: $\begin{matrix} R-C=O \\ | \\ R-C=O \end{matrix} \rightarrow\!\!\!\rightarrow \left[\begin{matrix} R-C(OH)(OK) \\ | \\ R-C=O \end{matrix}\right] \rightarrow\!\!\!\rightarrow \begin{matrix} R-C-OH \\ | \quad / \\ R-C(=O)-OK \end{matrix}.$

Uit een beschouwing van deze vijf gevallen volgt nu dunkt mij, dat met elkaar vergelijkbaar zijn: 1, 2 en 3; en evenzoo: 4 en 5.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 808 (1909).

Maar dat noch 4 noch 5 eenige overeenkomst met een der drie eerstgenoemde omzettingen vertoonen, is dunkt mij, toch wel duidelijk. Ik heb reeds uitvoerig besproken, tot welke onjuistheden, mijns inziens, het in overeenstemming willen brengen van de Beckmann's-omzetting met de drie eerstgenoemden aanleiding gegeven heeft; en ik wil nu nog de in mijn oog nog zonderlingere voorstelling, die SCHROETER, als gevolg van dit willen vergelijken, van de benzil-omzetting geeft, hier aan toevoegen:



Dit voorbeeld toont zeker ten duidelijkste aan, waartoe men komt, als men omzettingen, die niets met elkaar gemeen hebben, per se met elkaar wil vergelijken en met elkaar in overeenstemming brengen. In dit *willen* vergelijken ligt, geloof ik, de kiem der mislukking.

Als resultaat uit het besprokene meen ik nu wel te mogen afleiden, dat de Beckmann's omzetting is een echte intramoleculaire atoomverschuiving, waarvoor noch analoga, noch een verklaring behoeven *gezocht* te worden. Er heeft eenvoudig een plaatsverwisseling plaats tusschen de aan de C gebonden koolwaterstofrest en de aan de N gebonden....? ja, dat is nu geloof ik het vraagstuk, dat nog niet met volkomen zekerheid is opgelost. 't Komt mij voor, dat de voorstelling, dat er eerst een oxime-ester gevormd wordt, en dat deze de eigenlijke atoomverschuiving ondergaat, misschien het dichtst bij de waarheid komt. (Natuurlijk niet in die gevallen, waarbij de omlegging alleen door warmte plaats vindt.) Uitgemaakt schijnt mij dit evenwel nog niet.

VERBAND TUSSCHEN GELEIDINGSVERMOGEN EN ZOUTGEHALTE EN TUSSCHEN GELEIDINGSVERMOGEN, CHLOORGEHALTE EN HARDHEID.

In het „Verslag van de verrichtingen van het Centraal Laboratorium ten behoeve van het Staatstoezicht op de Volksgezondheid gedurende het tijdvak 2 Mei—31 December 1910", waaruit wij reeds op blz. 869 en 953 van dit Weekblad een en ander ontleenden, deelt Dr. P. A. MEERBURG het volgende mede over het verband tusschen geleidingsvermogen en zoutgehalte:

Reeds KOHLRAUSCH heeft een regel gegeven, om uit het geleidingsvermogen der natuurlijke wateren de hoeveelheid der opgeloste zouten te berekenen. Het aequivalent geleidingsvermogen Λ van de zouten in concentraties, zooals deze bij natuurlijke wateren voorkomen ($^1/_{100}$ tot $^1/_{1000}$ van het aeq. gew. per liter), bedraagt bij 18° C. gemiddeld 100. In dit geval is de aequivalent-concentratie $n = \frac{K}{100}$ en vermenigvuldigt men deze breuk met 10^6, dan krijgt men 10000 K, d.i. het aantal per Liter aanwezige mgr. aequivalenten. Nu ligt het aeq. gewicht van de gewoonlijk voorkomende zouten: NaCl, $\frac{1}{2}$ $MgSO_4$, $\frac{1}{2}$ $Ca(HCO_3)_2$, tusschen 60 en 90, dus gemiddeld 75.

