

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 51.

22 December 1917.

14^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Algemeene Vergadering — Inning der contributie 1918. — Rapport van de Commissie tot regeling van de opleiding van chemisch hulppersoneel. — Commissiën. — Dr. H. I. WATERMAN, scheik. ing., Over de zure en basische eigenschappen van verschillende verbindingen. — Mej. A. C. NOORDUYN, chem. docta., Een elektrische oven voor de micro-elementairanalyse. — Referaten. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-lid:

G. J. J. VALETTE, scheik. ing., scheikundige b. d. Bataafsche Petroleum-Maatschappij te Balikpapan (Borneo).
voorgedragen door Dr. P. CALAND en J. F. P. SCHÖNFELD.

Adresveranderingen:

Dr. W. D. HELDERMAN, Jacobus Verhoeflaan 2, Bussum.
C. KOPPEJAN, scheik. ing., Hotel „de Korenbeurs”, Goes.
N. VAN DER SLEEN, Westerhoutpark 16, Haarlem.
Dr. W. G. N. VAN DER SLEEN, Lab. Stoofsteeg 1, Haarlem.
W. ADER, scheik. ing., Joan Maetsuykerstraat 26, 's-Gravenhage.

Algemeene Vergadering der Ned. Chem. Vereeniging

— op —

Vrijdag 28 December 1917,

in de Collegezaal voor organische scheikunde, Catharijnesingel,
UTRECHT.

Agenda:

Des voormiddags te 10 uur 30:

1. Voorstel tot wijziging van het contract met den Heer CENTEN betreffende de uitgave van het Chemisch Weekblad.
2. Verslag van de Commissie tot regeling van de opleiding van chemisch hulppersoneel.

Des namiddags te 1 uur 30:

3. Dr. D. J. HISSINK: Onregelmatige reeksen bij eene bodemsuspensie.
4. Dr. A. MASSINK: Rivierwater en rivierwaterleidingen.
5. Dr. H. C. S. SNETHLAGE: Pseudozuren en -basen.
6. Prof. Dr. W. REINDERS: Het evenwicht van ijzer en ijzeroxyde met waterstof en waterdamp.

Gemeenschappelijk noenmaal in Hotel de l'Europe, Vreeburg, à / 1.50.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

Opleiding van chemisch hulppersoneel.

De Commissie tot regeling van de opleiding van chemisch hulppersoneel, benoemd in de Algem. Verg. der Nederlandsche Chemische Vereeniging d.d. 14 Juli j.l. heeft de eer hierbij het volgende rapport uit te brengen.

De commissie bestaat uit de Heeren Prof. Dr. N. SCHOORL, Utrecht, voorzitter, H. BAUCKE, scheik. ing., Amsterdam, Dr. B. R. DE BRUYN, Wageningen, welke tot het lidmaatschap zijn uitgenoodigd door de Ned. Chem. Ver., en de Heeren J. L. J. M. MAAS, ap., Rotterdam en J. W. DE WAAL, ap., Culemborg, welke op verzoek der Ned. Chem. Ver. zijn aangewezen door de Nederl. Mij. ter Bev. d. Pharmacië.

De commissie vergaderde op 7 November j.l. te Utrecht.

In de eerste plaats werd in deze vergadering de vraag besproken, of de instelling van een examen voor chemisch hulppersoneel gewenscht is.

Hieromtrent bestond geen verschil van meening. Zoowel voor den werkgever als voor den werknemer is het bestaan van een getuigschrift van analyst — de veel gebruikte naam voor chemisch hulppersoneel — gewenscht, om zóó voor de hand liggende redenen, dat nadere aanduiding daarvan overbodig kan worden geacht. Zoóals nu reeds de betrekking, behoort ook dit examen voor vrouwen open te staan.

In de tweede plaats werd overwogen, of een der hierboven aangegeven samenwerkende vereenigingen (of beide) de opleiding van de analysten ter hand moest nemen.

Deze bemoeiing zou dan gepaard moeten gaan met centralisatie

der opleiding in één of enkele plaatsen en zou alleen betrekking kunnen hebben op theoretisch onderricht en de beoefening der eenvoudige handgrepen in het laboratorium. Een dergelijke centralisatie brengt vele bezwaren mee.

Reeds nu bestaan er in Nederland verschillende gelegenheden waar analysten worden opgeleid. Genoemd kunnen worden de Rijks-Landbouwproefstations, die gesalarieerde leerling-analysten kennen; laboratoria van Keuringsdiensten, die, evenals particuliere laboratoria, gaandeweg hun eigen personeel vormen, terwijl particuliere inrichtingen zich tegen betaling ook bezig houden met het theoretisch onderricht.

De Middelbare Technische School te Dordrecht leidt bovendien sinds korten tijd in haar afdeling „chemische techniek” jongelieden op, welke als analyst zouden kunnen optreden.

Aan decentralisatie is bovendien dit voordeel verbonden, dat in alle streken van het land, aanstaande analysten zullen kunnen worden gevormd, wat bij centralisatie niet het geval zou zijn, daar de jongelieden welke de betrekking van analyst wenschen, veelal zullen voorkomen uit kringen, welke niet of moeilijk eene eenigszins langdurige opleiding hunner kinderen buiten hun woonplaats kunnen bekostigen.

Vele geschikte krachten zouden dan voor het aanstaande chemisch-hulp personeel verloren gaan.

Het is hier de plaats omtrent de opleiding nog het volgende als het gevoelen der commissie mede te deelen.

Zij is van oordeel, dat deze dient te worden gesplitst in twee deelen.

De a.s. analyst ontvangt eerst theoretisch onderricht als leerling van een cursus of van een particulier scheikundige. Hiermee gaat gepaard het onderricht in en de beoefening van de eenvoudige werkzaamheden van het analytische laboratorium.

Zoo, theoretisch en practisch eenigszins letterwijs, zoekt de leerling gelegenheid tot practisch werken in een of ander laboratorium.

Het meest komen hiervoor in aanmerking de laboratoria van Keuringsdiensten, particuliere inrichtingen en die fabrieken, welke in hun bedrijf regelmatig analytische werkzaamheden moeten doen verrichten. Misschien zouden ook de Rijks-Landbouwproefstations dergelijke reeds eenigszins onderlegden als leerling-analysten wenschen.

In ieder geval zal voor deze practische opleiding de medewerking van directeuren van Keuringsdiensten, van particuliere laboratoria en van fabrieken dienen te worden gevraagd. Opgemerkt werd, dat

deze laatste waarschijnlijk het best zijn te bereiken, door behulp der Mij. van Nijverheid, welke belanghebbende kan worden geacht bij de opleiding van analytisch-hulppersoneel.

