

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, Soerabaja.

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

Nr. 2. Amsterdam, 13 Januari 1906. 3^e Jaargang.

INHOUD: Dr. F. H. VAN DER LAAN, Quantitatief onderzoek over de bromering van toluol. — Dr. J. E. ENKLAAR, Eenige opmerkingen naar aanleiding van de voordracht van Prof. E. COHEN over „Het onderwijs in de chemie aan onze Hoogere Burgerscholen. — Laboratoriummededeeling: J. TH. BOENWATER, Eene vereenvoudigde methode voor de bepaling van salpeterzuur in nitraten. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalia, enz. — Errata. — Ingekomen verhandeling.

Quantitatief onderzoek over de bromering van toluol

DOOR

F. H. VAN DER LAAN. ¹⁾

De bromering van toluol is tot dusver onvoldoende onderzocht. Bekend is, dat daarbij drie mono-substitutieproducten, ortho- en para-broomtoluol en benzylbromied, ontstaan, en dat temperatuur, licht en katalysatoren op hunne verhouding in het reactieproduct van grooten invloed zijn. Zoo weet men reeds, sedert het eerste onderzoek dezer reactie door BEILSTEIN ²⁾, dat voornamelijk benzylbromied wordt gevormd, als men broom op toluol laat inwerken in de kookhitte, en dat bij lage temperaturen een mengsel van de kernsubstitutieproducten ontstaat. In het directe zonlicht ontstaat volgens SCHRAMM ³⁾ reeds bij lage temperatuur uitsluitend benzylbromied; in het diffuus licht wordt volgens dezen onderzoeker een mengsel van o- en p-broomtoluol gevormd, terwijl ERDMANN ⁴⁾ ook in dit geval enkel de vorming van benzylbromied constateert. Halogeen-overdragers bevorderen alle de intrede van het broom in de kern, behalve fosforus, dat volgens ERDMANN het ontstaan der benzylverbinding begunstigt. Een quanti-

1) Voordracht, gehouden op de buitengewone algem. verg. der Nederl. Chem. Vereen. op 23 December 1905 te Amsterdam.

2) Ann. **139**, blz. 331. (1866).

3) Ber. **18**, blz. 606. (1885).

4) Ann. **272**, blz. 150. (1893).

tatief onderzoek naar den invloed dezer factoren op de samenstelling van het reactieproduct ontbrak tot dusverre.

Voor de zuivering van mijne grondstoffen, broom en toluol, alsmede voor de bereiding der zuivere isomeren, o- en p-broomtoluol en benzylbromied, moet ik verwijzen naar mijn dissertatie of naar de verhandeling, die in het Recueil zal verschijnen. Toch mag ik niet nalaten te vermelden, dat zij volkomen vrij van hunne isomeren werden verkregen door uit te gaan van grondstoffen, die door kristallisatie gezuiverd konden worden. Zoo werd b.v. parabroomtoluol gemaakt, door p-toluidien te diazoteeren, dat door omkristalliseeren uit ligroïne was gezuiverd, en eveneens orthobroomtoluol uit het o-toluidien, dat door middel van het oxalaat in zuiveren toestand was verkregen.

Om de vorming van hooger gesubstitueerde producten te vermijden, werd toluol in groote overmaat bij de bromering aangewend, n.l. telkens ongeveer 8 mol. toluol op 1 mol. broom. Het reactieproduct bevatte dus, behalve de drie gevormde substitutieproducten, o- en p-broomtoluol en benzylbromied, een groote hoeveelheid toluol, verder broomwaterstof en soms een weinig broom. Het broomwaterstof werd vrijwel volledig verwijderd door een langzamen luchtstroom door het reactiemengsel te zuigen. Het werd in waschflesschen met gedestilleerd water opgevangen; door titratie werd daarin het broomwaterstof bepaald, waaruit direct de hoeveelheid der gevormde substitutieproducten volgt, daar deze hoeveelheden aequimoleculair zijn. Uit het reactieproduct werd het broom door middel van joodkalium en thiosulfaat weggenomen; na wasschen met water bleef dus een oplossing der gevormde isomeren in toluol achter.

Hierin werd nu vooreerst het benzylbromied bepaald door titratie met zilvernitraat. Te dien einde werd aan een bepaald gedeelte van de toluoloplossing zilvernitraatoplossing van bekende sterkte toegevoegd en vervolgens zooveel alcohol, dat de vloeistof homogeen was. Na 24 uren staan was het benzylbromied quantitatief omgezet, terwijl de andere isomeren niet aangetast worden.

Lastiger was de bepaling der broomtoluolen. Eerst heb ik nagegaan of daarvoor metallisch natrium geschikt was. LOUGUININE¹⁾ heeft opgegeven, dat het alleen op de para-verbinding inwerkt. Het bleek mij nu inderdaad, dat para-broomtoluol door Na quantitatief wordt omgezet, terwijl de andere isomeren er niet door worden aangetast,

1) Ber. 4, blz. 415. (1871).

als ze elk voor zich met het metaal in aanraking worden gebracht. In mengsels van de isomeren echter worden zij alle door het natrium aangegrepen. We hebben hier dus een voorbeeld van gekoppelde reacties, waarbij parabroomtoluol de inductor is, het natrium de actor en de twee andere isomeren de acceptoren zijn.

De verhouding, waarin o- en p-broomtoluol voorkomen in het reactieproduct, werd nu door stolpuntsbepaling gevonden. Daarvoor was noodig het toluol en het benzylbromied uit het mengsel te verwijderen. Het eerste werd grootendeels afgedestilleerd uit een vat, dat door kokenden amylalkohol werd verhit, waardoor oververhitting tegen het eind der destillatie vermeden werd. Vooraf was nagegaan, dat daardoor de verhouding van o- en p-broomtoluol niet wordt veranderd. Daarna werd het benzylbromied verwijderd door middel van dimethylanilien, waarmede het een gekristalliseerd additieproduct vormt. Het o- en p-broomtoluol blijven hierbij onveranderd en kunnen dan gemakkelijk volkomen zuiver worden verkregen door uit de overgebleven vloeistof de overmaat van het dimethylanilien met verdund salpeterzuur weg te nemen. Na een vacuumdestillatie, waarbij de laatste sporen van water en toluol worden verwijderd, wordt ten slotte een mengsel verkregen, dat enkel uit o- en p-broomtoluol bestaat en waarvan het stolpunt bepaald wordt. Uit de stolpuntslijn dezer isomeren, die te voren was bepaald, wordt nu onmiddellijk de samenstelling van het mengsel gevonden.