Men heeft dus: $75 \times 10000\ K = 0.75 \times K \times 10^6$ *mgr. zout per liter.* [1])

REICHERT [2]), LEHNERT [3]), RUPP [4]) en PODA [5]) hebben vele bepalingen van geleidingsvermogen en zoutgehalte van wateren van verschillende herkomst verricht en het bestaan van bovengenoemde evenredigheid tusschen beide grootheden kunnen bevestigen. De factor 0.75 mag natuurlijk slechts beperkt gebruikt worden. Bij hooge concentraties (verdampingsresidus) zal deze factor al zeer gaan afwijken van 0.75, daar de wetten der geleidbaarheid slechts voor zeer verdunde oplossingen geldig zijn. Ook moet men niet vergeten, dat, terwijl het geleidingsvermogen een exact gedefinieerde grootheid is, dit niet het geval is met het verdampingsresidu. Verschil in droog-temperatuur, duur en wijze van drogen, de meerdere of mindere hoeveelheid organische stoffen enz., influenceeren in hooge mate het cijfer, dat als ver-

1) KÖNIG, Unters. v. Nahr- u. Genussm. III, 1, 78 (1910) geeft als factor op 0.55, wat beslist te laag is. Zie ook: STOOFF, Gesundheits-Ing. 32, 75 (1909).
2) l.c. 3) Inaug. Diss. 1897, Erlangen.
4) l.c. 5) Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 779 (1908).

dampingsresidu gevonden wordt. Men zou éénzelfde methode hiervoor dienen toe te passen; het beste zou zijn als verdampingsresidu aan te nemen, datgene wat men na het gloeien overhoudt. Bij bovengenoemde onderzoekers is de wijze, waarop het verdampingsresidu bepaald is, zelden opgegeven. Bij de meeste bepalingen, door mij hieronder vermeld, is steeds twee uren op 105° C. gedroogd en daarna een uur in een exsiccator boven chloorcalcium afgekoeld en gewogen. Het gloeiverlies is in den regel niet door mij bepaald.

In tabel 1 is van een aantal waters gegeven:

$K_{18} \times 10^6$ (gel. verm. bij 18° C.), verdampingsresidu bij 105° C. (in enkele gevallen bij 180° C.) bepaald en het verdampingsresidu berekend uit gel. verm. ($0.75 \times K_{18} \times 10^6$ mgr. per Liter).

TABEL 1.

$K_{18} \times 10^6$.	Residu (gevonden).	Residu (berekend).
497	396	372
403	302	303
1099	696	825 ×
1124	774	843 ×
506	390	378
635	433	477 ×
1154	776	864 ×
968	692	726 ×
537	380	402
237	180	177
511	369	384
136	106 (bij 180° C.)	102
444	324 („ „ „)	333
342	244	255
359	288	270
338	325 („ „ „)	252 ×
613	486 („ „ „)	459
570	430	426
342	250	256
342	244	256
359	290 („ „ „)	270
372	282	279
346	266	259
1024	872	768 ×
476	343	357
1530	1081	1146
1649	1246	1236
1689	1230	1266
603	531	453 ×
730	616	546 ×
1923	1404	1443

$K_{18} \times 10^6$.	Residu (gevonden).	Residu (berekend).
355	288	264
1913	1756	1434 ×
382	310	285
1282	784	963 ×
612	464	459
178	141	132
169	136	126
181	138	135
52	38	39
45	42	33 ×
227	204	171 ×
140	136	105 ×

Bij die bepalingen, waar berekende en gevonden waarde voor verdampingsresidu veel verschillen, heb ik een kruisje geplaatst. Men ziet dat, behoudens in enkele gevallen, de bepaalde en berekende waarden vrij wel overeenkomen, wanneer men als factor 0.75 neemt.