De bemiddeling der Ned. Chem. Ver., of van de Ned. Mij. ter Bev. d. Pharmacie, zal wellicht noodig zijn bij deze plaatsingen in de praktijk, vooral met het oog op den duur der plaatsing, de werktijden e.d. zaken, maar ook tot het bijeenbrengen der belanghebbenden, dit laatste ook na het examen.

De Heer LEO DE WEERD, scheik. ing. te Delft, heeft in deze zaak reeds een schriftelijk voorstel gedaan aan het Algem. Bestuur der Ned. Chem. Ver., dat neerkomt op het inrichten van een inlichtingsdienst voor chemisch hulppersoneel door het bijeenbrengen van de daarbij belanghebbenden.

De commissie acht dit voorstel alle overweging waard.

Ten slotte werd bij dit punt opgemerkt, dat een poging zou kunnen worden gedaan bij het College van Directeuren van Rijks-Landbouwproefstations, om het daarheen te leiden, dat de bezitters van het diploma van analyst na korteren oefentijd, bij voorkeur of uitsluitend zouden worden aangenomen als analyst bij de genoemde instellingen.

In de derde plaats werden de eischen behandeld, waaraan de kandidaten voor het in te stellen examen zullen moeten voldoen.

Volgens het oordeel der commissie behoort de candidaat voldoende algemeene ontwikkeling te bezitten. Met name eenige kennis van stelskunde en van Fransch, Duitsch of Engelsch acht de commissie voor den analyst noodig.

Tot het examen kunnen dus worden toegelaten de bezitters van het einddiploma eener H.B.S. 5 j. of 3 j. cursus; van een bewijs van toelating tot de 4^e klasse eener H.B.S. 5 j. c. of gymnasium, van het diploma M.U.L.O., B of A, in het laatste geval voor zooverre de candidaat examen heeft gedaan in algebra. Bezitters van de acte voor lager onderwijs zouden enkel examen moeten doen in één vreemde taal en algebra, apothekers-adsistenten alleen in dit laatste vak.

Verder zal aan bezitters van eenig diploma, dat als bewijs van voldoende algemeene ontwikkeling kan gelden, slechts examen in de lager onderwijs-vakken worden afgenomen, voor die onderdeelen, waarin zij bij het verkrijgen hunner bewijzen niet zijn geëxamineerd.

Deze bewijzen van algemeene ontwikkeling moeten door den a.s. candidaat vóór het analytisch examen worden gegeven op den door hen zelf gewenschten leeftijd. Tot het analytisch examen — het

vakexamen — wordt de candidaat toegelaten na het bereiken van den 18-jarigen leeftijd.

Bij het vakexamen dienen de volgende eischen te worden gesteld.

Theoretisch gedeelte.

Natuurkunde. Eenige kennis van den balans en het wegen, het soortelijk gewicht, den barometer, den thermometer, den polarimeter, den refractometer, den microscoop en het gebruik van de genoemde instrumenten, een en ander zoo goed mogelijk steunende op eenige algemeene natuurkundige kennis, die in hoofdzaak gelijk kan zijn aan hetgeen wordt gevorderd bij het examen voor apothekers-assistent, zoodat de theorie van het licht (refractometer, polarimeter, microscoop) niet valt onder de exameneischen.

Scheikunde. De algemeene grondslagen, ook weer in hoofdzaak zooals die worden gevraagd bij het examen voor apothekers-assistent, maar aangevuld en uitgebreid met het oog op de chemische analyse, waarvan ten opzichte van het quantitative deel de(n) candidaat eenige eischen dienen te worden gesteld, met name ten opzichte van de gewichts- en de maatanalyse, waaronder begrepen het stellen van titreervloeistoffen.

Warenkennis. Eenige kennis der in het laboratorium gebruikte chemicaliën en begrip van het onderzoek van reagentia. Deze laatste eisch brengt mede, dat de candidaat eenig inzicht heeft in de qualitative analyse.

Practisch gedeelte.

Bij het praktische examen kan van de candidaten worden gevorderd de bepaling van een soortelijk gewicht, het verrichten eener nauwkeurige weging of van een titratie of een dergelijke in elk laboratorium voorkomende werkzaamheid, waaronder ook is te verstaan een eenvoudig microscopisch onderzoek.

Vervolgens het verrichten van een of meer eenvoudige analyses, welke binnen den examentijd kunnen afloopen en door de commissie worden gekozen uit een tiental door den candidaat bij zijn aangifte genoemd.

Dit tiental eenvoudige analyses moet voorkomen op een ca. honderd voorbeelden bevattende lijst, welke door een commissie uit belanghebbende organisaties dient te worden vastgesteld.

Deze regeling beoogt den candidaat alleen die analyses als examen-opgave op te dragen, welke hij in de praktijk voldoende heeft leeren kennen, terwijl, door het vaststellen van de meer uitgebreide lijst van ca. honderd voorbeelden, aan de keuze der candidaten eenige leiding wordt gegeven.

Gelegenheid voor het afleggen van het examen ter verkrijging van het diploma van analyst zou twee keer per jaar gegeven kunnen worden en wel zou het voldoende zijn, wanneer die gelegenheid in ééne centraal gelegen plaats in het land bestond bij eene commissie die voorloopig door de belanghebbende corporaties en later bij voorkeur door het Rijk zou kunnen worden ingesteld.

De Commissie is van oordeel met de aanbieding van dit rapport aan haar opdracht voorloopig te hebben voldaan.

Utrecht, November 1917.

De Commissie voornoemd,

w.g. N. SCHOORL, voorzitter.

w.g. J. W. DE WAAL, rapporteur.

Aan
het Algemeen Bestuur der
Nederl. Chem. Vereeniging.

Inning der Contributie 1918.

Aan de in Nederland wonende leden¹⁾ wordt verzocht hunne contributie f 8.—, verhoogd met f 2.50 oorlogstoeslag, (samen f 10.50) **vóór 15 Januari 1918** per postwissel aan den penningmeester te zenden. Een ingevuld formulier wordt in het laatste nummer van 1917 ingelegd. *Naam en adres van den afzender gelieve men duidelijk te vermelden.*

Bij donateurs, leden-donateurs en nieuwe leden zal per postquintantie beschikt worden.

Aan de buitenlandsche leden, die de contributie van het vorige jaar voldaan hebben, wordt verzocht hunne contributie f 8.— plus f 2.50 oorlogstoeslag en f 1.— porto-vergoeding (samen f 11.50) na

¹⁾ De tijdelijk in Nederland verblijf houdende buitenlandsche leden en de leden, die in 1918 naar 't buitenland vertrekken, gelieven het bedrag van f 11.50 te zenden.

ontvangst van dit weekblad zoo spoedig mogelijk aan den penningmeester toe te zenden.

