

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

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

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

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

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

Nº. 52. Amsterdam, 24 September 1904. 1^e Jaargang.

INHOUD: Dr. F. H. VAN LEENT, De reactiën, voorkomende bij de bepaling van het joodgetal. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, enz. — Boekaankondiging. — Uitkomsten verkregen in het chem. lab. van den Gemeentelijken Gezondheidsdienst van Amsterdam bij het onderzoek van uit contrôle-melk gekarnde boter; van melk, afkomstig van onder contrôle van den dir. van het abattoir staande en onder toezicht gemolken koeien, en van karnemelk, in het genoemde chem. lab. bereid uit onder toezicht gemolken melk. — Ingekomen boeken, separaatafdrukken, enz. — Correspondentie.

De reactiën, voorkomende bij de bepaling van het joodgetal.

DOOR

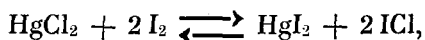
Dr. F. H. VAN LEENT.

Bij de bespreking van een onderzoek betreffende de halogeen-additie aan de onverzadigde verbindingen in vetten, merkte vrij kort geleden LEWKOWITSCH op, dat hij iederen scheikundige, die geen bijdrage leverde tot vermeerdering van de literatuur over het joodgetal, gelukwenschte. Hij zelf moest echter dadelijk daarbij erkennen, dat hij geen aanspraak op dien gelukwensch kon maken, omdat hij er zelf over werkte; ik meen dan ook hierom zoo vrij te mogen zijn zelf eveneens een bijdrage tot die kennis der joodgetallen te leveren.

De eerste goed bruikbare methode om de mate te bepalen, waarin halogeen door de vetten wordt opgenomen, is van VON HÜBL. Het jodium alléén wordt slechts langzaam en onvolledig door de vetten opgenomen; daarentegen nam VON HÜBL waar, dat de halogeenabsorptie zeer gemakkelijk gaat, wanneer men bij de alcoholische oplossing van jodium kwikchloried (sublimaat) voegt. VON HÜBL vond bij zijn onderzoek, dat door het vet jodium en chloor waren opgenomen en wel in de verhouding van één atoom van ieder. Alleen de glycerieden der onverzadigde vetzuren nemen het halogeen op, die der verzadigde blijven on-

veranderd. De uitvoering der bepaling is in het kort als volgt: Een afgewogen hoeveelheid van het vet wordt opgelost in chlo-roform en deze oplossing voorzien van een afgemeten hoeveelheid eener alkoholische oplossing van jodium en kwikchloried. Na eenigen tijd staan verdunt men met water en voegt joodkaliumoplossing toe, waarna het overgebleven vrije jodium getitreerd wordt met $\frac{1}{10}$ N. natriumthiosulfaatoplossing. Op dezelfde wijze, maar zonder vet, voert men een blinde proef uit, die den titer van de jodiumvloeistof leert kennen. Het geabsorbeerde halogeen, gerekend als jodium en uitgedrukt in procenten van het onderzochte vet, is dan *het joodgetal*.

Het werkzame bestanddeel der VON HÜBL'sche oplossing is het joodmonochloried, zooals vooral bleek uit de onderzoekingen van EPHRAÏM ¹⁾. Dit ontstaat uit het kwikchloried en het jodium volgens de vergelijking:



welke een evenwichtsreactie voorstelt. Naarmate er van het joodmonochloried weggenomen wordt, zullen zich weder nieuwe hoeveelheden jodium en kwikchloried in dezen zin omzetten. WIJS verkreeg dan ook geheel identische oplossingen uit kwikchloried en jodium als uit kwikjodied en joodmonochloried, beide in alkohol.

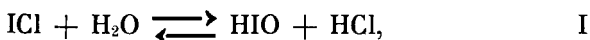
Door middel van een alkoholische oplossing van joodmonochloried in alkohol kon EPHRAÏM dezelfde joodgetallen verkrijgen als met de oorspronkelijke VON HÜBL'sche.

Achteruitgang van den titer.

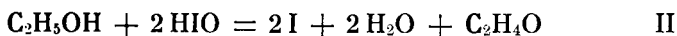
De versch bereide VON HÜBL'sche oplossing gaat in den beginne zoo snel in titer achteruit, dat eerst overeenstemmende getallen zijn te verkrijgen met een vloeistof, die minstens 16 uren oud is. Daarna vermindert het gehalte aan vrij halogeen nog steeds, zoodat een oude oplossing daarvan nog slechts weinig bevat. Ook de oplossing van EPHRAÏM is even onbestendig van titer. Naarmate het halogeen afneemt, vermeedert de hoeveelheid vrij zuur in de vloeistof, tegelijk is er aldehyd en in zeer oude vloeistoffen azijnzuur aan te toonen, zoodat de titerachteruitgang toegeschreven moet worden aan oxydatie van den alko-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie, 1895, blz. 254.

hol. Volgens WIJS ¹⁾ geschiedt dit door onderjodigzuur, gevormd uit het joodmonochloried en het in den alkohol aanwezige water:



hetgeen ook weder een evenwichtsreactie is. Bij oxydatie van den alkohol vindt de volgende reactie plaats:



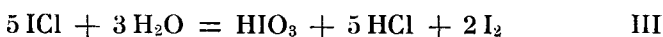
Een proef met onderjodigzuur in alkohol bevestigde WIJS deze opvatting geheel. Voor ieder molecule ontleedt onderjodigzuur komt dus een molecule zoutzuur in de vloeistof. Uit jodium en kwikchloried vormt zich dan weder joodmonochloried en kwikjodied, maar in mindere mate, daar het gevormde zoutzuur de vorming van onderjodigzuur tegengaat, bijgevolg een grooter deel van het joodmonochloried intact kan blijven en bovendien ook door de aanwezigheid van het kwikjodied. Naarmate dus meer zoutzuur aanwezig is, zal de concentratie van het onderjodigzuur geringer zijn en daarmede ook de oxydatie van den alkohol langzamer gaan. Oudere oplossingen worden dus steeds stabiel, de omzetting zal echter blijven doorgaan en wel zoolang totdat al het jodium tot kwikjodied is geworden. In de von HÜBL'sche oplossing is hiervoor ruimschoots genoeg kwikchloried aanwezig. Hoewel oude oplossingen zeer stabiel zijn, zoo zijn deze toch practisch niet bruikbaar, daar de concentratie aan vrij halogeen te gering geworden is en men niet meer de gewenschte overmaat kan toevoegen. Wordt de oplossing niet met den gewonen 96 proc. alkohol doch met absoluten bereid, dan blijft door de bijna volledige afwezigheid van water de titer veel constanter. WALLER ²⁾ trachtte het water te binden en zodoende onschadelijk te maken door toevoeging van geconcentreerd zoutzuur aan de von HÜBL'sche oplossing, die hij tegelijk van de dubbele sterkte bereidde. De vloeistof volgens WALLER is dan ook veel bestendiger; bij de bereiding neemt men tevens een opvallend lichter worden van de kleur waar, wanneer het zoutzuur wordt toegevoegd. Uit het boven gezegde blijkt echter wel, dat de grootere bestendigheid niet moet worden toegeschreven aan een binden van water, maar wel aan verhindering van de oxydatie, doordat de vorming van het onderjodigzuur wordt tegengegaan.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, blz. 291 en volg.

²⁾ Chem. Zeit. 1895, blz. 1786 en 1831.

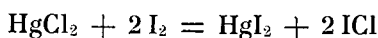
De lichtere kleur der oplossing wordt veroorzaakt doordat de chloorjonen van het zoutzuur de splitsing in jonen van het aanwezige joodmonochloried en kwikchloried bijna geheel verhinderen, zoodat het evenwicht in de vloeistof sterk naar de vorming van het bruingeel gekleurde joodmonochloried wordt verschoven. De reactie tusschen het kwikchloried en het jodium is er geen van de jonen, daar anders ieder sterk gedissocieerd metaalchloried deze werking moest vertoonen. Zooals men weet is dit echter niet het geval.

De oplossing van WIJS, bestaande uit joodmonochloried in ijsazijn, is nagenoeg volkomen stabiel, wanneer de ijsazijn vrij is van oxydeerbare stoffen; hierop moet men ook den ijsazijn door verwarmen met kaliumbichromaat en zwavelzuur onderzoeken. Door reductie mag dan geen groene kleur optreden. Het reagens van WIJS vertoont een bruingele tint, die door toevoeging van een weinig sterk zoutzuur in geel overgaat, blijkbaar door het verdwijnen der aanwezige jodiumjonen. Door bijvoegen van eenig water wordt de vloeistof bruin; verdunt men met veel water dan zet de oplossing vrij spoedig jodiumkristallen af, ontstaan door geheele ontleding van het joodmonochloried:

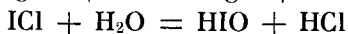


Reactie met de onverzadigde verbindingen.

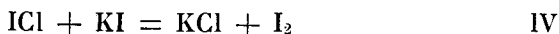
Zooals reeds gezegd is, zijn volgens WIJS de belangrijkste reacties, die in de VON HÜBL'sche oplossing plaats vinden:



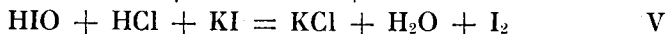
en



Bij het bepalen van den titer en het titreeren van het overgebleven halogeën bij een joodgetalbepaling, heeft men dus door inwerking van het joodkalium:



en



De overmaat van joodkalium houdt het kwikjodied, dat anders door het water afgescheiden wordt, in oplossing.

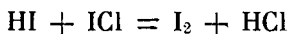
Het halogeën, dat gebonden is door additie aan het vet of de aequivalente hoeveelheid zuurstof, die onwerkzaam geworden is doordat een deel van het onderjodigzuur oxydeerend op den alkohol gewerkt heeft, vindt men niet terug, maar in plaats van

deze laatste een aequivalente hoeveelheid zoutzuur. (Vergelijkingen I en II).

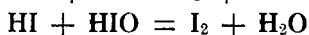
Het hierdoor vrijgekomen zoutzuur kan jodometrisch bepaald worden, door na de titerstelling kaliumjodaat toe te voegen en het afgescheiden jodium te titreeren:



Over hetgeen nu geschiedt, wanneer onverzadigde verbindingen aanwezig zijn, heerschen geen overeenstemmende meeningen. In de von HÜBL'sche oplossing zijn als lichamen, die geaddeerd kunnen worden, aanwezig: jodium, joodmonochloried en onderjodigzuur. Waarschijnlijk is het dus, dat zij er alle aan deel kunnen nemen, doch één of meer zullen de overhand wel hebben. Velen hebben gedacht aan jodiumadditie, doch uit onderzoekingen van von HÜBL en EPHRAÏM bleek, dat jodium- en chloorhoudende verbindingen ontstonden, zoodat men toen aan enkele additie van joodmonochloried dacht, welke meening eerst ook door WIJS gedeeld werd. SCHWEITZER en LUNGWITZ namen waar, dat de getitreerde vloeistof na afloop der joodgetalbepaling meer vrij zuur bevatte dan voor de proef. Zij hielden dit zuur voor joodwaterstof en schreven het ontstaan toe aan substitutie van jodium voor waterstof in de vetten. Dit meerdere zuur werd jodometrisch bepaald en de dubbele hoeveelheid van het hieruit gevonden jodium afgetrokken van het bepaalde joodgetal. Dit cijfer noemden zij het *naauwkeurige joodgetal* en meenden hierin alleen het door additie opgenomen jodium te zien. Zooals verder zal blijken hebben er echter geen substituties plaats en kan joodwaterstof evenmin in de oplossing voorkomen, daar zich dit dadelijk moet omzetten als het gevormd zoude worden: ¹⁾



en



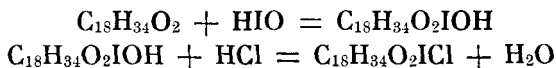
Als vrij zuur is dus alleen zoutzuur mogelijk.