Verband tusschen geleidingsvermogen, chloorgehalte en hardheid. Volgens KOHLRAUSCH en HOLBORN is bij 18° C. het aequivalentgeleidingsvermogen

van:	bij 0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	gr. aeq. p. L.
NaCl	108.5	107.8	106.7	104.8	102.5	
$\frac{1}{2}$ $CaCl_2$	112.9	111.5	109.6	106.4	103.3	$\frac{1}{\text{cM. }\Omega}$
$\frac{1}{2}$ $CaSO_4$	109.3	104.3	97.0	85.9	77.0	
$\frac{1}{2}$ $CaCO_3$ [1] . . .	—	113.0	107.0	95.0	86.0	
Gemiddeld voor:						
$\frac{1}{2}$ $CaSO_4$ en $\frac{1}{2}$ $CaCO_3$	—	108.0	102.0	90.0	81.0	

Wanneer het chloor gekoppeld is aan natrium, zal dus met 1 mgr. chloor per L. overeenstemmen een gel. vermogen:

(aanwezig . .	17.75	35.5	71.0	177.5	355	mgr. Cl. p. L.)
per 1 mgr. Cl	*3.08*	*3.04*	*3.01*	*2.98*	*2.91*	gel. verm.

en met 1° Duitsche hardheid = 10 mgr. CaO = $\frac{1}{2800}$ gr. aeq.

(aanwezig . .	—	2°.8	5°.6	14°.0	28°.0	Duitsch.)
per graad . .	—	*38*	*36*	*32*	*29*	gel. verm.

Bij gelijktijdige aanwezigheid van chloriden en calciumzouten is het geleidingsvermogen kleiner dan de som.

[1] Onzeker; cijfers voor $CaH_2(CO_3)_2$ ontbreken.

Globaal is dus van een water (wanneer het gel. verm. in millioensten is uitgedrukt):

geleidingsvermogen = 3 × (aantal mgr. chloor per L + 10 maal hardh. D. gr.)

In de hieronder volgende tabellen zijn eenige gegevens verzameld van waters, die in het laboratorium gedurende het verslagjaar 1910 zijn onderzocht. De cijfers van alle onderzochte monsters water zijn niet gegeven, daar vele hiervan zich om verschillende redenen niet daartoe leenden, hetzij doordat hetzelfde water gedurende langeren tijd ter contrôle werd aangeboden, hetzij doordat er te weinig van bepaald is. In tabel 2 is behalve gel. verm. ($K_{18} \times 10^6$), chloorgehalte (mgr. Cl p. L.), de volgens bovenstaande betrekking berekende hardheid, ook gegeven de hardheid volgens CLARK bepaald, benevens de hardheid berekend uit de gewichtsanalytisch bepaalde hoeveelheden kalk en magnesia. In tabel 3 zijn dezelfde cijfers gegeven zonder de hardheid berekend uit de bepaalde hoeveelheden kalk en magnesia.

TABEL 2.

gel. verm. ($K_{18} \times 10^6$).	mgr. Cl. p. L.	CLARK gr. D.	berekend uit gew. anal. gev. CaO en MgO.	berekend uit $\frac{K_{18} \times 10^6 - 3\,Cl.}{30}$
497	60	11.4[4]	11.8[8]	10.6
1099	47	30.6	27.6	31.9
403	46	8.9[4]	10.6[4]	8.8[3]
1124	235	17.4	17.4[5]	13.7
506	58	10.9	11.3[7]	11.0[7]
635	39	16.2	17.3[2]	17.2[6]
1154	81	29.5[2]	31.9[7]	31.3[6]
968	184	15.0	15.8[3]	13.8[6]
537	74	—	9.1	10.5
237	40	—	4.1	3.9
511	96	—	7.0	7.4[3]
136	20	—	1.0	2.5[3]
444	18	—	12.8	13.6
342	11	9.4[2]	10.0[1]	10.2[6]
359	48	7.6	8.4	7.1[6]
338	22	—	9.1	9.9[6]
613	27	—	20.0	17.7[3]
579	28	—	18.8	16.2
342	9	9.5[4]	10.7[5]	10.5
648	118	—	11.8	9.8
359	23	—	11.5[7]	9.6
372	14	9.5[4]	11.7	11.0
346	22	—	9.9[2]	9.3
1024	72	20.6	25.6	26.9[3]
476	23	11.9[5]	15.5[6]	13.5

gel. verm. ($K_{18} \times 10^6$).	mgr. Cl. p. L.	CLARK gr. D.	berekend uit gew. anal. gev. CaO en MgO.	berekend uit $\frac{K_{18} \times 10^6 - 3\,Cl.}{30}$
999	14	25.3	32.8	31.9
1143	110	21.1	22.9	27.1
397	36	9.7	10.4	9.6[3]
1316	156	30.5	37.9	28.2[6]
1530	157	34.4[5]	35.8	35.3
342	10	9.2[4]	10.2[6]	10.4
1668	188	28.0	36.3	36.8

TABEL 3.