Aan de overige buitenlandsche leden wordt verzocht het aan de Ned. Chem. Ver. nog verschuldigde bedrag, verhoogd met f 11.50 voor het jaar 1918, zoo spoedig mogelijk na ontvangst van dit weekblad aan den penningmeester toe te zenden.

De penningmeester zendt na ontvangst der contributie een gedrukte verklaring.

Het Bestuur noodigt de leden dringend uit, hunne positie- en adresverandering *alléén* op te geven aan den Secretaris Dr. P. J. MONTAGNE, Schelpenkade 46, Leiden, en *niet* aan den Uitgever van het Chemisch Weekblad.

Dr. H. C. BIJL, Penningmeester,
v. Baerlestraat 128, Amsterdam.

Commissiën.

De penningmeester verzoekt den leden der Commissiën, door de Nederl. Chem. Ver. benoemd, hunne declaraties voor reis- en verblijfkosten over het jaar 1917 vóór 1 Januari 1918 bij hem te willen inzenden. (Art. 19 Huish. Regl., aangevuld op de Alg. Verg. van 14 Juli 1917).

Dr. H. C. BIJL, Penningmeester,
v. Baerlestraat 128. Amsterdam.

OVER DE ZURE EN BASISCHE EIGENSCHAPPEN VAN VERSCHILLENDE VERBINDINGEN ¹⁾

DOOR

H. I. WATERMAN.

Inleiding. Bij de gevolgde methode van onderzoek werden verschillende verbindingen vergeleken. Deze vergelijking had betrekking op de werking dezer verbindingen:

1°. Op de ontleding van monosen door natriumhydroxyde.

2°. Op de inversie van rietsuiker door zoutzuur.

Bij 1°. werd vastgesteld van hoeveel cm^3 . eener NaOH-oplossing de werking werd opgeheven door eene bepaalde hoeveelheid der onderzochte verbinding.

Om de gevolgde werkwijze nader toe te lichten, zullen wij onderstellen, dat drie proeven (I, II en III) worden verricht. Eene zelfde hoeveelheid eener glukoseoplossing wordt blootgesteld aan de ontledende werking van respectievelijk 5 cm^3 (proef I), 10 cm^3 (proef II) en 10 cm^3 (proef III) eener NaOH-oplossing, terwijl het totaal volume vloeistof bij de drie proeven niet verschilt. Bij proef III heeft men tevens opgelost eene bekende hoeveelheid der te onderzoeken stof.

Constaateert men nu b.v., dat bij proef III de ontleding der glukose even sterk is als bij proef I, dan wordt de werking van 5 cm^3 . der NaOH-oplossing opgeheven door de toegevoegde hoeveelheid der onderzochte stof.

Aldus kan vastgesteld worden of de betreffende stof zich als zuur en eventueel als één-, anderhalf-, twee-, enz. — basisch zuur gedraagt.

Bij 2°. werden de stoffen op overeenkomstige wijze onderzocht bij de inversie van rietsuiker door zoutzuur.

Ook hierbij werd nagegaan door hoeveel van de onderzochte stof de invertteerende werking van een bepaald aantal cm^3 . zoutzuur van bekende sterkte werd opgeheven. Op deze wijze stelt men vast of de te onderzoeken stof zich als base, event. als één-, twee-, enz. — zurige base gedraagt.

Het spreekt vanzelf, dat bij de gevolgde methode van onderzoek

¹⁾ Uittreksel van eene voordracht gehouden 24 November 1917 in het Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap.

geen storende nevenwerkingen mogen plaats vinden. Enkele gevallen, waarbij dit werd geconstateerd, blijven buiten beschouwing.

De ontleding van monosen door alkali werd beoordeeld op grond van de polarisatievermindering en de kleur der oplossingen. Bijna altijd werd met *d*-glukose gewerkt; in een enkel geval met *d*-galactose.

De inversie van rietsuiker door zoutzuur werd door de polarisatie beoordeeld.

Het grootste gedeelte der proeven werd bij 33° verricht ¹⁾.

Uitkomsten van het onderzoek.

Eenige der resultaten vindt men in onderstaande tabel.

Naam der verbinding.	Gedrag	
	in NaOH-oplossing bij de ontleding van glukose ²⁾ .	in HCl-oplossing bij de inversie van rietsuiker ²⁾ .
methylalkohol	neutraal.	—
aethylalkohol. . . .	"	neutraal.
glycerine	"	"
manniet.	"	"
aminoazijnzuur	één-basisch zuur.	één-zurige base.
α -aminopropionzuur . .	"	"
α -aminoboterzuur . . .	"	"
α -aminoisovaleriaanzuur	"	"
α -aminoisocapronzuur .	"	$\frac{3}{4}$ -zurige base.
betaïne	neutraal.	één-zurige base.
acetamide	neutraal.	neutraal.
ureum	"	"
asparagine.	één-basisch zuur.	$\frac{3}{4}$ -zurige base.
glutaminezuur	twee-basisch zuur.	één-zurige base.
p-oxyphenylalanine . .	"	"
hippuurzuur	één-basisch zuur.	neutraal.

¹⁾ Voor nadere bijzonderheden zij verwezen naar: Chem. Weekbl. **14**, 119 (1917), Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **25**, 1509; **26**, 237; **26** (September 1917).

²⁾ In vele gevallen, waar in deze tabel neutraal, éénzurige base of één-basisch zuur enz. is opgegeven, is bedoeld *ongeveer* als éénzurige base of éénbasisch zuur. (Zie de oorspronkelijke mededeelingen l. c.)

pyridine	neutraal.	één-zurige base.
aniline	"	"
sulfanilzuur	één-basisch zuur.	neutraal.
phenol	één-basisch zuur.	neutraal.
benzoëzuur	"	—
salicylzuur.	"	—
m-oxybenzoëzuur	twee-basisch zuur.	—
p-oxybenzoëzuur	"	—

Merkwaardig is de krachtige zuur- of base-bindende kracht van vele der onderzochte verbindingen.

Verschillende stoffen, die men als „neutrale” lichamen kent, blijken onder de omstandigheden der proefnemingen in staat de werking van groote hoeveelheden zuur of alkali te kunnen opheffen, zooals b.v. verschillende aminozuren en phenol.

Toepassingen.