. De oplossing van WALLER werkt in vele gevallen langzamer en bij lijnolie vooral minder volledig dan de von HÜBL'sche. De grootere concentratie aan joodmonochloried zoude juist het tegendeel doen verwachten, in de onderstelling dat dit direct geaddeerd werd. Deze overweging voerde WIJS ²⁾ tot de onder-

¹⁾ WIJS, Chem. Rev. Fett- und Harzind. 1898, blz. 137.

²⁾ Zeitsch. f. angew. Chemie, blz. 294.

stelling dat niet joodmonochloried wordt opgenomen, maar eerst het onderjodigzuur en dat het gevormde product zich dadelijk met het vrijgekomen zoutzuur omzet tot een chloorjoodadditieverbinding en water. Voor oliezuur bijv.:



hetgeen dus op hetzelfde neerkomt alsof joodmonochloried was geaddeerd. De minder vlugge werking van de WALLER'sche oplossing is dan ook in overeenstemming met de geringe concentratie aan onderjodigzuur.

Uit een gedeelte van het gevormde chloorjoodadditieproduct zoude zich dan spoedig zoutzuur afsplitsen met herstelling van de dubbele binding, waardoor de toename aan zoutzuur tijdens de inwerking verklaard werd. Om deze opvatting te bevestigen, bereidde WIJS een oplossing van onderjodigzuur door een alcoholische jodiumoplossing te schudden met kwikoxyd en verkreeg met deze vloeistof inderdaad eene zeer snelle inwerking en juiste joodgetallen, waaruit blijkt, dat het onderjodigzuur gemakkelijk wordt geaddeerd. De onderjodigzuuroplossing is zeer weinig bestendig, de alkohol wordt tot aldehyde geoxydeerd en er komt jodium vrij, zoodat het geen geschikte titervloeistof is voor bepalingen.

Tegen deze opvattingen nu zijn mijns inziens verschillende bezwaren in te brengen. INGLE¹⁾ merkt op, dat de omzetting met zoutzuur van het additieproduct met onderjodigzuur niet volledig zijn kan, omdat ook hier een evenwichtstoestand ontstaan zal analoog aan dien van de vorming van een ester uit een alkohol en een zuur. Het is bovendien aan WIJS zelf niet gelukt om het additieproduct, dat hij bij de vermelde proeven met onderjodigzuur verkreeg, door middel van zoutzuur chloor te doen opnemen²⁾ en tot chloorjoodverbinding om te zetten. De proef met onderjodigzuur bewijst dus alléén, dat dit lichaam geaddeerd wordt. Ook is niet met zekerheid een wederafsplitsen van zoutzuur onder herstel der dubbele binding aangetoond kunnen worden.

Dat joodmonochloried wel snel geaddeerd kan worden, blijkt

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, blz. 587.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1898. I. c.

uit de proeven van MARSHALL¹⁾, die werkte met een oplossing van deze stof in volkomen droge tetrachloorkoolstof en hierbij even snel dezelfde joodgetallen verkreeg als met azijnzuur van 99%, de oplossing naar WIJS. Er werd geen spoor zuur gevormd, hetgeen bewijst, dat er geen afsplitsing plaats vindt en ook geen substitutie. Ook een onderzoek van HENRIQUES en KÜNNE²⁾ leidt tot deze zienswijze. Zij isoleerden uit het mkanivet een oleo-distearine en verkregen hiervan na afloop van de joodgetalbepaling, door vermengen van de chloroform-oplossing met alcohol, een gekristalliseerd chloorjoodadditieproduct, dat zeer bestendig bleek te zijn en uit alcohol en aether goed kon worden omgekristalliseerd, zonder dat zich ooit zuur afsplitste.

De analyse toonde aan, dat werkelijk een zoodanig product voorhanden was:

	Gevonden	Berekend voor $C_{57}H_{108}O_6ICI$
Cl	3,50 %	3,38 %
I	12,40 %	12,08 %

Dit alles leidt tot de opvatting, dat zoowel in de VON HÜBL'sche als in de oplossing van WIJS de hoofdreactie bestaat uit directe additie van joodmonochloried, maar daarnevens bij de eerste tot een vrij aanzienlijk bedrag van onderjodigzuur. Het zoutzuur, dat bij deze laatste overblijft, vindt men dan later terug. Er vormen zich derhalve twee additieproducten, die zoodanig van samenstelling zijn, dat het voor de jodiumtitratie hetzelfde is alsof er alleen halogeen was geadddeerd. Welke additie bij voorkeur plaats vindt, hangt af van den aard der onverzadigde verbindingen. Bij de vetten is het blijkbaar die van joodmonochloried, die tot het hoogste bedrag plaats vindt, daar het percentage aan halogeen aanwezig als vrijgekomen zuur, ongeveer 10—12% van het geabsorbeerde totaal halogeen bedraagt, bij allylalkohol was dit 22,3%, bij cholesterine 50,8%³⁾. Deze laatste lichamen hadden dus veel meer onderjodigzuur gebonden dan de vetten.

De minder goede werking van de WALLER'sche oplossing kan hierdoor verklaard worden, dat het joodmonochloried niet aanwezig is als zoodanig, maar als een verbinding met zoutzuur $ICI HCl$, welke indertijd door SCHÜTZENBERGER bereid is. Moet

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, blz. 213.

²⁾ Chem. Revue Fett- und Harzind. 1899, blz. 45.

³⁾ WIJS, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1898, blz. 277.

zulk een verbinding eerst ontleed worden, dan verklaart dit de langzamere additie. Bovendien is de kleine concentratie aan onderjodigzuur mogelijk ook een oorzaak van minder vlugge en volledige werking.

Het vrije zoutzuur.