Gel. verm. $K_{18} \times 10^6$.	Mgr. Cl. p. L.	CLARK gr. D.	Berekend uit $\frac{K_{18} \times 10^6 - 3\,Cl.}{30}$
580	47	12.4	14.6
542	34	12.6	14.6
957	168	10.3	15.1
372	10	9.9[5]	11.4
366	11	10.1	11.1
765	73	13.8	18.2
1381	325	17.2	13.5
2065	292	32.8	39.6
1253	131	21.2	28.6
1649	211	29.2	33.8
1689	215	33.4	34.8
703	218	14.0	11.5
355	38	10.9	8.3
291	23	7.3	7.4
527	21	15.3	15.4
1913	188	48.0	44.9[6]
432	24	12.4	12.0
382	48	8.7	7.9[3]
82	14	2.1	1.3[5]
612	30	17.0	17.4
885	72	24.6	22.3
429	25	12.0	11.8
432	27	11.9	11.3[6]
481	27	12.2	13.3
178	18	3.6	4.1
169	18	4.1	3.8[3]
546	19	17.5	16.3
361	40	9.0	8.0[3]
143	23	2.4	2.4[6]
764	92	12.7	16.2[6]
594	24	12.7	17.4
181	23	4.1[6]	3.7[3]

Gel. verm. $K_{18} \times 10^6$.	Mgr. Cl. p. L.	CLARK gr. D.	Berekend uit $\frac{K_{18} \times 10^6 - 3\,Cl.}{30}$
52	9	1.6	0.8[4]
45	8	0.7[2]	0.7
125	13	2.4	2.8
1332	250	17.4	19.4
1720	353	22.6	22.0[3]
1545	203	21.4	31.2
227	15	6.0	6.0[6]
1569	164	36.0	35.9
1756	160	38.2	42.5
663	26	15.3	19.5
2084	338	29.4	35.6
140	18	4.2	2.8[6]

Men ziet uit de gegevens van bovenstaande tabellen, dat in verreweg de meeste gevallen de bepaalde hardheid vrijwel klopt met de berekende. Bij de afleiding van bovengenoemde betrekking tusschen K_{18}, chloor en hardheid is alleen rekening gehouden met de in het natuurlijke water meest voorkomende zouten; reeds enkele malen heb ik kunnen constateeren, dat in water, waarin b.v. veel bicarbonaten der alkaliën voorkomen, de berekende met de bepaalde hardheid te veel verschilt. Doch dit zijn slechts weinig voorkomende gevallen.

Door de bepaling van het geleidingsvermogen en het chloorgehalte, welke binnen enkele minuten te verrichten zijn, kan men zich in het algemeen snel oriënteeren over den aard van het te onderzoeken water. Daar men verder weet, dat $^3/_4$ van het gel. vermogen (in millioensten) ongeveer het verdampingsresidu in mgr. per L. is, weet men door de bepaling van het geleidingsvermogen onmiddellijk hoeveel water men voor de bepaling van kalk en magnesia in bewerking moet nemen. Wil men eventueel een hardheidsbepaling volgens CLARK verrichten, dan kan men eerst de hardheid berekenen en heeft men dus eene schatting hoeveel water men ook daarvoor in bewerking nemen moet.

Het is mijn voornemen later uit de gegevens, die mij ten dienste staan, een overzicht te geven ten einde na te gaan in hoeverre de besproken betrekking tusschen geleidingsvermogen, chloor en hardheid en tusschen gel. verm. en verdampingsresidu juist zijn.

AANVULLING.