Uit de tabel blijkt vooreerst, dat de aminozuren in staat zijn, zoowel zoutzuur, als natriumhydroxyde te kunnen neutraliseeren. Onder invloed van een sterk zuur, zooals zoutzuur, nemen deze aminozuren een sterk basisch karakter aan; onder invloed van natriumhydroxyde gaan ze als vrij sterke zuren werken. Men heeft hier een interessant voorbeeld, hoe het zuur en basisch karakter van eene stof geheel afhangt van den aard der aanwezige tweede stof. Door aanwezigheid van een overmaat zuur komt het basisch karakter tot uiting en omgekeerd. Eigenlijk is dit een zeer algemeen en te verwachten verschijnsel!

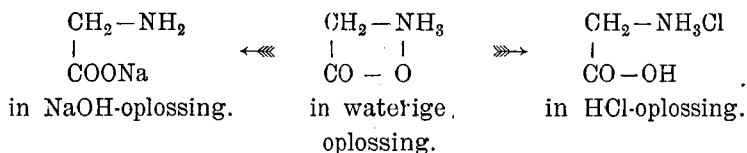
Merkwaardig is, dat deze zuur- en base-bindende kracht juist zoo sterk is toebedeeld aan genoemde aminozuren; deze toch zijn splitsingsproducten van de eiwitstoffen en als zoodanig en voor de levensprocessen en voor de omzettingen, welke in de praktijk voorkomen, van de allergrootste beteekenis. Wat het laatste betreft, kan speciaal aan de suikerfabriek gedacht worden, waar men van dit zuur- en base-bindend vermogen met voordeel gebruik kan maken. Voor de levensprocessen komen de eiwitstoffen resp. hare afbrekingsproducten thans in een ander daglicht n.l. als „regelaars”, die zoowel een te veel aan zuur als aan base kunnen opheffen.

Verder zij er op gewezen, dat vrijwel alle aminozuren voor persgist uitnemend voedsel zijn, in tegenstelling met de zuuramiden.¹⁾

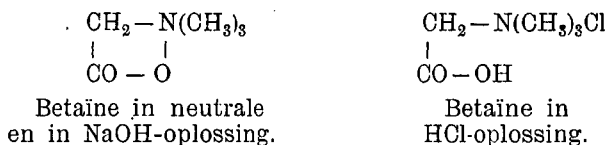
Acetamide en ureum zijn bij deze proeven niet in staat zuur of base te binden.

Misschien bestaat tusschen deze en de vroegere waarnemingen verband, zekerheid hieromtrent hebben we echter niet.

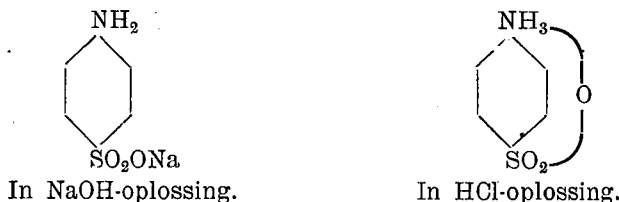
De beide tegengestelde eigenschappen van de aminozuren kunnen het best worden voorgesteld door, zoowel in zoutzure als in natriumhydroxydeoplossing de *open keten* aan te nemen:



Op grond van het gedrag van trimethylglykokol (betailne), dat zich in zoutzure oplossing als één-zurige base en in NaOH-oplossing neutraal gedraagt, werd aangenomen, dat aan betailne niet alleen in neutrale oplossing, maar ook in tegenwoordigheid van NaOH de ringvormige structuur toekomt. In HCl-oplossing moet deze verbinding door een open keten als structuurformule worden voorgesteld.



Het p-aminobenzolsulfonzuur (sulfanilzuur) werkte in HCl-oplossing neutraal en in NaOH-oplossing als één basisch zuur. Dit bracht mij er toe voor het sulfanilzuur in alkalische oplossing de „open” structuurformule, in zure oplossing de „gesloten” formule aan te nemen.

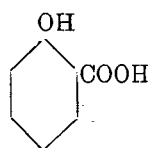


¹⁾ H. I. WATERMAN, Die Stickstoffnahrung der Presshefe. Folia microbiologica (Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie) 2, 173 (1913).

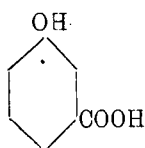
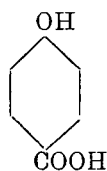
Het gedrag van asparagine, glutaminezuur, tyrosine, hippuurzuur, pyridine en aniline in alkalische en in zure oplossing (zie tabel) gaf geen nieuwe gezichtspunten.

Wel was dit met de oxybenzoëzuren het geval. Men kon verwachten, dat, waar phenol en benzoëzuur zich in NaOH-oplossing als één-basisch zuur gedragen, de drie isomere oxybenzoëzuren in alkalische oplossing als twee-basisch zuur zouden werken.

Dit bleek alleen met het meta- en para-oxybenzoëzuur het geval te zijn. Deze tegenstelling tusschen het salicylzuur eenerzijds, meta- en para-oxybenzoëzuur anderzijds, komt niet in de gewone constitutiefomules



ortho-

meta-
oxybenzoëzuur.

para-

tot uiting.

Deze tegenstelling was trouwens reeds in verschillende andere opzichten gebleken, zooals:

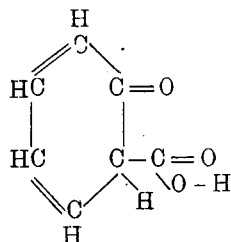
- 1^o. De geringe oplosbaarheid van salicylzuur in water en de sterke oplosbaarheid in olie ¹⁾.
- 2^o. De moeilijke aantastbaarheid van salicylzuur door organismen, vergeleken met de gemakkelijke aangrijpbaarheid van meta- en para-oxybenzoëzuur ¹⁾.
- 3^o. De antiseptische werking van salicylzuur, die ten nauwste met de onder 1^o. en 2^o. genoemde eigenschappen verband houdt ¹⁾.

Bij dergelijke verbindingen verhoogt in het algemeen de aanwezigheid van hydroxylgroepen ook de oplosbaarheid in water en vermindert de oplosbaarheid in olie. Eene vermeerdering van het aantal hydroxylgroepen verhoogt in vele gevallen ook de aangrijpbaarheid der verbindingen ¹⁾.

Deze beschouwingen leiden er toe de meestal aan salicylzuur toegekende constitutiefomule (zie boven) te verwerpen en wel vooral

¹⁾ J. BÖSEKEN en H. I. WATERMAN, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 25 Nov. 1911, pag. 552.

op grond van de aanwezigheid in deze formule van een hydroxyl-groep in de kern naast de carboxylgroep.



Een formule, als door BRUNNER¹⁾ is voorgesteld, is in overeenstemming met de genoemde eigenschappen van het salicylzuur.