Ik heb deze methode van analyse eerst eenige malen toegepast op kunstmengsels. Uit de verkregen resultaten bleek, dat zij zeer goed bruikbaar is. Het benzylbromied wordt gevonden binnen 1 % nauwkeurig, terwijl de verhouding van o- en p-broomtoluol ongeveer met een nauwkeurigheid van 0.3 % wordt bepaald.

Vooreerst werd nu met behulp van deze methode *de invloed van de temperatuur* op de samenstelling van het reactieproduct nagegaan. Het bleek, dat onder totale lichtafsluiting en zonder overdrager het gehalte aan benzylbromied regelmatig met de temperatuur toeneemt. De toename per graad is bij hogere temperatuur iets sneller dan bij lagere. Door graphische extrapolatie vindt men, dat beneden 17° geen benzylbromied ontstaat, terwijl dit boven 83° uitsluitend wordt gevormd, wat echter nog door proefnemingen moet worden bevestigd. Verder is het bromeringsproduct rijker aan para- dan aan ortho-broomtoluol. Hunne verhouding verandert bij temperatuursverhoging slechts weinig ten gunste van de laatste verbinding. Door het soort. gew. der mengsels van ortho en para te bepalen heb ik

nagegaan, dat deze geen hooger gebromeerde lichamen bevatten. Het gevonden s. g. was namelijk gelijk aan dat, hetwelk uit de s. g. der componenten kon worden berekend, terwijl aanwezigheid van van hooger gebromeerde lichamen een groote stijging van het s. g. zouden hebben veroorzaakt.

Temp.	Toluol: 50 c.M ³ . Broom: 3 c.M ³ . Donker.			Donker.	
	Samenstelling van het bromeeringsproduct			Samenstelling van het mengsel van	
	ortho	para	benzylbromied	ortho en para	
25°	35.5 %	53.9 %	10.6 %	39.7 %	60.3 %
50°	23.5 %	32.8 %	43.7 %	41.8 %	58.2 %
75°	6.2 %	7.5 %	86.3 %	45.3 %	54.7 %
100°	—	—	100.0 %	—	—

Vervolgens werd de invloed van eenige katalysatoren, n.l. antimoonbromied, aluminiumbromied, ijzerbromied en fosforbromied, bestudeerd. De proeven hadden plaats bij 50° onder totale afsluiting van het licht, terwijl stijgende hoeveelheden van den overdrager werden toegevoegd.

Het resultaat van het onderzoek met SbBr₃ was, dat het de intrede van het broom in de kern bevordert; zijn invloed echter is niet groot. Toevoeging van 36 mG. op 3 c.M³. broom oefent nog geen merkbaaren invloed uit op het bromeeringsproduct. Bij toevoeging van 180 mG. op dezelfde hoeveelheid broom (0.0084 mol. SbBr₃ per mol. Br₂) ontstaat er 6 % benzylbromied minder dan zonder overdrager. De dubbele hoeveelheid doet 12 % minder ontstaan. Toevoeging van grootere quantiteiten van den overdrager veroorzaken echter geen evenredige afname van het gehalte aan benzylbromied. Zoo veroorzaakt de 4-voudige hoeveelheid SbBr₃ (0.034 mol. per mol. Br₂) een afname van 16 %, terwijl deze bij toevoeging van de 10-voudige hoeveelheid slechts 25 % is. De vermindering is dus veel geringer. De verhouding van de ortho- en para-verbinding wordt slechts weinig ten gunste van het laatstgenoemde isomeer veranderd.

Mol. SbBr ₃ per mol Br ₂ .	Toluol: 50 c.M ³ . Broom: 3 c.M ³ . Temp.: 50°. Donker.			Donker.	
	Samenstelling van het bromeeringsproduct			Samenstelling van het mengsel van	
	ortho broomtoluol.	para benzylbromied.		ortho en para broomtoluol.	
0	23.5	32.8	43.7	41.8	58.2
0.0017	22.4	33.4	44.2	40.1	59.9
0.0084	24.0	37.8	38.2	38.9	61.1
0.016	26.0	42.0	32.0	38.3	61.7
0.034	28.0	44.1	27.9	38.9	61.1
0.089	81.3		18.7	—	—

Vervolgens werd aluminiumbromied als overdrager gebruikt. Hier-voor werd aluminium-poeder aan het toluol toegevoegd, dat door het broom direct in het bromied wordt omgezet. Het was bekend, dat AlBr_3 een uitstekende katalysator is, hetgeen ook hier weer bevestigd werd. Zijn invloed op de samenstelling van het bromeringsproduct is zeer groot; 5 mg. Al op 3 c.M³. broom (0.004 mol. AlBr_3 op 1 mol. Br_2) zijn reeds voldoende om de vorming van benzylbromied bij 50° geheel te verhinderen. Het broom wordt dan volledig in de kern geplaatst. Uit het stolpunt van het mengsel van ortho- en parabroomtoluol volgt, dat het bestaat uit 44.6 % ortho- en 55.4 % paraverbinding, terwijl die cijfers zonder toevoeging van AlBr_3 42 % en 58 % zijn. Het begunstigt dus de vorming van de orthoverbinding. Werd nu de helft van bovengenoemde hoeveelheid Al aangewend, dan bleek het bromeringsproduct volkomen gelijk te zijn samen-gesteld als dat, 't welk zonder Al-toevoeging verkregen wordt. Zeer opmerkelijk is, dat tot zekere zeer kleine concentratie nog geen invloed van het AlBr_3 merkbaar is, terwijl een iets grootere hoeveelheid de vorming van benzylbromied volkomen verhindert.