Ter aanvulling van het medegedeelde in het opstel van den Heer VOSMAER en wel in het bijzonder van blz. 922 en 923, zou ik belangstellenden willen wijzen op het voortreffelijke „Kurze Uebersicht über sämtliche Legierungen" door ERNST JÄNECKE, (1910, 100 p.p., 45 fig., M. 3.90) — aan de hand van de phasenleer behandeld, onder opgave van veel literatuur —, terwijl zij ook met genoegen zullen raadplegen de interessante dissertatie van den Heer P. N. DEGENS, m. i. „Legeeringen van tin en lood" (Delft, 1908). In het theoretisch gedeelte behandelt deze: A. Stollings- en smeltingsverschijnselen, B. Omzettingen in den vasten toestand. In het experimenteel gedeelte past hij toe de thermische, de dilatometrische en de metallografische methoden. Ten slotte geeft hij een kritiek over vroegere onderzoekingen, volgens andere methoden (electrisch geleidingsvermogen en soortelijk gewicht) verricht.

De resultaten van zijn onderzoek over tin-lood-alliages vat hij als volgt samen: Tin en lood zijn in vloeibaren toestand in alle verhoudingen volkomen mengbaar. De smeltlijn bestaat uit twee takken, die elkaar snijden bij 181° en 24.4 at. % lood. Uit de smelt zetten zich bij afkoeling tin- of loodmengkristallen af, wier samenstelling variëeren kan tusschen 0 % en 0.2 at. % Pb en tusschen 0 % en 12 at. % Sn. Bij verdere afkoeling der legeeringen met 1 at. % Pb tot 91 at. % Pb vormt zich bij 146° eene chemische verbinding (wier samenstelling niet kon worden bepaald). [1])

Prof. SCHOORL wijst, naar aanleiding van het door den Heer VOSMAER medegedeelde over het bepalen van hooge temperaturen, op een lijstje van smeltpunten van zouten, dat door TH. W. RICHARDS wordt medegedeeld in zijn „Experimentelle Untersuchung über Atomgewichte" (1909, 194). Ter temperatuursbepaling worden deze zouten, grof gepoederd, in kleine buisjes geplaatst in de ruimte, waarvan men de temperatuur wil schatten.

De door RICHARDS genoemde zouten vindt men alle, op 4 na, opgenomen (met smeltpunten volgens de nieuwste opgaven) in de tabel op blz. 47 en 48 van Chem. Jaarb. 1910 - '11.

---

[1]) Deze opgaaf ter verbetering van VOSMAER's mededeeling (blz. 923): „lood-tin (mengsel met eutecticum)".

Deze 4 ontbrekende zijn AgJ, 2 AgBr, 2 AgCl (383°), natriumbiboraat (561°), thalliumsulfaat (632°) en strontiumnitraat (645° ?).

In R. LORENZ en F. KAUFLER's „Elektrochemie geschmolzener Salze" (1909) treft men een lijst aan van de smeltpunten van 33 zouten tusschen 308° en 1280°. W. P. J.

Personalia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz.

Te Groningen is overleden Dr. R. VAN DER MEULEN, oud districtsschoolopziener te Assen, laatstelijk arrondissements-schoolopziener te Groningen, aan wien het volksonderwijs in Drente veel te danken heeft.

* * *

Dr. C. EUWEN is herbenoemd als tijdelijk leeraar aan de H.B.S. met 5-j. c. te Arnhem en is benoemd tot leeraar in de cosmographie en natuurwetenschappen aan de H.B.S. voor meisjes aldaar.

* * *

Met 20 Januari a.s. zal aan de R. H. B. S. te Winterswijk de betrekking van leeraar in de schei-, plant- en dierkunde komen te vacceren.

Het getal wekelijks te geven lesuren bedraagt voor de scheikunde 2 en voor de plant- en dierkunde 6 (+ 1 z.g. laboratorium-uur).

Aanmeldingen vóór 22 Dec. e.k. bij den inspecteur van het middelbaar onderwijs K. TEN BRUGGENCATE, te 's-Gravenhage, eventueel met opgave van het getal dienstjaren als leeraar aan een hoogere burgerschool of een gymnasium doorgebracht.

* * *

Nederlandsche Wetenschap. Door den Heer ERNEST SOLVAY werden een aantal beroemde geleerden, natuur- en scheikundigen, uitgenoodigd samen een reeks betwiste punten betrekkelijk de moderne theorieën der physica te bespreken.