Zooals reeds uit het voorgaande gebleken is, moet men onderscheiden tusschen het vrije zoutzuur, overblijvende uit het joodmonochloried door de oxydatie van den alkohol, en dat, 't welk overblijft na de binding van het onderjodigzuur aan onverzadigde verbindigen. Dit laatste wordt bepaald door het zoutzuur, gevonden na de titerstelling, af te trekken van dat, gevonden na de bepaling van het joodgetal. Daar men het jodometrisch bepaalt, wordt het uitgedrukt in cc. $\frac{1}{10}$ N. thiosulfaat of berekend als jodium. WIJS vond, dat hoe zuurder de von HÜBL'sche oplossing is, hoe minder zoutzuur bij de additie wordt gevormd, hetgeen in overeenstemming is met de geringere hydrolytische ontleding van het joodmonochloried. Ook is bij dezelfde hoeveelheden olie en in denzelfden tijd de additie van halogeen des te minder volledig, naarmate de oplossing meer zoutzuur bevat. Dit zoude te verklaren zijn uit de mate waarin het joodmonochloried in verbinding met zoutzuur als $\text{ICl} \cdot \text{HCl}$ voorkomt. Hieruit blijkt nu, waarom de zoo zure WALLER'sche vloeistof minder volledig en langzamer werkt. De gevonden tweede hoeveelheid zoutzuur is bij gebruik van dit reagens dan ook gering, volgens de verklaring van WIJS, doordat het vele zoutzuur de afsplitsing uit het additieproduct verhindert. Naarmate de hoeveelheid zoutzuur grooter is, wordt de vorming van onderjodigzuur ook geringer, daar het product der concentraties aan joodmonochloried en water in een vaste verhouding moet staan tot het product der concentraties aan zoutzuur en onderjodigzuur. Vermeindert nu het zoutzuur, dan zal de ontleding van het joodmonochloried tot een kleiner bedrag moeten plaats vinden, hetgeen een andere verklaring zonder afsplitsing geeft.

Het zoutzuur, ontstaande door oxydatie van den alkohol, is een maat voor het titreerbare halogeen, dat verdwenen is. Het is duidelijk, dat men door middel van dit zuur eenzelfde hoeveelheid jodium uit kaliumjodied en -jodaat kan regenerereen en dat dus de som van het overgebleven halogeen en deze laatste hoeveelheid gelijk moet zijn aan den begintiter der vloeistof. Op dezelfde

wijze is de tweede hoeveelheid zoutzuur een maat voor het geaddieerde onderjodigzuur, daar voor ieder molecule onderjodigzuur, dat verdwijnt, één molecule zoutzuur vrijkomt en dit de halve hoeveelheid jodium kan regenereren als overeenkomt met het onderjodigzuur. (Zie vergelijkingen V en VI).

In eene VON HÜBL'sche oplossing, bereid met alcohol van 90%, wordt meer zuur gevormd, dan in eene, gemaakt met alcohol van 95%. WIJS verklaart dit uit het gemakkelijker opnemen van zoutzuur door den meer verdunden alcohol ¹⁾. Opgemerkt dient echter te worden, dat hier meer onderjodigzuur beschikbaar is, zoodat de meerdere zoutzuurvorming door een grootere onderjodigzuuradditie beter verklaard kan worden. Met chloroform verdunde VON HÜBL'sche oplossingen gaven minder zuur, naarmate de verdunning grooter was; de concentratie aan onderjodigzuur was dan ook telkens geringer. Proeven om de zuurafplitsing van de additie gescheiden te houden, gelukten niet, ²⁾ daar uit de additieproducten, gevormd in zeer zure oplossing, die dus nog het meeste chloor en jodium bevatten moesten, weinig of geen zuur vrij werd, zoodat dit de waarschijnlijkheid van de zuurafplitsing ook reeds geringer maakt. Uit dit alles kan ook de gevolgtrekking worden gemaakt, dat het joodmonochloried in de oplossing van WIJS slechts tot een klein bedrag in zoutzuur en onderjodigzuur ontleed is. In den alcohol der VON HÜBL'sche oplossing komt $\pm 5\%$ water voor en uit het feit, dat de vorming van onderjodigzuur op een evenwichtsreactie berust, blijkt, dat zich zoutzuur vormt naarmate er onderjodigzuur geaddieerd wordt, m. a. w. als het evenwicht verbroken wordt door verdwijnen van deze verbinding. Uit het gedrag van de vetten en van cholesterine volgt, dat dit met verschillende snelheid het geval kan zijn. De ijsazijn, die bij de bereiding van de vloeistof van WIJS wordt gebruikt, bevat slechts 1% water. Het onderjodigzuur moet dus hier voortdurend een veel geringer concentratie bezitten, zoodat bij dit reagens de reactie bijna geheel in additie van joodmonochloried zal bestaan, hetgeen bij de oplossing van MARSHALL totaal het geval was. Daar het joodmonochloried in deze vloeistoffen niet aan zoutzuur gebonden is, werken zij bijna oogenblikkelijk en geven addities, die, zoover zij nage-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1898, blz. 282.

²⁾ Id. id.

gaan zijn, bij zuivere verbindingen met de berekende hoeveelheden overeenkomen.

Recapituleerende kan men nu tot het volgende besluit komen:

1. De werkzame bestanddeelen der oplossingen van VON HÜBL, EPHRAÏM en WIJS zijn joodmonochloried en onderjodigzuur; beide worden geaddeerd, hetgeen van een jodometrisch oogpunt bezien 't zelfde is. (Vergelijkingen IV en V).

2. Deze additieproducten ondergaan geen verdere verandering door afsplitsing of inwerking van zoutzuur.

3. Het zoutzuur, vrijkomende bij de bepaling van het joodgetal, vindt zijn oorsprong in de hydrolytische ontleding van het joodmonochloried en de additie van onderjodigzuur.