Toluol: 50 c.M³. Broom: 3 c.M³. Temp.: 50°. Donker.

Mol. AlBr_3 per mol. Br_2 .	Benzyl- bromied.	Samenstelling van het mengsel van ortho en para	
0	43.7	41.8	58.2
0.002	43.1	43.9	56.1
0.004	0.5?	44.6	55.4
0.006	0	44.3	55.7
0.017	0	49.2	50.8

Volkomen analoge resultaten als bij toevoeging van Al werden verkregen, vond ik bij toevoeging van ijzer-poeder. Ook FeBr_3 heeft een zeer krachtigen invloed wat betreft het tegengaan van de vorming van benzylbromied, waarin het 't aluminium nog overtreft. 0.002 mol. FeBr_3 per mol. Br_2 zijn reeds in staat de vorming van dit product volkomen te verhinderen. Eigenaardig is ook hier weer het groote verschil in den invloed van 2 mg. en 3 mg. ijzer op 3 c.M³. broom. De eerste hoeveelheid oefent nog weinig invloed uit, terwijl men uit de tabel mag afleiden, dat de tweede de vorming van benzylbromied volkomen zal verhinderen. FeBr_3 oefent in tegenstelling met AlBr_3 een duidelijken invloed ten gunste der para-verbinding uit.

Toluol: 50 c.M³. Broom: 3 c.M³. Temp.: 50°. Donker.

Mol. FeBr ₃ per mol. Br ₂ .	Benzyl- bromied.	Samenstelling van het mengsel van ortho en para	
0	48.7	41.8	58.2
0.0007	40.8	36.9	63.1
0.001	7.8	—	—
0.002	0	36.0	64.0
0.006	0	37.9	62.1
0.01	0	37.0	63.0

Vervolgens werd de invloed nagegaan van het aluminium-kwik-koppel, waarmede COHEN en DAKIN ¹⁾ meerdere bromeringen hebben uitgevoerd. Zij schrijven de werking aan het koppel als zoodanig toe, terwijl ik tot volkomen gelijke resultaten kwam als met aluminium waren verkregen.

Een enkele proef werd gedaan met fosforbromied als overdrager. In overeenstemming met ERDMANN vond ik, dat het de vorming van het in de zijketen gebromeerde lichaam bevordert. Door toevoeging van 0.02 mol. PBr₅ op 1 mol. Br₂ werd bij 50° een bromeringsproduct gevormd, dat c.a. 10 % benzylbromied meer bevatte dan zonder overdrager wordt gevonden. Het influenceert niet merkbaar op de verhouding van o- en p-broomtoluol.

Ten slotte werd nog een bromering met jodium als overdrager uitgevoerd. Daar dit echter niet alleen katalyseerend werkt, maar ook zelf aan de reactie deelneemt, werden de onderzoekingen niet voortgezet.

Vervolgens werd *de invloed van het licht* op de bromering nagegaan. Daarvoor werden de proeven, die tot dusver steeds in het donker waren uitgevoerd, in diffuus licht gedaan. Hierbij bleek de juistheid van de waarnemingen van ERDMANN, die aangeeft, dat reeds bij lage temperatuur in diffuus licht uitsluitend benzylbromied ontstaat, terwijl SCHRAMM daarentegen zegt, onder deze omstandigheden de vorming van o- en p-broomtoluol te hebben waargenomen. De reactie verloopt veel sneller dan in het donker. Terwijl bij 25° in het donker na een week nog niet al het broom verdwenen was, was de inwerking in het licht bij deze temperatuur binnen 10 minuten afgelopen. Er bleek alleen benzylbromied te zijn gevormd; hetzelfde resultaat werd natuurlijk ook bij 50° verkregen. Toch was het gevormde product niet volkomen zuiver. Het had een stolpunt van

¹⁾ Chem. Soc. 75, blz. 898. (1899).

-5°.2, terwijl ik vond, dat het stolpunt der zuivere verbinding bij -3°.9 lag. Daarom werd het broom bij kookhitte in de 8-voudige overmaat van toluol gedruppeld. Van het aldus verkregen benzylbromied lag het stolpunt bij -4°.3. Zijn s.g. was 1.3887 bij 65°.5, terwijl dat van de zuivere verbinding bij die temp. 1.3858 is. Het op deze wijze verkregen product bevat dus waarschijnlijk nog zeer weinig van een hooger gebromeerd lichaam, maar zal, daar het niet meer dan een half procent verontreinigingen bevat, voor de meeste doeleinden uitstekend bruikbaar zijn. Waarschijnlijk zal men bij lagere temp., bv. 80°, werkende, het benzylbromied volkomen zuiver kunnen verkrijgen.

Ten slotte werd nog bij 25° met toevoeging van 0.5 G. aluminium op 3 c.M³. broom in het diffuus licht een bromering uitgevoerd. Hierbij ontstond geen benzylbromied, zoodat deze concentratie van den katalysator den invloed van het licht kan te niet doen. De reactie, die in het licht zonder katalysator reeds zeer snel verloopt, was uiterst heftig. Er werden dan ook niet uitsluitend monobrooms substitutieproducten gevormd, zoodat het onderzoek in deze richting voorloopig niet is voortgezet.

Groningen, December 1905.

Eenige opmerkingen

naar aanleiding van de voordracht van Prof. E. Cohen over „Het onderwijs in de Chemie aan onze Hoogere Burgerscholen.”

(Opgenomen in het *Chemisch Weekblad*. 1905. No. 51.)

DOOR

J. E. ENKLAAR.

Prof. KARL T. FISCHER te München heeft het onderwijs in physica en chemie aan onze H. B. Scholen met 5-jarigen cursus een prijsje gegeven. Hij spreekt met het oog daarop van een „hochentwickelten Demonstrationsunterricht”.