De deelnemende geleerden waren de H.H. J. H. JEANS van Cambridge, RUTHERFORD van Manchester, W. NERNST, M. PLANCK, RUBENS van Berlijn, SOMMERFELD van Munich, W. WIEN van Wurzburg, WARBURG van Charlottenburg, BRILLOUIN, Mevr. CURIE, LANGEVIN, PERRIN van Parijs, EINSTEIN van Praag, HASENÖHRL van Weenen, KNUDSEN van Kopenhagen, H. A. LORENTZ, H. KAMERLINGH ONNES, Leiden, J. D. VAN DER WAALS, Amsterdam.

Deze wetenschappelijke vergadering greep plaats te Brussel van den 28 October tot 3 November l.l. onder het Voorzitterschap van Prof. LORENTZ. Het laatste feit en de uitnoodiging van drie Nederlandsche Hoogleeraars, daar, waar geen enkel Belgisch Hoogleeraar uitgenoodigd was, pleit voor het hooge peil der Nederlandsche Wetenschap.

(De Vlaamsche Hoogeschool.)

* * *

In een onlangs te 's-Gravenhage gehouden openbare vergadering van de Nederl. afdeeling der N.-I. Maatschappij van Nijverheid en Landbouw heeft de Heer J. C. BOOT, T., privaat-docent aan de Techn. Hoogeschool te Delft, gesproken over Witsuiker-fabricage op Java (ontwikkeling en toekomst).

* * *

De algemeene vergadering van aandeelhouders der naaml. vennootsch. W. A. Scholten's Aardappelmeelfabrieken, te Groningen, heeft de balans en winst- en verliesrekening goedgekeurd en het dividend bepaald op 6%. De afschrijvings- en de reservefondsen bedragen thans *f* 277 288.

* * *

Suikerproductie van Java. In een Amerikaansch tijdschrift wordt de aandacht gevestigd op den vooruitgang van de suikerproductie op Java.

Deze bedroeg in 1910 1.280.000 ton en bereikte in 1911 het cijfer van 1.455.000 ton. De aanplant in 1911, welke den oogst van 1912 zal opleveren, wijst op eene verdere uitbreiding van ca. 10.000 acres en daar aan de cultuur van suikerriet en de suikerfabricage op Java zooveel zorg wordt besteed, acht bovenbedoeld tijdschrift het zeer waarschijnlijk, dat in 1912 de productie tot 1½ millioen ton zal worden opgevoerd. In dat geval zal Cuba, dat in 1909/10 eene productie had van 1.8000.000 ton, weer bij Java ten achter blijven, daar de vooruitzichten voor den Cubaanschen oogst van 1912 niet zeer gunstig worden geacht. *(„Handelsberichten".)*

* * *

In de te 's-Gravenhage gehouden vergadering der Maatschappij tot bereiding van koolteerproducten „Krimpen a/d. IJsel" zijn balans en rekening en verantwoording goedgekeurd en is het dividend bepaald op *f* 45 per aandeel.

Dr. A. Propfe werd herbenoemd als directeur en Prof. Aronstein als commissaris.

* * *

Kennisgevingen. Er wordt nogmaals de aandacht op gevestigd, dat belanghebbenden zich veelal tijd en moeite kunnen besparen door, alvorens bij de consulaire ambtenaren inlichtingen in te winnen, aan de Afdeeling Handel van het Ministerie van Landbouw, Nijverheid en Handel, Lange Houtstraat 36, te 's-Gravenhage, te vragen, of deze de gewenschte inlichtingen uit de bij haar aanwezige gegevens wellicht reeds kan verstrekken.

Tevens wordt aanbevolen, ter voorkoming van onnoodige briefwisseling, bij gelijktijdige aanvragen aan verschillende consulaire ambtenaren in hetzelfde district, in den brief aan het hoofd van het district te vermelden tot wie verder de aanvrage wordt gericht.

* * *

De aandacht van belanghebbenden wordt er op gevestigd, dat bij de Afdeeling Handel inlichtingen zijn te verkrijgen omtrent de in-, uit- en doorvoerrechten, accijnzen en andere belastingen, douaneformaliteiten e. d. in de onderscheidene landen.