Opgemerkt kan nog worden, dat bij het voorgaande uitgegaan wordt van waarnemingen en op grond hiervan conclusies worden getrokken aangaande het zure en basische karakter der verbindingen, in verband met de constitutie.

Door middel van de beschreven methode van onderzoek opent zich de mogelijkheid om in korten tijd een onderzoek naar bedoelde zure en basische eigenschappen in te stellen bij vele reeksen van verbindingen.

Dordrecht, December 1917.

EEN ELECTRIESE OVEN VOOR DE MICRO-ELEMENTAIRANALYSE ²⁾

DOOR

A. C. NOORDUIJN.

De micro-elementairanalyse heeft in de laatste jaren hoe langer hoe méér de aandacht op zich gevestigd en is door de besparing aan materiaal, brandstoffen en tijd in vele gevallen boven de macro-analyse te verkiezen.

De analyse heeft, nadat deze werkmethode in 1912 voor het eerst door PREGL³⁾ werd beschreven, verschillende veranderingen en vereenvoudigingen ondergaan. Ik kan volstaan met hiervoor te wijzen op twee boeken, die dit jaar zijn uitgekomen en elders in dit tijdschrift zijn beschreven, n.l. „Die quantitative organische Micro-analyse” van F. PREGL en „Vereinfachte quantitative Mikro-elementaranalyse orga-

¹⁾ Zie A. F. HOLLEMAN, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern; Leipzig 1910, pag. 180.

²⁾ Naar aanleiding van een voordracht in den Leidschen Chemischen Kring.

³⁾ Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden v. ABDERHALDEN, 1912, Bd. 5, II, p. 1307-1356.

nischer Substanzen" van J. V. DUBSKY.¹⁾ Voor de verbranding wordt gebruik gemaakt van een kleine gasoven, die door eenige Bunsen-branders verwarmd kan worden.

Enige tijd geleden werd op aanwijzing van DUBSKY, geheel in overeenstemming met die voor de macro-analyse, in de handel gebracht door de firma HERAEUS en Co., Hanau a. M., een electriese verbrandingsoven voor de micro-analyse. Hierbij wordt platinadraad als verhittingsweerstand gebruikt. Deze oven voldoet in alle opzichten aan de eisen, die bij een verbranding gesteld kunnen worden. De temperatuur kan nauwkeurig geregeld worden en de verwarming is gelijkmatig. Een nadeel is echter de vrij hoge prijs van deze oven: 375 Mrk., behalve het platina (ongeveer 18 gr.).

Daar platinadraad voor een electriese oven geen besliste vereiste is, is eenige maanden geleden door DUBSKY een oven gebouwd, waarbij hij het kostbare platinadraad verving door onedele metalen. Deze oven, waarvan een korte beschrijving zal volgen, is gebleken even goed te voldoen als de hierboven genoemde. Hij is in elk laboratorium met geringe moeite en kosten te maken.²⁾

Als verhittingsbuis worden genomen twee kwartsbuizen van 15 en 25 cm. lengte en 16 mm. doorsnede. Zij worden met vochtig asbestpapier bedekt en omwikkeld met 3.5 tot 4 M. chroomnikkeldraad van 0.4 mm. dikte. Om een gelijkmatige verwarming te bevorderen, moeten de windingen op gelijke afstanden van elkaar worden aangebracht. Aan de uiteinden van de draad wordt een stevige aluminium- of koperdraad bevestigd, die met de snoer van het stopcontact kan worden verbonden. Om het verschuiven van de chroomnikkel-draad te verhinderen, wordt de buis met waterglas bestreken. Nadat dit opgedroogd is, wordt de buis bedekt met een laag kit, bestaande uit een mengsel van MgO en ZnO, dat met waterglas tot een dikke pap wordt aangeroerd. Het beste is, om het kit in dunne lagen op de buis te brengen en de lagen door een zachte verwarming te laten drogen. De buis met deze isoleermassa wordt dan in een porseleinen cilinder of asbestmantel gebracht, waarin twee openingen zijn geboord om de Al- of Cu-draad door te laten. Deze draad wordt door een glazen buisje of een paar glaskralen geïsoleerd. De ruimte tussen mantel en buis wordt met infusorieënaarde of ander isoleermateriaal opgevuld.

¹⁾ Chem. Weekbl. 14, 55 en 298.

²⁾ Deze oven is door DUBSKY beschreven in de Schweizer Chem. Ztg. 1917, Heft 7, 1000.

Deze oven heeft hetzelfde nadeel als de platina-oven, n.l. dat hij langzaam afkoelt en daardoor niet 2 analyses kort na elkaar kunnen worden uitgevoerd. Om dit bezwaar tegen te gaan, werd een mantel van plaatijzer gemaakt, die bestond uit 2 halve cilinders. De verhitingsbuis wordt in de onderste helft vastgekit en als de verbranding is afgelopen, kan de bovenste helft van de cilinder van de oven worden afgenomen.¹⁾

Ik heb bij het maken van deze oven, die ik in DUBSKY's laboratorium te Zürich leerde kennen, nog eenige veranderingen aangebracht. Inplaats van met kit, heb ik de kwartsbuis, K, fig. 3, die met chroomnikkeldraad C was omwonden, geïsoleerd door omwikkelen met asbestdraad A en daarna de buis nogmaals met een laag waterglas bedekt. Een openklepbare mantel M van plaatijzer zorgde voor een snelle afkoeling. In de mantel werd een isoleermassa aangebracht, bestaande uit asbestpoeder en asbestkiezelguhr, waarin de omwikkelde kwartsbuis paste. Deze werd met waterglas of gips in het onderste deel van de mantel bevestigd.

Deze oven koelt in ongeveer 20 minuten af.

Als onderstel van deze oven dient een eenvoudig ijzeren toestel van 60 cm. lengte, waarin de 2 ovens in een hoekijzeren goot H, fig. 2, gemakkelijk verschoven kunnen worden. De glazen verbrandingsbuis rust in een kleine ijzeren goot, evenals dit bij de gasoven het geval is. Deze goot wordt door de kwartsbuizen geschoven en aan het onderstel vastgemaakt. Aan het onderstel is verder verbonden een opklepbare ijzeren plaat P, fig. 1, waarop bij de koolstof- en waterstofbepaling de adsorptieapparaatjes horizontaal kunnen liggen.

De twee delen van de oven zijn verbonden met twee weerstandsbanken, waar tot 50 Ohm weerstand kan worden ingeschakeld. De oven wordt zodanig verwarmd, dat de buis zacht roodgloeiend is. Men mag niet te hoog verhitten, daar de draad gevaar kan lopen door te smelten. Bij een spanning van 125 Volt moeten weerstanden worden ingeschakeld van 30 tot 45 Ohm. De stroomsterkte is ongeveer 3 tot 4 Ampère. De draad, die hier gebruikt werd, heeft een weerstand van 9–10 Ohm per Meter. Bij 4 Ampère wordt hij roodgloeiend, bij 8 Ampère smelt hij door.