Prof. COHEN (hij sprak alleen van de chemie) acht die lofspraak misplaatst en motiveert dit in een voordracht, die in het *Chemisch Weekblad* afgedrukt is. Of dit in het buitenland al of niet aanleiding zal geven tot een herroeping van genoemd gunstig oordeel komt mij voor van minder belang te zijn. Van meer beteekenis acht ik die uitspraak van professorale zijde voor de jonge docenten in de chemie aan onze H. B. Scholen, die nog hun weg moeten zoeken en hun

oordeel vormen over den werkring, dien zij aanvaardden. Moeten zij de uitspraak van Prof. COHEN beschouwen als een vonnis zonder appèl en zich terstond beijveren, om te gaan sturen in de richting, door hem aangewezen? Het komt mij voor, dat hier het „audi et alterem partem” eenig nut kan hebben.

Op welke gronden, vragen wij allereerst, steunt het oordeel van Prof. COHEN over het onderwijs in de chemie aan onze H. B. Scholen? Het antwoord wordt gegeven in de zinsnede op pag. 807: „Is de thans nog bijna algemeen gevolgde wijze van behandeling der chemie op onze Hoogere Burgerscholen, gelijk zij zich in de in gebruik zijnde leerboeken afspiegelt, in overeenstemming met het tegenwoordige standpunt der wetenschap?” De leerboeken zijn het dus, op grond waarvan Prof. COHEN het genoemde chemisch onderwijs veroordeelt. Het mondeling scheikundig onderwijs is het spiegelbeeld van den inhoud der leerboeken. Deze opvatting wordt in het geheele opstel volgehouden. Wij lezen op blz. 812: „Welk nut heeft, om slechts een enkel voorbeeld te noemen, eene eenigszins uitvoerige beschouwing van het begrip „katalyse” aan het einde van een werk enz. M. a. w. komt de katalyse eerst aan het einde van het leerboek zonder verband met de rest ter sprake, dan is dit ook het geval met het onderwijs. Elders (bladz. 813) heet het: „Wat te zeggen van een boek, dat de geheele chemie behandelt op de wijze, gelijk zij vóór 1890 in zwang was, maar waaraan ten slotte een hoofdstuk is toegevoegd, dat de principes, bovengenoemd, als een eenvoudige opsomming zonder meer bevat”.

De maatstaf, hier aangelegd om aard en beteekenis van het beoelde scheikundig onderwijs te bepalen, is de juiste niet. Ik geloof, dat het genoemde mondelinge onderwijs in het algemeen al zeer weinig heeft van een spiegelbeeld van den inhoud der leerboeken. Een docent, die niet anders deed dan mondeling dien inhoud op de les reproduceeren en door proeven illustreeren, zou al zeer ver beneden zijn taak blijven. Zulke docenten zijn er niet bij ons middelbaar onderwijs.

De beteekenis der leerboeken is een geheel andere. Twee typen er van moeten wij onderscheiden: 1°. die, welke geschoeid zijn op den leest van het bekende Duitsche „Lehrbuch” van Dr. ARENDT; 2°. die, welke een systemische en dogmatische samenvatting geven van de chemische feiten, wetten en theorieën, die bij het M. O. in chemie ter sprake zouden kunnen komen. De inhoud van leerboeken van het eerste type gelijkt zeker het meest op den gang van het mon-

delinge onderwijs van de docenten, die ze gebruiken; zij zijn echter ten onzent verreweg in de minderheid. De systematische leerboeken hebben met den gang van het onderwijs al zeer weinig gemeen. Zij zijn bestemd, om den leerling de gelegenheid te geven te huis de feiten en wetten, op de les behandeld, nog eens na te lezen, *waarbij zij door hen in het verband geplaatst worden, door den leeraar op de les aangegeven.*

Deze leerboeken onthouden zich feitelijk van het aangeven van een leergang of methode, al moeten zij de leerstof geördend aanbieden. Juist dit niet antecipeeren, dit geheel vrij laten van den leeraar, is wel de voornaamste reden van de vrij algemeene invoering er van.

De leeraar geeft, vrijwel onafhankelijk van het leerboek, de zelf gekozen leerstof, zijn eigen ordening en behandeling er van, zijn eigen leergang. En dit alles is de uitkomst van veel nadenken, van ervaring op de les zelf opgedaan, van een meer en meer doordringen in de methodiek van het vak; het blijft steeds in een toestand van ontwikkeling. Het levende woord vindt in het leerboek zijn spiegelbeeld niet.

Bedoelt Prof. COHEN een kritiek der leerboeken op zich zelf met het oog op hun wetenschappelijk gehalte, dan is dit een geheel andere quaestie. Dan moeten de schrijvers in het geweer komen. Met het oog op de leerboeken zou ik nog willen vragen of BERZELIUS, wiens uitspraak als motto gebruikt wordt, wel het oog had op inrichtingen van onderwijs analoog aan onze H. B. Scholen. Of hij inderdaad den leeraar zoo zijn leergang voorgeschreven zou willen hebben, of hij niet veeleer gedacht heeft aan standaardwerken, bestemd voor eigen zelfstandige studie, die inderdaad een beeld behooren te geven van den inhoud der wetenschap op een gegeven oogenblik.

Met den grondslag vervalt het oordeel. Ik wil echter nog rondzien naar andere teekenen, die op de ondeugdelijkheid van het chemisch onderwijs aan onze H. B. Scholen zouden wijzen. Op bladz. 815 lezen wij: „Een ieder, die eenig inzicht heeft kunnen verkrijgen in de chemische kennis onzere Hoogere Burgerschool-leerlingen, zal dan ook overtuigd zijn geworden, dat feitenkennis bij hen op den voorgrond treedt, terwijl het inzicht in het verband tusschen de verschijnsels veelal ontbreekt”. Een ernstige beschuldiging, voorwaar!