4. Substitutie van waterstof door halogeen vindt niet plaats.

5. Het joodgetal is een maat voor de onverzadigde verbindingen in de vetten.

6. Voor joodgetalbepaling is de oplossing van WIJS, joodmonochloried in azijnzuur van 99%, de meest verkieselijke.

Watergraafsmeer, Augustus 1904.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

CANDIDAAT-LID:

DR. W. G. BOORSMA, chef 4de afd. van 's Lands Plantentuin, Buitenzorg. Voorgesteld door DR. W. P. JORISSEN, Helder, en JAN RUTTEN, 's-Gravenhage.

JAN RUTTEN, *Secretaris.*

Stationsweg 84, 's-Gravenhage.

Personalia, Industriële Mededeelingen, enz.

Achtste Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres. Dit congres vindt heden en morgen te Antwerpen plaats ¹⁾. De eerste algemeene vergadering wordt gehouden heden te 5½ u. in het Atheneum, Gemeentepaats, terwijl de wetenschappelijke mededeelingen morgen in de sectievergaderingen geschieden (I. natuur- en scheikunde; II. biologie, plant- en dierkunde; III. uitwendige geneeskunde; IV. inwendige geneeskunde en geneesmiddelleer). Tevens worden dien dag tentoonstellingen gehouden van boeken en tijdschriften over natuur- en geneeskundige wetenschappen in de Nederlandsche taal, van tijdschriften over artsenijkunde in alle talen en van lichtbeelden, pleisterafgietsels, enz. van geneeskundigen aard.

¹⁾ Wij ontvingen het programma eerst den 15^{den} dezer en konden daarom bovenstaand bericht niet in het nummer van den 17^{den} vermelden. *Red.*

Door het dagelijksch bestuur der Alg. Ned. Pharm. Studenten-vereeniging is een adres gericht aan den Minister van Binnenlandsche Zaken, waarin het er op wijst, dat het met genoeg kennis genomen heeft van het ontwerp van wet, beoogende wijziging en verbetering van het practisch apothekers-examen, doch in overweging geeft den datum genoemd in art. 4 te veranderen in 1 Augustus 1907.

De ervaring gedurende vele jaren toch heeft geleerd, dat de studie voor het diploma van apotheker ten minste vier jaren vereischt. De termijn van 1 Maart 1906 volgende, zullen studenten, ingeschreven voor de pharmacie aan een der Universiteiten hier te lande, bij den aanvang van het studiejaar 1903—1904, derhalve nog onder de bepalingen der nieuwe wet vallen, wanneer zij hunne studiën bijna hebben voltooid, en genoodzaakt worden geruimen tijd de academie te verlaten, ten einde het diploma van apothekers-assistent te verkrijgen. Bedoelde studenten kunnen geacht worden hunne studiën te hebben voltooid na 't afleggen van het practisch apothekers-examen in de zomerzitting van de commissie in het jaar 1907, zoodat het stellen van 1 Augustus 1907 als tijdstip van inwerkingtreding der wet hen geene moeilijkheden in den weg legt. Mocht de Minister niet tot de verandering in het artikel zelve besluiten, zoo verzoekt het door overgangsbepalingen alle in 1903 en vroeger ingeschreven studenten de bezwaren der nieuwe wetsbepalingen te willen onthouden.

Aan den heer H. J. VAN WIJK, chem. cand., studeerende aan de Univ. van Amsterdam, is eene eervolle vermelding toegekend door de Faculteit der Wis- en Natuurkunde te Utrecht, voor zijn antwoord op de prijsvraag, door die faculteit uitgeschreven, luidende: „De faculteit vraagt eene monographie over eenig element of eene verbinding, organisch of anorganisch (resp. groep van verbindingen), met dien verstande, dat twijfelachtige punten door eigen onderzoek tot grooter klaarheid worden gebracht.” Zijn antwoord was getiteld: „Monographie over de oxyden van het chloor”.

Gedenatureerde alcohol. Volgens Kon. Besluit is het voorschrift voor de denaturatie van alcohol in dier voege gewijzigd, dat niet alleen de toevoeging van $7\frac{1}{2}$ L. donkergekleurden houtgeest vereischt, maar ook de toevoeging van $12\frac{1}{2}$ L. lichtgekleurden per H. L. alcohol (omgerekend tot 100%) toegelaten wordt. De samenstelling van den houtgeest is door den Minister van Finantiën vastgesteld.

Boekaankondiging.

On Lead-Poisoning and Water Supplies, Vol. II, (Report by DR. HOUSTON on Moorland Waters in Regard of their Action on

Lead), London, EYRE and SPOTTISWOODE, East Hardingstreet, Fleet Street, E. C., 1903; 456 pp., 21 Fig., 3 s. 6 d.

In deel I van dit rapport werd reeds gewezen op de twee wijzen, waarop water op lood inwerkt. De eene wijze van inwerken (*plumbo-solvency*) wordt veroorzaakt door het zuurgehalte van het water en is uitvoerig beschouwd, zoowel in deel I als in deel II. De andere wijze van inwerken (*erosion*), die slechts terloops in deel I behandeld werd, is toe te schrijven, volgens het in deel II medegedeelde, aan de in het water opgeloste lucht. Niet alle watersoorten veroorzaken erosie, omdat de meeste ervan stoffen bevatten, die op het lood een beschermend laagje doen ontstaan. Sommige soorten van heidewater oefenen door hunne zure reactie niet alleen eene oplossende werking uit, maar erodeeren eveneens. Het uitvoerig experimenteel onderzoek van DR. HOUSTON leerde, dat zuiver regenwater, sneeuwwater en zuiver gedestilleerd water (met neutrale reactie) sterk erodeerend werken. Van de omstandigheden, die geen invloed op de werking uitoefenen, vermelden wij hier alleen de tegenwoordigheid of afwezigheid van licht. De erodeerende werking van gedestilleerd water scheen bevorderd te worden door ammoniumnitraat, goede blootstelling aan de lucht en langdurige aanraking. Verhindering van de aantasting door gedestilleerd water vond in meerdere of mindere mate plaats door afwezigheid van lucht, verzadiging met waterstof, *verzadiging met zuivere zuurstof*¹⁾, door ammoniumcarbonaat, natriumcarbonaat, natrium- en calciumhydrocarbonaat, natrium- en calciumphosphaat, magnesium- en calciumsulfaat, ammonium- en natriumchloride, kalkwater (weinig). „Coated” lood en alliages van lood en tin werden minder aangetaast dan zuiver lood.