De micro-elementairanalyse geeft, behalve tijds- en stofbesparing, een vrij aanzienlijke besparing aan electriciteit. Rekent men de duur

¹⁾ Een dergelijke oven, als hier beschreven is, werd op aanwijzing van Dr. DUBSKY door de firma BACHMANN en KLEINER in Oerlikon (Zwitserland) vervaardigd. Deze oven is te verkrijgen bij de firma Dr. BENDER en Dr. HOBEIN, Zürich, evenals alle toestellen voor de micro-elementairanalyse.

Fig. 1.

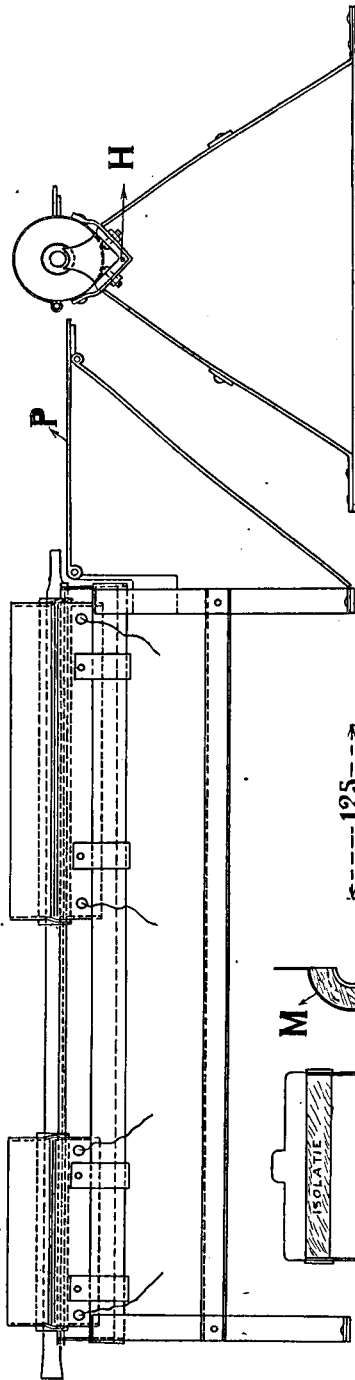


Fig. 2.

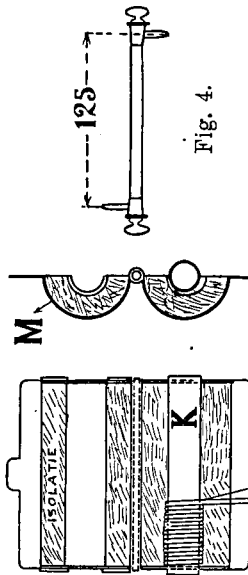
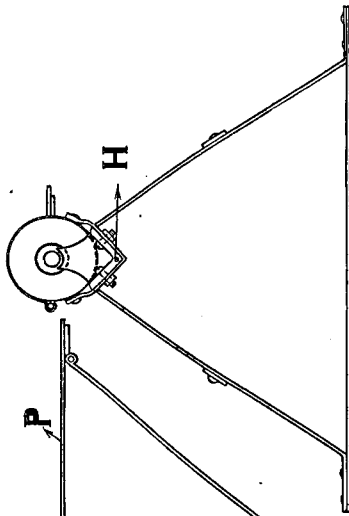


Fig. 3.

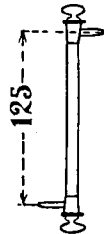


Fig. 4.

Schaal 1 : 6.

van verbranding voor een kool- en waterstofbepaling op 50 min. tegen 90 min. bij een macro-analyse, dan krijgt men een electriciteitsverbruik van respectievelijk 0.5 en 2 KW. Hoeveel verbrandingen met deze electriese oven kunnen worden uitgevoerd, voor de chroom-nikkeldraad doorsmelt, is voorlopig nog niet te zeggen. Ik heb de oven verscheidene malen gebruikt zonder merkbare slijtage.¹⁾

De adsorptieapparaatjes hebben in de loop der tijden ook enige verbeteringen ondergaan. Door PREGL werden eerst gebruikt dunwandige glazen buisjes van 7 mM. middellijn, die na vulling aan de uiteinden tot capillaire buizen werden uitgetrokken. Later werden deze adsorptiebuisjes van een slijpstuk voorzien, waardoor de vulling gemakkelijk vernieuwd kon worden.²⁾

De nieuwste apparaatjes (fig. 4) zijn aan weerszijden afgesloten door een ingeslepen glaskraantje. Nadat de verbranding is afgelopen, worden de kraantjes gesloten, de apparaatjes zorgvuldig met een gazen lap afgewreven en na een kwartier gewogen. Deze adsorptiebuisjes zijn volkomen constant van gewicht. De verbrandingsbuis heeft een lengte van 60 cM. en is aan het uiteinde tot een nauwe buis uitgetrokken. Om het bij de verbranding gevormde water uit dit nauwe buisje en uit het zijbuisje van het CaCl_2 -apparaatje te verdrijven, wordt een koperen beugel in de kwartsbuis aangebracht, die over deze 2 buisjes kan worden geschoven.³⁾

Om fouten te voorkomen is het aan te raden de adsorptieapparaatjes steeds in dezelfde volgorde met elkaar en met de verbrandingsbuis te verbinden. Een andere bron van fouten kan gelegen zijn in de omstandigheid, dat nieuwe caoutchoucslangen gassen kunnen afgeven. Daarom is het verstandig, de slangen eerst een z.g. verouderingsproces te laten ondergaan.

Of de micro-elementairanalyse de macro-analyse geheel zal verdringen, is niet uit te maken. Dat ze naast de macro-analyse reden van bestaan heeft, zal wel door niemand betwijfeld worden.

Ten slotte zij er op gewezen, dat DUBSKY, nadat dit opstel geschreven was, over dit onderwerp een artikel in de „Berichte” heeft gepubliceerd.⁴⁾

Leiden, Org.-chem. Laboratorium der Univ., Dec. 1917.

¹⁾ Deze oven werd hier in het laboratorium vervaardigd door den machinist L. J. RICHARDSON, die ook de hier opgenomen afbeelding teekende.

²⁾ PREGL l.c., p. 34; DUBSKY l.c., p. 36; RINKES, Chem. Weekbl. 13, 800 (1916).