Met het oog op het voorafgaande vragen wij terstond naar de feiten, waarop dit oordeel steunt. Hier is echter voor ons niets te onderzoeken. 't Is omnium consensu. Ieder is er van overtuigd. Elders (bladz. 817) heet het: „Immers zal door den gevolgden leergang

hunne (die der leerlingen H. B. S.) aanvangsstudie aan de Universiteit zeer onnoodig worden verzwaaard. De leerling op de H. B. School opgeleid volgens de „oudere” methode, zal die, wanneer hij het Hooger Onderwijs gaat volgen, eerst grondig moeten vergeten, om van alle voordeelen, die de nieuwere aanbiedt, volop te kunnen genieten”. Het wordt er waarlijk niet beter op! Het chemisch onderwijs aan de H. B. Scholen is een belemmering voor een vruchtbaar universitair onderwijs. Dan is er maar één afdoend middel. Dit onderwijs zoo spoedig mogelijk van het programma te schrappen en de vrijkomende uren aan talen of wellicht beter aan sport te besteden.

Er zijn echter teekenen, die het wenschelijk maken de executie zoolang uit te stellen, totdat een enquête licht verspreid zal hebben over den werkelijk bestaanden toestand. De meeste leerlingen der H. B. Scholen met eind-diploma, aanstaande medici, doen zonder veel inspanning één jaar na het verlaten der school met goed gevolg het propaedeutisch of eerste natuurkundig examen, terwijl bezitters van het eind-diploma van een gymnasium er minstens één jaar meer voor noodig hebben. Dit is, zou men zeggen, althans iets, dat bij het credit van de H. B. School moet geboekt worden. In dat eerste jaar aan de Universiteit wordt gewoonlijk niet alleen aan studie gedacht. Als dan de chemische kennis van de H. B. School nog grondig vergeten moet worden, kan het universitaire onderwijs zooveel doen, dat de kennis der H. B. School als quantité négligeable en als geheel overtollig kan beschouwd worden. Ik heb ook hooren klagen over de gebrekkige chemische kennis der candidaten voor het eerste natuurkundig en propaedeutisch examen. 't Is te hopen, dat ook dit niet geweten wordt aan de H. B. School. Er moet een zondebok zijn en de breede rug kan meer dragen.

Hoewel Prof. COHEN zegt, dat ieder het weet, kan ik niet nalaten te vragen naar de bronnen, waaruit de hoogleeraren de nauwkeurige wetenschap van de chemische kennis der H. B. School-leerlingen putten. De colleges, waarop door responsies een voortdurende wisselwerking tusschen student en hoogleeraar bestond, behooren tegenwoordig tot de uitzonderingen. Niet vóórdat de tentamens en examens aan de orde zijn, komt het in den regel tot een nauwkeurig bepalen van den aard en den omvang der chemische kennis. Dan is er een vrij lange academische studietijd verlopen, dan is de hoogere burgerschool-kennis grondig vergeten voor de zich er niet bij aansluitende academische wetenschap en dus niet meer te beoordeelen. Alleen aan de laatstgenoemde wordt dan de maatstaf aan-

gelegd. Op het practicum komt de hoogleeraar met elken laborant individueel in aanraking. Daar evenwel gaat het om de analytische chemie. Bedenkt de hoogleeraar dan wel voldoende, dat op dit gebied al zeker weinig eischen gesteld mogen worden aan jongelui, die op de H. B. School gedurende korten tijd slechts hoogstens een paar uren 's weeks aan praktische oefeningen konden besteden en daar *van meet* af moesten beginnen? Voor het leeren van net en nauwkeurig kwalitatief werken zijn jaren noodig. Niets kost meer tijd dan praktisch werken op het laboratorium. Op het eind-examen wordt dan ook niet meer praktisch gewerkt. Dit behoort nagenoeg geheel tot de academische studies.

Hoe geheel anders is de verhouding tusschen hoogleeraar en student dan die tusschen leeraar en leerling. Hoe gering is de gelegenheid, die de eerste vóór den tijd der examens heeft, om den student te leeren kennen, vergeleken met die, welke de leeraar heeft, die waarlijk docent is, ten opzichte van den leerling. Hoe gemengd is het gehoor van den hoogleeraar in de chemie. Hoe verschillend was de opleiding. Het Staatsexamen, het eind-examen van H. B. School en gymnasium hebben elk een contingent geleverd. Worden die groepen goed onderscheiden? Is het zeker, dat gebreken van leden der ééne groep niet op rekening komen van die der andere? Er zijn op enkele Universiteiten suppletie-colleges gegeven en dan vallen de verschillen in het oog.

De hoogleeraren eischen aansluiting van het onderwijs van de H. B. School aan dat der Universiteit. Wordt van de andere zijde ook aansluiting gezocht in het universitaire onderwijs? Het kan van één kant niet komen.

Prof. COHEN bepaalt zich echter niet tot het vellen van het vonnis. De veroordeelde wordt de weg ter verbetering gewezen. De beginselen der physische of algemeene chemie — van de organische wordt niet gesproken — moeten bij het onderwijs aan de H. B. School meer op den voorgrond komen. Enkele zaken, waarop het meeste gewicht gelegd moet worden, worden aangegeven. Laten wij er even onze aandacht bij bepalen.