De erodeerende werking van gedestilleerd water wordt meer vertraagd dan wel verhinderd door minerale zuren en koolzuur (ten minste in de sterkten, die bij de proeven werden gebruikt).

Wat het heidewater betreft, kan het volgende opgemerkt worden. De erodeerende werking geschiedt langzamer dan bij gedestilleerde water, er ontstaat vaak een onvolmaakt beschuttend laagje, dat later in schilvers afvalt. Is het water neutraal of zwak zuur, dan is de erosie gering. Het gebruik van alliages van lood en tin en van „coated” lood was niet geheel bevredigend. Natriumcarbonaat, in zoodanige hoeveelheid toegevoegd, dat het water juist geneutraliseerd was, bleek uitstekend te zijn om de aantastende werking tegen te gaan; kalkwater was minder krachtig. Het toevoegen of het doen ontstaan van eene voldoende hoeveelheid calciumhydrocarbonaat bleek gewoonlijk ook goed te werken. Het rapport noemt ook nog

¹⁾ Dit doet denken aan de drukgrens bij sommige andere oxydaties waargenomen (phosphor, aldehyd). *Ref.*

andere stoffen, die hetzij zwak, hetzij niet het water verbeterden, of zelfs de aantastende werking versterkten. In de praktijk scheen het goedkoopst te zijn het water eerst met kalk te behandelen of deze behandeling te vereenigen met eene zandfiltratie en daarna eene geringe hoeveelheid soda toe te voegen.

De „plumbo-solvency” scheen bevorderd te worden door kalium-, natrium- en ammoniumnitraat, terwijl zij o. a. verhinderd werd door ammonium- en natriumcarbonaat, kalkwater, calcium- en natriumphosphaat (in voldoende hoeveelheid toegevoegd om het zuur te neutraliseeren), schudden met poeder van kalk, marmer, IJslandsch kalkspaat, kalksteen.

De oorzaak van de zure reactie moet in hoofdzaak worden toegeschreven aan het veen, waarmede het water in aanraking is geweest, in sommige gevallen ook aan pyriet. Het bacteriologisch onderzoek leidde tot de waarschijnlijkheid, dat zekere microben in het veen de zuur reageerende stof doen ontstaan.

Uitkomsten

van het onderzoek der in het chemisch Laboratorium van den Gemeentelijken Gezondheidsdienst van Amsterdam uit contrôle-melk gekarnde boter.

Aantal cc. $\frac{1}{10}$ N. alkali, benoodigd voor het neutraliseeren van de uit 5 gr. botervet verkregen vluchtige vetzuren.

1903.

1e Veehouder.		2e Veehouder.	
Datum.	Aantal cc. $\frac{1}{10}$ N. alkali.	Datum.	Aantal cc. $\frac{1}{10}$ N. alkali.
2 Sept.	26.3	1 Sept.	24.4
10 "	24.0	15 "	23.6
17 "	21.1	22 "	25.4
24 "	23.8	29 "	24.6
1 Oct.	21.1	6 Oct.	25.4
7 "	22.2	13 "	25.0
16 "	20.4	20 "	24.6
24 "	20.0	27 " ¹⁾	24.4
29 "	20.2	3 Nov.	27.0
5 Nov. ¹⁾	29.3	10 "	26.3
12 "	26.6	17 "	24.9
19 "	26.3	24 "	26.1
26 "	26.3	1 Dec.	27.4
3 Dec.	27.0	8 "	25.8
10 "	28.4	15 "	27.4
17 "	29.6	22 "	30.7
23 "	29.3	29 "	29.1
30 "	29.1		

¹⁾ Op dezen datum waren de koeien gestald.

1904.

1e Veehouder.		2e Veehouder.	
Datum.	Aantai cc. $\frac{1}{10}$ N. alkali.	Datum.	Aantal cc. $\frac{1}{10}$ N. alkali.
7 Jan.	26.2	5 Jan.	28.5
13 "	30.4	12 "	29.7
21 "	26.9	19 "	30.1
28 "	31.1	26 "	28.9
4 Febr.	30.1	2 Febr.	23.3
11 "	28.7	9 "	25.8
18 "	29.2	16 "	23.6
25 "	29.6	23 "	22.1
3 Maart	29.2	1 Maart	21.3
10 "	30.7	8 "	22.9
17 "	30.4	15 "	23.4
24 "	29.5	22 "	24.4
31 "	28.6	29 "	21.5
7 April	27.9	5 April	19.2
14 "	25.3	12 "	22.2
21 "	26.8	19 "	22.6
28 " ²⁾	28.4	26 "	22.4
5 Mei	26.8	3 Mei	25.0
13 "	26.8	10 " ²⁾	28.9
19 "	30.1	17 "	26.5
26 "	26.8	24 "	27.1
2 Juni	30.0	31 "	27.0
9 "	26.6	7 Juni	26.5
16 "	26.3	14 "	27.1
23 "	26.8	21 "	27.8
30 "	27.0	28 "	27.9
8 Juli	27.2	5 Juli	29.2
15 "	28.4	12 "	27.4
21 "	28.0	19 "	26.8
28 "	27.7	26 "	27.3
4 Aug.	30.0	2 Aug.	27.5
11 "	27.9	9 "	26.8
18 "	28.4	16 "	27.1
25 "	28.6	23 "	27.6
		30 "	27.9

²⁾ Op dezen datum kwamen de koeien in de weide.