³⁾ DUBSKY l.c., p. 32. ⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 50, 1709, 1713 (1917).

REFERATEN.

F. M. JAEGER, Onderzoekingen over PASTEUR's beginsel omtrent het verband tusschen moleculaire en kristallonomische dissymmetrie. III. Racemische en optisch-actieve complex-zouten van het drie-waardige rhodium. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **26**, 152—169 (1917).

Na eenige beschouwingen over de bereiding in het algemeen worden de metingen aan eenige racemische en enkele optisch-actieve zouten, benevens die van de rotatie-dispersie medegedeeld. Uit de verkregen resultaten volgt nu opnieuw, dat zelfs bij onderstelling der principele juistheid van PASTEUR's beginsel, de chemische identiteit der dissymmetrisch gerangschikte substituenten toch op het tot uiting komen dier hemiëdrie een zeer ongunstigen invloed heeft. Een en ander laat het zeer waarschijnlijk worden, dat inderdaad de dissymmetrische groepeerings voornamenlijk de grootte der optische draaiing, de chemische ongelijkheid der substituenten echter grootendeels de enantiomorfie der kristalvormen beheerscht.

Na eenige beschouwingen over WERNER's zienswijze komt schrijver tot deze konklusies:

1. dat in analoog gebouwde, *optisch-inactieve* complexe zouten van het drier. rhodium en van het drier. kobalt beide metaalatomen elkaar volkomen isomorf vervangen.

2. dat in analoog gebouwde *optisch-actieve* zouten van het drier. kobalt en rhodium die isomorfe vervanging der genoemde centraal-atomen bestaan blijft.

Ten slotte wordt uitvoerig besproken de ruimtelijke configuratie der verschillende verbindingen; daarvoor moet evenwel naar het origineel verwezen worden.

P. J. M.

F. M. JAEGER, Onderzoekingen over PASTEUR's beginsel omtrent het verband tusschen moleculaire en kristallonomische dissymmetrie. IV. Racemische en optisch-actieve complex-zouten van het rhodium-oxaalzuur. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **26**, 170—186 (1917).

Schrijver heeft er vroeger op gewezen, dat de optisch-actieve componenten, waarin, volgens WERNER, complexe zouten van het type $\{MeX_n\} Y_n$ onder bepaalde omstandigheden gesplitst kunnen worden, in enkele gevallen wel, in andere niet de volgens PASTEUR's wet te

verwachten niet-dekbare spiegelbeeldvormen blijken te vertoonen. Hij knoopt hieraan eenige beschouwingen vast en wijst op het belang meerdere voorbeelden te bestudeeren. Gekozen werden zouten van het rhodium-oxaalzuur. Onjuist bleek een opgave van WERNER, dat oplossingen van de racemische verbinding „spontaan”-kristallen van beide spiegelbeeldvormen kunnen afzetten, en dat een kristal van den aldus verkregen aktieven vorm bij kamertemperatuur in een oplossing van het racemische zout verder zou aangroeien.

De specifieke draaiingen voor licht van verschillende golflengten van het kalium-rhodium-oxalaat werden bepaald en uitvoerig besproken. Kristallografisch werden onderzocht: rac. kaliumrhodiumoxalaat, rechtsdr. kaliumrhodiumoxalaat, linksdr. kaliumrhodiumoxalaat, rac. kalium-rhodiummalonaat en rac. kaliumiridiumoxalaat. P. J. M.

F. M. JAEGER en J. KAHN, Over enkele isomere komplexe cis- en trans-diaethyleendiaminezouten van het kobalt en over het triaethyleendiamine-zinkchloride. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 26, 199—210 (1917).

Overeenkomstig WERNER's opvattingen omtrent den ruimtelijken bouw der anorganische zouten, welke het komplexe radikaal $\{\text{MeX}'_6\}$ bevatten, zijn er van de verbindingen met ionen van het type $\left(\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{Y}' \\ \text{X}_4 \end{smallmatrix}\right)$ twee isomeren mogelijk, welke als cis- resp. trans-verbindingen worden onderscheiden. In de cis-verbindingen zijn de Y' zoo dicht mogelijk bij elkaar gelegen, in de trans-verbindingen zoo ver mogelijk van elkaar verwijderd. Wanneer in genoemde komplexe zouten de vier coördinatieplaatsen X'_4 door twee bivalente radikalen X''_2 worden ingenomen, dan heeft de ruimtelijke configuratie der cis-derivaten de axiale symmetrie der groep C_2 ; de heteropolaire, tweetallige symmetrie-as dezer komplexe ionen verbindt, n.l. het midden der oktaëder-ribbe $\text{Y}'\text{Y}'$ met het midden der daaraan evenwijdige ribbe. Derhalve komt de symmetrie dezer ionen overeen met die der monoklien-sfenoidische klasse in de kristalkunde. De cis-verbindingen moeten derhalve als racemische verbindingen beschouwd worden. De trans-verbindingen daarentegen hebben de symmetrie der groep D_2^{H} ; hunne configuratie is dus identiek met haar spiegelbeeld, en zij kunnen derhalve niet in antipoden gesplitst worden. De kristallographische onderzoekingen van enkele dezer isomeren worden beschreven.

P. J. M.

F. M. JAEGER, Twee gekristalliseerde isomere d-fructose-pentaacetaten. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **26**, 187—189 (1917).

Onderzocht werden twee isomere d-fructose-pentacetaten; beide pentacetaten hebben dezelfde ringvormige atoom-kombinatie in hun molekulen, zooals blijkt uit het feit, dat ze beide uit d-fructose-tetracetaat te verkrijgen zijn, en wel de α -verbinding met behulp van ZnCl_2 en azijnzuuranhydride, de β verbinding met behulp van sterk zwavelzuur en azijnzuuranhydride.

Uit de kristallographische metingen volgt, dat beide verbindingen dezelfde symmetrie en dezelfde parameterverhoudingen bezitten. De gelijkheid van de ringstructuur in beide molekulen maakt het waarschijnlijk, dat deze parameter-verhouding door de aanwezigheid van genoemden atoomcyclus bepaald wordt. In alle gevallen van dimorphie, waarin zulk eene analogie in de waarde van een der parameter-verhoudingen bij beide modificaties gevonden werd, is geen reversibele overgang tusschen beide modificaties vastgesteld kunnen worden. Ook bij de α - en β -pentacetyl-fructosen blijkt zulk een reversibiliteit niet aanwezig. Een en ander leidt tot het vermoeden, dat in de hier beschouwde gevallen geen gewone polymorphie aanwezig is, maar dat de verschillen in laatste instantie toch op een ware chemische isomerie berusten, waarbij een groot gedeelte van het atoom-complex in beide soorten van molekulen onveranderd blijft.