Het begrip der moleculaire vriespuntsverlaging moet ontwikkeld en experimenteel toegelicht worden. De vriespuntsverlaging zal wel op elke H.B.school experimenteel behandeld worden, niet op de les in chemie, maar op die in physica. De leeraar in chemie wacht, totdat de warmteverschijnselen door zijn collega grootendeels besproken zijn, om dan de moleculaire vriespuntsverlaging bij zijn onderwijs tot haar recht te doen komen. Ik geloof echter, dat hij weinig succes zou

hebben, als hij daaraan onmiddellijk de abnormale gevallen en de ionen vastknoopte, zooals prof. COHEN voorstelt. Leerlingen, nog geheel onbekend met de leer der electriciteit, moet men nog niet aankomen met ionen, die voornamelijk gekenmerkt zijn door hunne electricische lading. Is later de electriciteit door zijn collega behandeld, dan wordt hem tevens de beschikking gegeven over het begrip van „electrolytische dissociatie”, dat hij niet zal nalaten bij zijn onderwijs te gebruiken, ter verruiming van den gezichtskring. Dat afwachten heeft geenerlei bezwaar. Er is in de 4de (en 3de) klasse zooveel aanschouwingsmateriaal te geven, er zijn zooveel nieuwe begrippen te ontwikkelen en door herhaalde toepassing op nieuwe verschijnselen te verhelderen en te bevestigen, dat een behandeling der leerstof in het licht van enkele beginselen der algemeene chemie het best zijn plaats vindt in de 5de klasse, als de physische voorbereiding niet meer zoo geheel ontbreekt. Dit alles natuurlijk slechts in zoo verre, als er van zulk een behandeling aan de H.B.school sprake kan en mag zijn. *Men heeft met leerlingen van een H.B.school, niet met studenten, te doen.* Het is een eerste eisch der methodiek, om hier zoo lang en zooveel mogelijk alle complicaties te vermijden en het licht uitsluitend te laten vallen op de hoofdbegrippen. Later, bij een herhaalde behandeling, als de laatstgenoemde vastgelegd zijn en een overzicht over het geheel der bestudeerde verschijnselen aanwezig is, kan de gezichtskring op genoemde wijze wat verruimd worden en kunnen zelfs bepalingen, vroeger gegeven, hier en daar vervangen worden door andere, die meer in overeenstemming zijn met de nieuwste wetenschap. Dit brengt een historisch element in de behandeling, dat n. i. zijn waarde heeft.

Van de „Errungenschaften”, waarvan het chemisch onderwijs, ook het elementaire, de vruchten moet plukken, noemt de hoogleeraar ons dan de verschijnsels, met welke studie de chemische dynamica zich bezig houdt. Hij noemt in het bijzonder de contactchemie en de katalysatoren. Om het belang daarvan te doen uitkomen, worden LUDWIG's woorden aangehaald: „Es dürfte leicht dazu kommen, dass die physiologische Chemie ein Teil der katalytische würde.” Zou het niet beter zijn te wachten, totdat de laatste inderdaad een deel van de eerste geworden is. Tot nu toe — bijna een halve eeuw na die uitspraak van LUDWIG — is men met die katalytische opvatting der enzyme-werkingen op organische substraten in het licht der chemische dynamica nog niet verder kunnen komen dan tot het opstellen van vergelijkingen, die feitelijk empirische zijn en dus geen natuurwet uitdrukken. Zelfs aan het begrip van anorganischen katalysator heeft

men tal van kenmerken moeten ontnemen, om er overal mede uit te komen.¹⁾ Er blijft niets meer over dan de versnellende (of vertragende) invloed op de reactie. Hoe moeten wij ons die werking voorstellen? Het mechanisme er van is volkomen onbekend. Waarlijk het was nog zoo gek niet van den schrijver van het geïncrimineerde leerboek, om bij katalyse- en contactwerking te spreken van werkingen, „waarvan wij den invloed der stof niet begrijpen.” Van het aldus besnoeide katalysator-begrip, dat met zijn empirisch karakter eenvoudig genoeg is, zullen wel alle leeraren in de chemie aan de H.B.-scholen gebruik maken, o. a. als zij waterstof verbranden met behulp van platinaspons of zwaveltrioxyde maken onder medewerking van geplatineerd asbest. Van veel betekenis is dit begrip als verklaring-beginsel bij het M. O. niet.

Verder worden de evenwichtsverschijnsels en het beginsel van het bewegelijk evenwicht genoemd in verband met het chemisch onderwijs aan de H.B.-scholen. Hier hebben wij zeker te doen met een belangrijke „Errungenschaft” der moderne wetenschap. De docent mag ze bij zijn onderwijs niet eenvoudig negeeren, maar hij zij uitermate voorzichtig en bedachtzaam bij de toepassing er van. 't Is hier met het oog op het onderwijs alles niet zoo mooi, als het lijkt. De experimenteele grondslag, door lesproeven gegeven, valt hier weg. De leerling heeft stoffen A, B... zien overgaan in C, D... (feitelijk nam hij alleen de begeleidende fysische verschijnsels waar). Van een evenwicht leert de aanschouwing niets. Hoogstens zou men bij enkele processen, waarbij het evenwicht zich snel instelt en quantitative schattingen uitvoerbaar zijn, kunnen laten zien, dat de reactie op een gegeven oogenblik tot staan komt, dat zij onvoltooid blijft. Maar welke reactie loopt op de les volledig af? En dit is nog geen evenwicht. Proeven, die het bestaan van het evenwicht bewijzen, behooren uit den aard der zaak niet op de les, maar op het laboratorium thuis. Toch moet de leeraar het begrip van chemisch evenwicht bij zijn leerlingen

¹⁾ „Mit OSTWALD definieren wir die Katalyse folgenderweise: „Katalyse ist die Beschleunigung (resp. Verlangsamung) eines langsam (schnell) verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes (Katalysator)”.