Uitkomsten

in het chemisch Laboratorium van den Gemeentelijken Gezondheidsdienst van Amsterdam verkregen bij het onderzoek van melk, afkomstig van onder contrôle van den Directeur van het Abattoir staande en onder toezicht gemolken koeien. ¹⁾

1903.

1e Veehouder.						2e Veehouder.					
Datum.	Spec. gewicht bij 15° C.	Spec. gew. na ontrooming ²⁾	pCt. vet.	pCt. residu.	pCt. asch.	Datum.	Spec. gewicht bij 15° C.	Spec. gew. na ontrooming.	pCt. vet.	pCt. residu.	pCt. asch.
Sept.	1.0308	1.0332	3.95	12.28	0.61	1 Sept.	1.0312	1.0334	3.65	12.13	0.63
10	1.0316	1.0343	3.80	12.70	0.59	15	1.0308	1.0332	3.44	11.83	0.66
17	1.0319	1.0336	3.98	12.70	0.65	22	1.0302	1.0328	3.59	12.13	0.62
24	1.0307	1.0336	3.81	12.40	0.61	29	1.0311	1.0334	3.38	11.99	0.64
1 Oct.	1.0308	1.03 9	3.54	11.90	0.59	6 Oct.	1.0308	1.0324	3.10	11.58	0.61
7	1.0313	1.0340	3.46	12.25	0.63	13	1.0306	1.0333	3.15	11.60	0.57
16	1.0308	1.0337	3.86	12.75	0.63	20	1.0303	1.0332	3.11	11.70	0.61
24	1.0317	1.0342	3.13	11.93	0.58	27	1.0307	1.0332	3.37	11.45	0.58
29	1.0312	1.0334	3.14	11.88	0.59	3 Nov.	1.0305	1.0331	3.24	11.25	0.59
5 Nov. ³⁾	1.0315	1.0341	3.48	12.13	0.64	10	1.0301	1.0330	3.35	11.62	0.56
12	1.0310	1.0334	3.18	11.93	0.59	17	1.0298	1.0324	3.17	11.31	0.59
19	1.0313	1.0338	3.10	11.88	0.66	24	1.0303	1.0330	3.18	11.63	0.58
26	1.0318	1.0342	3.12	12.08	0.64	1 Dec.	1.0303	1.0333	3.16	11.56	0.59
3 Dec.	1.0318	1.0344	3.31	12.29	0.58	8	1.0302	1.0329	3.07	11.45	0.57
10	1.0316	1.0341	3.19	12.20	0.62	15	1.0304	1.0327	3.14	11.50	0.58
17	1.0322	1.0342	3.04	12.05	0.62						
23	1.0323	1.0343	3.41	12.30	0.59						
30	1.0322	1.0347	3.14	12.05	0.60						

1904.

7 Jan.	1.0323	1.0349	3.28	12.20	0.62						
13	1.0322	1.0343	3.05	11.95	0.60						
21	1.0324	1.0351	3.16	12.05	0.56						
28	1.0325	1.0349	3.74	12.73	0.63						
4 Febr.	1.0323	1.0344	3.13	12.18	0.65	2 Feb.	1.0322	1.0351	3.46	12.15	0.60
11	1.0326	1.0348	3.54	12.55	0.66	9	0.0314	1.0341	3.52	12.05	0.68
18	1.0324	1.0353	3.67	12.98	0.67	16	1.0317	1.0337	3.43	12.03	0.68
25	1.0330	1.0356	3.46	12.30	0.57	23	1.0316	1.0340	3.57	12.33	0.60
3 Maart	1.0324	1.0347	3.43	12.26	0.69	1 Maart	1.0316	1.0341	3.31	12.05	0.67
10	1.0330	1.0354	3.41	12.29	0.68	8	1.0320	1.0351	3.48	12.19	0.67
17	1.0326	1.0348	3.53	12.30	0.67	15	1.0311	1.0336	3.56	11.94	0.65
24	1.0325	1.0347	3.41	12.53	0.61	22	1.0317	1.0344	3.54	12.30	0.66
31	1.0329	1.0345	3.85	12.10	0.63	29	1.0318	1.0334	3.71	11.70	0.59
7 April	1.0327	1.0346	3.17	12.28	0.60	5 April	1.0306	1.0329	3.71	12.20	0.58
14	1.0323	1.0343	3.20	12.30	0.64	12	1.0298	1.0326	4.49	13.00	0.58
21	1.0313	1.0339	4.09	12.90	0.65	19	1.0304	1.0329	3.54	12.08	0.60
28	1.0320	1.0349	3.89	12.87	0.62	26	1.0304	1.0331	3.74	12.43	0.61
5 Mei	1.0318	1.0350	3.59	12.63	0.63	3 Mei	1.0310	1.0335	3.51	11.90	0.60
13	1.0318	1.0343	3.83	12.64	0.68	10	1.0312	1.0336	3.35	12.06	0.61
19	1.0320	1.0348	3.66	12.55	0.66	17	1.0317	1.0344	3.56	12.43	0.62
26	1.0319	1.0342	3.27	12.25	0.65	24	1.0322	1.0346	3.17	12.08	0.57
2 Juni	1.0319	1.0351	3.34	12.30	0.67	31	1.0316	1.0340	3.45	12.25	0.64
9	1.0319	1.0348	3.42	12.37	0.62	7 Juni	1.0315	1.0337	3.25	11.89	0.61
16	1.0319	1.0344	3.46	12.48	0.63	14	1.0314	1.0334	3.08	11.68	0.58
23	1.0317	1.0349	3.33	12.01	0.58	21	1.0320	1.0339	2.84	11.69	0.59
30	1.0318	1.0341	3.39	12.36	0.61	28	1.0315	1.0336	3.27	11.85	0.62
7 Juli	1.0316	1.0335	3.22	11.85	0.59	5 Juli	1.0304	1.0319	2.66	11.28	0.54
15	1.0310	1.0331	3.01	11.50	0.62	12	1.0312	1.0335	3.58	12.32	0.62
21	1.0314	1.0335	3.06	11.8	0.60	19	1.0312	1.0330	3.16	11.78	0.60
28	1.0304	1.0333	3.29	11.76	0.63	26	1.0307	1.0335	3.18	11.66	0.62
4 Aug.	1.0311	1.0328	3.18	11.81	0.59	2 Aug.	1.0312	1.0332	3.19	11.82	0.63
11	1.0310	1.0335	3.59	12.42	0.62	9	1.0312	1.0334	3.18	11.85	0.61
18	1.0314	1.0340	3.48	12.25	0.61	16	1.0317	1.0335	3.25	12.05	0.59
25	1.0317	1.0342	3.47	12.30	0.66	23	1.0313	1.0334	3.23	11.95	0.58
						30	1.0311	1.0338	3.32	12.15	0.62