P. J. M.

F. M. JAEGER en R. T. A. MEES, Komplexe zouten van het ferri-malonzuur. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **26**, 190—198 (1917).

Voor bepaalde doeleinden, welke in verband staan met de in gang zijnde onderzoekingen omtrent het beginsel van PASTEUR, was het noodig, optisch-actieve complexe zouten van het driewaardige ijzer met radicalen van twee-basische organische zuren te bereiden. Zulke complexe zouten zijn van het oxaalzuur reeds lang bekend; eveneens werden enkele van het malonzuur bereid; maar de gegevens omtrent het watergehalte komen niet met schrijvers' bepalingen overeen.

De pogingen door hen verricht, om de optisch-actieve componenten dezer racemische complexe zouten te verkrijgen, hebben noch bij het oxaalzuur, noch bij het malonzuur, tot een positief resultaat geleid. Bij de malonaten werd de splitsing beproefd met behulp van de strychnine-, brucine-, en cinchonine-zouten. De laatste leverden

dikwijls strooperige oplossingen, die niet kristalliseerden. De strychnine- en brucine-ferri-malonaten leverden na gefractioneerde kristallisatie en verwijdering der alkaloid-resten geen optisch actieve oplossingen. Hetzelfde negatieve resultaat werd bereikt met het tri-strychnine-ferri-oxalaat, het diammonium-strychnine-ferri-oxalaat, het diammonium-chinine-ferri-oxalaat, het diammonium-cinchonine-ferri-oxalaat, en het diammonium-morphine-ferri-oxalaat. Ook de overeenkomstige zouten van het hydroxylamine leverden geen positief resultaat. Eenige racemische malonaten worden kristallographisch beschreven.

P. J. M.

A. H. SCHIRM en D. H. WESTER, Eenige mededeelingen betreffende gerechtelijk chemisch onderzoek te 's-Gravenhage. Pharm. Weekbl. 54, 1346—1356 (1917).

Het aantoonen van een schotvlek bij een verwonding door een revolver-schot. Aan schrijvers was opgedragen te onderzoeken, of een vlek op een deur afkomstig kon zijn van een revolver-schot. Zij hebben daartoe proefschoten op hout en op pluksel gelost, en deze onderzocht. Met behulp van de zoo verkregen kennis is het hen gelukt aan te toonen, dat de vlek op de bewuste deur inderdaad van kruiddamp afkomstig was.

Aantoonen van sporen lood bij een looddiefstal. Ter onderzoek kwamen een aardappelmesje, een knipmes en nagelvuil, afkomstig van twee gedetineerden, verdacht van looddiefstal. De opdracht was deze artikelen op lood te onderzoeken. Voor dit onderzoek werd gebruik gemaakt van de tripelnitrietreactie. Het mogelijk aanwezige lood werd met azijnzuur in oplossing gebracht. Op deze wijze kon aangetoond worden, dat op het knipmes lood voorkwam.

Een poging tot vergiftiging met zuringzout. De opdracht luidde, dat de inhoud van een maag, van een melkkroes, een flesch met vloeistof en een poeder op de aanwezigheid van vergif moesten worden onderzocht. In den beker bleek zuringzout aanwezig te zijn. In den maaginhoud kon hoogstens een spoor oxaalzuur aangetoond worden. Bij nader onderzoek bleek het zuringzout te zijn het kalium-tetraoxalaat. Het bleek, dat vrijwel al de in den handel onder den naam zuringzout of ook wel onder dien van bioxal. kal. cryst. voorkomende producten in hoofdzaak bestaan uit kaliumtetraoxalaat. Ten slotte werden eenige proeven verricht over de giftigheid van oxaalzuur en van zuringzout.

P. J. M.

D. J. DE JONG, De reactie op aardnootolie in oliën en vetten. Pharm. Weekbl. 54, 1390—1398 (1917).

Van de bekende methoden voor onderzoek op aardnootolie bleek de methode van FRANZ-ADLER de gevoeligste en zekerste.

Deze methode is door schr. verbeterd en aan een aantal authentieke oliën met en zonder aardnootolie-toevoeging zoodanig getoetst, dat men van een onbekende olie gemakkelijk de zuiverheid, wat betreft aardnootolie-toevoeging, en eventueel den vervalschingsgraad, kan vaststellen (zie Tabel II).

De omslachtige proef van RENARD-ARCHBUTT, in den Codex alimentarius opgenomen voor beslissend onderzoek op aardnootolie, bleek niet zeer gevoelig en slechts een gehalte van 10% of meer aardnootolie aan te toonen, mits men de temperatuur van de spiritueuze oplossing der ten slotte verkregen vetzuren niet boven 15° neemt.

(autoref.)

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Ten behoeve van de fabriek der opiumregie te Batavia is de uitzending noodig van een scheikundige — bij voorkeur een scheikundig-ingenieur — met uitgebreide fabriekservaring. De bezoldiging bedraagt f 800.— (achthonderd gulden) 's maands, terwijl het vooruitzicht bestaat om, na gebleken geschiktheid, in 1919 als Directeur aan het hoofd van genoemde fabriek te worden geplaatst op eene bezoldiging van f 900.— (negenhonderd gulden) 's maands, met drie driejaarlijksche verhoogingen elk van f 100.— (eenhonderd gulden) 's maands. Vrije overtocht 1e klasse ook met gezin. Vergoeding voor uitrustingskosten f 1500.—. Gehuwden ontvangen bovendien één maand bezoldiging als tegemoetkoming in eene door hen verschuldigde huwelijksbijdrage aan het Weduwen- en Weezenfonds. Verdere bijzonderheden zijn opgenomen in de oproeping in de Staatscourant van 1 December 1917, No. 282, waarvan overdrukken kosteloos te verkrijgen zijn bij de 9e afdeling van het Departement van Koloniën.

In de jongste aflevering van de „Economisch-statistische Berichten” komt een tweede artikel voor over het hoogovenbedrijf in Nederland.

In „Indië” van 10 en 17 October treft men een artikel aan van den Heer H. K. C. VAN DER JAGT over de Middelbare Technische School te Dordrecht.

Correspondentie.

Hun, die in den loop van 1917 een verhandeling op chemisch gebied hebben in het licht gegeven, welke nog niet gerefereerd is in de rubriek „Referaten” van het Chemisch Weekblad, wordt dringend verzocht *zoo spoedig mogelijk* een overdrukje van hun publicatie, al of niet vergezeld van een autoreferaat (dat gehonoreerd wordt) te zenden. Ook mededeelingen nopens het ontbreken van referaten zullen zeer op prijs worden gesteld.