Vervolgens wordt het voorkomen van den katalysator in geringe hoeveelheden, vergeleken met die van het substraat een kenmerkende eigenschap van de meeste katalysatoren genoemd. Van den eisch, dat de katalysator niet aan de reactie mag deelnemen, wordt gezegd: „In vielen Hand- und Lehrbüchern wird die letztere Eigenschaft des Katalysators als das Charakteristikum der Katalyse genannt; die neuesten Untersuchungen haben indess bewiesen, dass das spezifische dieser Art Wirkungen gerade in der Beschleunigung, resp. Verlangsamung, des betreffenden Vorganges zu suchen ist.”
Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie von Dr. ERNST COHEN, S. 15.

trachten te ontwikkelen, zoodra de leerstof er aanleiding voor geeft b.v. bij de behandeling van calciumcarbonaat en het verschil, dat zich bij deze stof vertoont, naarmate de verhitting in open of gesloten vaten plaats vindt. Hij moet zich dan maar zien te redden, als een scherpzinnige leerling — meenende, dat overeenkomstig de dagelijksche ervaring een proces onder een bepaald geheel van omstandigheden in één bepaalde richting verloopt — zegt niet te begrijpen hoe in dezelfde middenstof onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en drukking de twee tegenovergestelde reacties kunnen plaats vinden. Zal de leeraar beschouwingen moeten geven over de verschillende gevolgen, die de botsing van twee moleculen kan hebben naar den bewegingstoestand der atomen daarin op dat oogenblik? Moleculair — theoretische beschouwingen zijn daar niet op hun plaats. Zal hij het temperatuurbegrip in verband met de gemiddelde snelheid der moleculen ontwikkelen? Of zal hij wellicht zijn toevlucht nemen tot de statistische natuurkunde? Het bewegelijk evenwicht onderstelt de massawet van GULDBERG en WAAGE, het onderstelt een continu verloop van beide reacties, het onderstelt een omkeerbaar proces, waarbij elke doorloopen toestand slechts oneindig weinig van een evenwichtstoestand verschilt. Welke bezwaren levert zulk een leerstof bij het M. O. op!

Het zijn altemaal begrippen, die in de differentiaalrekening eerst behoorlijk hun uitdrukking vinden. Men kan er oppervlakkig over heenloopen en ze laten napraten. Of het aanbrengen van zulk een schijnwijsheid goed of kwaad sticht? Het antwoord is niet ver te zoeken.

Tenslotte noemt de hoogleeraar de theorie der electrolytische dissociatie in verband met het M. O. in chemie. Ieder, die den gang van zaken op chemisch gebied in den laatsten tijd heeft gevolgd, weet hoe wij hiermede midden in het strijdgewoel worden gebracht. De theorie der electrolytische dissociatie, aanvankelijk heerscheres op een groot gebied, is in het gedrang gekomen. Ik behoef slechts den naam KAHLLENBERG te noemen en te wijzen op de onderzoekingen van WALDEN, CENTNERSZWER en anderen in zake niet-waterige oplossingen, op de eigenaardigheden van zoogenaamde sterke electrolyten, enz., om de overtuiging te geven, dat men hiermede bij het M. O. niet te ver moet gaan, als alleen gegeven mag worden wat algemeen als voor 't oogenblik vaststaande aangenomen wordt.

Door het bovenstaande heb ik mijn meening gemotiveerd, dat de beginselen der physische chemie voor het middelbaar chemisch onderwijs nog niet de beteekenis hebben, die prof. COHEN er aan toekent.

In den genoemden zin kunnen de lessen aan de H. B. School geen propædeuze zijn voor de colleges van den hoogleeraar.

De hoogleeraar in de organische chemie zegt op zijn beurt: „ook in mijn wetenschap heeft men niet stil gezeten. Wij hebben in de structuurchemie weder geheel andere beginselen van verklaring. Ik zou in de lessen op de H. B. School gaarne een goede voorbereiding voor mijn colleges zien.” Wellicht voegt zich daarbij de hoogleeraar in de physiologie, zeggend: „quaesties van structuur op zichzelf boezemen mij minder belang in; feitelijke kennis van organische scheikunde heb ik noodig, niet het minst van die stoffen, die voor een deel slechts empirisch bekend zijn, Zeer belangrijk acht ik goede begrippen over de werking van fermenten en enzymen. Op de H. B. School moet een weinig in die richting gestuurd worden.” En dan komt wellicht nog de fabrikant met de bewering, dat hij al die theorieën cadeau geeft, als slechts op de H. B. School een helder inzicht verkregen wordt in de chemische processen, waarvan de groot-industrie gebruik maakt. Aangezien al die krachten waarschijnlijk geen resultante = 0 zullen hebben, is er alle kans, dat het chemisch onderwijs aan de H. B. School geheel uit elkander getrokken zou worden. Caveant consules!

Heb ik in het voorafgaande in het licht gesteld, dat het oordeel van prof. COHEN over het chemisch onderwijs aan de H. B. Scholen — die op een verouderd standpunt staan en grootendeels feiten zonder verband geven zouden — niet zoodanig gemotiveerd is, dat het door ons, leeraren in de chemie, eenyoudig stilzwijgend moet aanvaard worden, ik wensch tevens te doen uitkomen, dat het streven van den hoogleeraar in groote trekken mijn instemming heeft, als men bij de toepassing er van in de praktijk maar rekening houdt met zoovele factoren, die in aanmerking behooren te komen. Feiten zonder verband moeten zoo weinig mogelijk gegeven, veel minder moet memoriseeren er van geëischt worden. Die feiten moeten bij het middelbaar chemisch onderwijs op den voorgrond treden, welke gemakkelijk zijn samen te vatten onder algemeene gezichtspunten, die illustratiën zijn van wetten en regels. Ook de algemeene chemie kan daarvoor haar contingent leveren. De leeraar hebbe echter zelfbeheersching genoeg, om, niettegenstaande zijn ingenomenheid, voorliefde misschien, voor het wetenschappelijk karakter der algemeene chemie, steeds te bedenken, dat hij geen studenten voor zich heeft en dat hij niet spreekt over zaken, die door het onderwijs in verwante vakken nog niet genoeg voorbereid zijn. Zijn kennis van zooveel

méer dan waarvan hij spreekt, zal indirect het onderwijs wel ten goede komen. Een uitgebreid aanschouwingsmateriaal te verschaffen, is zijn eerste plicht.