Ter voorkoming oponthoud wordt aanbevolen de artikelen, waaromtrent men inlichtingen wenscht, zoo duidelijk mogelijk te omschrijven en het land van voortbrenging te vermelden. Bij geneeskundige praeparaten, voedingsmiddelen, mengsels e. d. geve men de samenstelling op; bij weefsels het gewicht of het aantal draden per cM². Bij vakbenamingen, bijv. van werktuigen, gereedschappen of instrumentsn, enz., zoomede onderdeelen daarvan, vermelde men zoo mogelijk naast de Nederlandsche ook de Fransche, Duitsche of Engelsche benamingen. *(„Handelsberichten".)*

Vraag en aanbod.

Ter overname aangeboden [1]*:*

Th. B. Stillman, Engineering Chemistry, 1905, 597 p.p., geb. (*f* 2.50).

E. Rutherford, Radio-Activity, 1904, 399 p.p., geb. (*f* 2.—).

R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 1902, 344 p.p. (*f* 2.—).

Accumulator, capaciteit 22 amp. uren, platen stevig in glaswol verpakt, onbreekbare celluloidbak, 14 × 11 × 6 cm. (*f* 3.50).

Brieven aan de Redactie te zenden.

Alleen op verzoek worden opgaven onder „Vraag en aanbod" meer dan éénmaal geplaatst.

---

[1]) De aanbieder verzoekt mede te deelen, dat de andere op blz. 796 vermelde boeken niet meer bij hem te krijgen zijn.

Correspondentie.

Een onzer lezers is zoo vriendelijk mede te deelen, dat „humin" verkregen wordt uit bruinkool of turf door behandeling bij hooge temperaturen met kaliumhydroxyde.

Het wordt als waterzuiveringsmiddel in den handel gebracht door FRITZ WELLENSIEK, Hannover, Andreastr. 14.

Hij vermeldt nog, dat een suikerfabriek hier te lande (Gorinchem) het reeds toepast. Voor literatuur verwijst hij naar „Zeitschr. d. Ver. d. deutsch. Zuckerindustrie" en „Die deutsche Zuckerindustrie" 1909.

* * *

DE K. te L. vraagt naar de desinfecteerende werking van benzoëzuur en benzoëzuurnatrium, vergeleken met die van salicylzuur en wenscht te weten, of de handelspraeparaten minder schadelijk voor de gezondheid zijn dan salicylzuur (met literatuuropgaven). Kan een onzer lezers hem inlichten?

* * *

Schrijf alles, dat voor den druk bestemd is, op één zijde van het papier, liefst met de schrijfmachine. Schrijf met de pen duidelijk, vooral de voor den zetter vreemde woorden.

Schrijf formules altijd met de pen.

Voor correctie is de schrijver verantwoordelijk.

De post laat mededeelingen op de drukproef (behalve verzoek om revisie en toestemming tot afdrukken) niet toe, tenzij als brief gefrankeerd.

Men ontvangt 25 afdrukjes gratis; grooter aantal, bedrukt omslag, beter papier (na opgave aan den drukker) op eigen kosten.

Redactiecommissie adviseert over stukken grooter dan 8 blz. druks of met meer dan twee figuren, beslist over polemische stukken.

Honoreering heeft plaats van stukken, op verzoek van den redacteur ingezonden (behalve boekaankondigingen).

De beperkte plaatsruimte laat overbodige uitweidingen niet toe evenmin de opname van reeds elders verschenen verhandelingen.

L. S.

Herhaalde malen komt het voor, dat brieven of stukken, bestemd voor de Chemische of de Technische Afdeeling, van het Proefstation voor de Java-Suiker-industrie door onjuiste adresseering de eene afdeeling via de andere bereiken.

Dat dit tot vertraging en verwarring aanleiding kan geven, behoeft geen betoog.

Ondergeteekenden hebben daarom de eer U beleefd te verzoeken, brieven of telegrammen en zendingen bestemd voor de Chemische of Technische Afdeeling, direct aan den Chef der betrekkelijke afdeeling te willen richten.

Volledigheidshalve wordt hierbij nog medegedeeld, dat het telegram-adres der Chemische Afdeeling is, „Chemie-Pekalongan" en dat der Technische Afdeeling „Techniek-Pekalongan".