¹⁾ Het aantal koeien van den eersten veehouder bedroeg gedurende het tijdperk Sept. 1903—Januari 1904 gemiddeld 16, dat van den tweeden 23.

²⁾ Het ontroomen werd bewerkt door de melk 24 uren te laten staan.

³⁾ Op dezen datum waren de koeien gestald.

⁴⁾ Op dezen datum waren de koeien in de weide.

Uitkomsten

verkregen bij het onderzoek van karnemelk, in het chemisch Laboratorium van den Gemeentelijken Gezondheidsdienst te Amsterdam bereid uit de onder toezicht gemolken melk.

1903.

1e Veehouder.						2e Veehouder.					
Datum.	pCt. zuur, als melkzuur berekend.	pCt. vet.	pCt. verdam-pingsresidu.	pCt. vetvrije vaste stof.	pCt. chloor, als chloornatrium berekend.	Datum.	pCt. zuur, als melkzuur berekend.	pCt. vet.	pCt. verdam-pingsresidu.	pCt. vetvrije vaste stof.	pCt. chloor, als chloornatrium berekend.
10 Sept.	0.66	0.65	7.64	6.99	0.16	15 Sept.	0.58	0.97	9.18	8.21	0.17
17 "	0.56	0.78	7.94	7.16	0.16	29 "	0.61	1.02	8.92	7.90	0.18
24 Oct.	0.77	0.81	9.04	8.23	0.20	13 Oct.	0.54	0.84	8.75	7.91	0.17
29 "	0.51	1.10	8.92	7.82	0.19	20 "	0.63	1.04	8.21	7.17	0.18
12 Nov.	0.71	1.02	8.87	7.85	0.19	3 Nov.	0.79	0.82	8.76	7.94	0.19
26 "	0.61	0.92	8.97	8.05	0.18	17 "	0.68	0.97	8.92	7.95	0.18
17 Dec.	0.59	0.91	9.20	8.29	0.18	8 Dec.	0.61	1.05	8.92	7.87	0.19
30 "	0.87	1.12	9.37	8.25	0.19	22 "	0.57	0.84	8.81	7.97	0.17

1904.

7 Jan.	0.67	0.97	8.87	7.90	0.17	5 Jan.	0.65	0.68	8.21	7.53	0.16
21 "	0.72	0.82	9.56	8.74	0.18	19 "	0.69	0.77	8.76	7.99	0.17
11 Febr.	0.72	0.85	9.20	8.35	0.19	2 Febr.	0.79	1.06	9.08	8.02	0.15
25 "	0.67	0.97	8.81	7.84	0.18	23 "	0.63	0.92	8.87	7.95	0.7
10 Maart	0.69	0.93	8.69	7.96	0.19	1 Maart	0.68	1.03	9.23	8.20	0.18
24 "	0.76	0.85	8.78	7.93	0.18	22 "	0.71	1.07	9.31	8.24	0.18
14 April	0.63	1.09	9.01	7.92	0.19	5 April	0.87	0.98	8.78	7.80	0.17
21 "	0.54	0.96	8.74	7.78	0.18	19 "	0.71	1.12	8.28	7.16	0.17
5 Mei	0.76	1.02	9.86	8.84	0.19	10 Mei	0.67	0.94	9.88	8.94	0.14
26 "	0.81	0.97	9.65	8.68	0.18	24 "	0.71	0.86	9.30	8.44	0.17
2 Juni	0.77	1.12	9.20	8.08	0.19	7 Juni	0.74	0.87	8.72	7.85	0.18
16 "	0.59	0.96	8.91	7.95	0.18	28 "	0.69	0.93	8.68	7.75	0.17
8 Juli	0.72	1.05	8.21	7.16	0.16	5 Juli	0.63	0.89	8.15	7.26	0.17
28 "	0.66	0.92	8.31	7.39	0.19	19 "	0.67	0.87	8.73	7.76	0.18
4 Aug.	0.86	0.88	9.24	8.36	0.19	9 Aug.	0.78	0.89	8.94	8.05	0.18
18 "	0.79	0.82	9.10	8.28	0.18	23 "	0.81	0.94	9.15	8.21	0.20

Ingekomen boeken, separatafdrukken, enz.

N. SCHOORL, In memoriam C. A. LOBRY DE BRUIJN, overgedrukt uit *Propria Cures* 15, no. 32, 6 Sept. '04.

F. FISCHER, Taschenbuch für Feuerungstechniker, 5te Aufl., Stuttgart 1904, A. KRÖNER, M. 3.—

Rapport van den scheikundige bij den keuringsdienst van voedingsmiddelen te Rotterdam over de maanden Jan.—Maart 1904; eveneens dat over de maanden April—Juni 1904.

F. M. JAEGER, Beiträge zur Krystalldiagnose der Kobaltverbindungen mit complexen Jonen, overgedrukt uit *Ztschr. f. Krystallographie*.

Correspondentie.

De redactie roept dringend de medewerking in van de lezers van dit blad voor het zooveel mogelijk volledig maken van de rubriek *personalia, vacatures, industrieele mededeelingen*, enz.