Hoogachtend

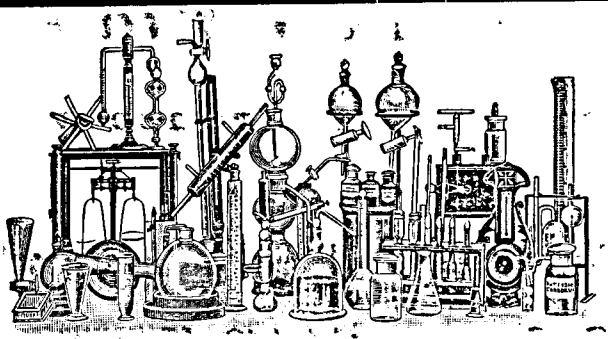
De Directeur van de Chemische Afdeeling van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie,

J. J. HAZEWINKEL.

De Chef van de Technische Afdeeling van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie,

F. W. BOLK.

Gebruikt steeds voor Uwe **scheikundige proeven**
het Rheinische Laboratoriumglas, beter en goedkooper dan het bekende JENAGLAS
der Rheinische Glashütten Act Gesellsch. te Köln, Ehrenfeld.
Monsters ten dienste! Vraagt prijs!
Alléénverkoop voor NEDERLAND en KOLONIËN: **M. SANDWIJK.**
Fabriek van Natuurkundige Instrumenten - Jonker Fransstraat 122, ROTTERDAM.
EN GROS. EN DETAIL.



Thermometers, areometers, glazen buizen, verdeelde glazen toestellen, demonstratie-toestellen voor universiteiten, onderzoekings-toestellen en laboratorium-benoodigdheden voor wetenschappelijke en industriële laboratoria, dienende voor het onderzoek van suiker, melk, bier, wijn, oliën en vetten voederstoffen, meststoffen, cement, ijzer, goud, buskruit, explosiestoffen, zuren en chemische producten v. elken aard.

Toestellen op het gebied der chemie, bacteriologie en physica.

ADALBERT LANGGUTH, ILMENAU IN THUR. Duitschland.
FABRIEK VAN LABORATORIUM-BENOODIGDHEDEN.

Jena'sch Glas

SCHOTT & GEN. JENA

Kolven ***Bekerglazen***
Retorten ***Reageerbuizen***
BUIZEN van
Verbonden glas - Durax glas

Zeer goed bestand tegen groote en plotselinge temperatuursverandering en tegen de inwerking van chemicaliën.

Glaswerk Schott & Gen., Jena.

In Nederland verkrijgbaar:
In AMSTERDAM bij J. B. DELIUS & Co.
» » » Instrumenthandel v/h G. B. SALM, Keizersgracht 644.
» DELFT » P. J. KIPP & ZONEN, J. W. GILTAY, opvolger, Voorstraat 73.
» UTRECHT » N. V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instrumenten v/h J. C. Th. MARIUS.

PHARMACIA'S STERIELE VOEDINGSBODEMS VOOR BACTERIOLOGIE.
PHARMACIA'S OPLOSSINGEN VOOR BACTERIOLOGISCH ONDERZOEK.

Koninklijke

Pharmaceutische Handelsvereeniging

Fabriek van Chemische en Pharmaceutische Producten. — AMSTERDAM.

Zooeven verschenen onze nieuwe

Prospectus over Thermostaten,

welke op aanvraag gratis en franco word

toegezonden.

N.V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instrumente

v/h J. C. Th. MARIUS, Ganzenmarkt 4-10, UTRECHT.

Verschenen bij D. B. CENTEN:

ORGANISCHE ANALYSE

I

Algemeen gedeelte en Analyse der meest voorkomende Organische Zuren, Vetstoffen, Suikers en Alkaloïden

door Dr. N. SCHOORL,

Hoogleeraar aan de Universiteit te Utrecht.

Prijs ingenaaid f 2.90, ingenaaid met wit papier doorschoten f 3.25, gebonden f 3.25.

Haldenwanger's Porceleinen Voorwerpen.

Indampschalen, Bekerglazen, Smeltkroezen, Pannen, Mortieren, enz., enz.,
zijn te betrekken door alle handelaren in en fabrikanten van chemische apparaten en utensiliën.

W. Haldenwanger, Spandau.