Een leerling, aldus onderlegd, is, naar het mij voorkomt, geen ongeschikt materiaal voor den hoogleeraar, om er mede voort te werken. Wat hij weet, zijn gewone goed geordende, meerendeels zelf aanschouwde, feiten, verklaard en verbonden door eenvoudige regels en wetten, waarop hier en daar een lichtstraal valt van de nieuwste theorieën. Veel van de laatste is hem echter onbekend gebleven; op het gebied der organische chemie hoorde hij b.v. wellicht niets van stereochemie. Mij dunkt, dat zulke leerlingen, voor wie de modernste wetenschappelijke beschouwingen al het frissche der nieuwhed in de hoofdzaken behouden hebben, dankbare toehoorders zullen zijn, als bekende en onbekende zaken onder de hoogere academische gezichtspunten hun voor oogen gebracht worden. De arbeid is dan uitnemend verdeeld en de H. B. School kan wijzen op haar bescheiden aandeel aan het succes en de lofspraak van prof. FISCHER niet geheel onverdiend achten. Geen mindere dan VAN 'T HOFF heeft met het oog op zijn wetenschappelijke ontwikkeling de Nederlandsche H. B. Scholen dankbaar herdacht.

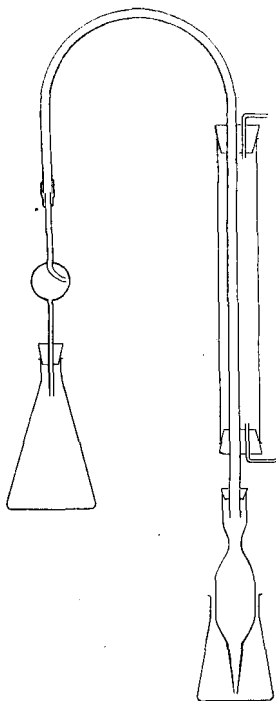
Utrecht, Januari 1906.

Laboratoriummededeeling.

Een vereenvoudigde methode voor de bepaling van salpeterzuur in nitraten.

Order de verschillende methoden, die bekend zijn voor de quantitative bepaling van salpeterzuur, wordt als een zeer goede aanbevolen die, waarbij men het salpeterzuur als ammoniak bepaalt. Men reduceert namelijk het salpeterzuur in alkalische oplossing met aluminium of zink of wel met de DEVARDA'sche legering tot ammoniak. Na de reductie wordt dan de ontstane ammoniak overgedestilleerd en in getitreerd zuur opgevangen, waarna de overmaat van het zuur door getitreerde loog wordt teruggemeten. De meeste leerboeken voor analytische chemie, zooals bijv. TREADWELL, II, 3^e druk, blz. 329, geven voor deze bepaling een toestel aan, dat practisch zich zeer lastig laat gebruiken. Een toestel, dat de bepaling zeer vereenvoudigt en toch even goede resultaten oplevert, is het volgende.

Men neemt een Erlenmeyerkolf van ± 800 cc.³, voorzien van een caoutchoucstop en spatkolf. Hierbij brengt men ± 0.5 gram van het nitraat, 200 cc.³ water, 5 cc.³ alcohol en 50 cc.³ kaliloog (s.g. 1.3). Hierbij voegt men ± 2.5 gram fijngeknipt aluminiumdraad en sluit de kolf terstond. Verder is de kolf verbonden met een vertikaal staanden koeler, waarvan het uiteinde uitmondt in een bekeerglas met getitreerd zwavelzuur. Nu verwarmt men de kolf langzaam tot de gasontwikkeling goed in gang is en laat daarna eenigen tijd staan tot de werking afneemt (± 1 uur). Daarna verhit men tot koken en destilleert de ammoniak over, die men dan ten slotte op de bekende manier bepaalt.



Schaal 1 : 10.

Aluminiumdraad is te verkiezen boven poedervormig aluminium, daar dit laatste op de vloeistof blijft liggen en ten slotte een sterk opschuimen der vloeistof veroorzaakt.

Zooals uit de figuur blijkt, is de toestel geheel ingericht als die voor de bepaling van ammoniak volgens KJELDAHL.

Leiden, Anorg. Chem. Lab., Dec. 1905.

J. TH. BORNWATER.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

J. C. DE GROOT, T., Tuinstraat 137, Wormerveer.
R. A. WEERMAN, Oude Delft 218, Delft.

D. J. HISSINK, *Secretaris*.

Personalialia, enz.

Muntwezen. — Bij Kon. besluit zijn voor drie jaren in de Commissie voor het Muntwezen benoemd: tot lid en voorzitter Dr. H. W. BAKHUIS ROOZEBOM, hoogleeraar in de scheikunde aan de Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, tot lid Jhr. Mr. J. VAN REENEN, lid der Algemeene Reken-

kamer, te 's-Gravenhage, en tot lid en secretaris Dr. E. COHEN, hoogleeraar in de scheikunde aan de Rijks Universiteit te Utrecht.

* *

De Heer J. G. Pouw Hzn., technoloog te Zwijndrecht, is benoemd tot scheikundige aan het Proefstation der Klattensche Cultuur Mij. te Klatten (Java.)

* *

Het hoofdbestuur van de *Nederl. Maatschappij ter bevordering der Pharmacie* is voor 1906 samengesteld als volgt: JACOBUS POLAK, *voorzitter*, Amsterdam, Paulus Potterstraat 40; C. BERGACKER, *onder-voorzitter*, Wageningen; P. VAN DER WIELEN, *secretaris*, Amsterdam, Willemsparkweg 209; G. WIJERINGA, *penningmeester*, Arnhem; J. J. HOFFMAN, 's-Gravenhage; Dr. J. P. MEULENHOF, Zwolle; W. H. J. GANTVOORT, Rotterdam; Dr. P. A. Vos, Rotterdam.

Errata.

Het verslag van de voordracht van Prof. HOLLEMAN was in hoofdzaak de, door een onzer uitgevoerde, vertaling van eene gedeeltelijk gecorrigeerde Fransche drukproef van zijne voordracht, te Luik gehouden. Daar de drukproef hem niet bereikte, door het verloren gaan bij de verzending per post, konden eenige noodige verbeteringen niet meer door hem worden aangebracht (afgezien van eenige kleine wijzigingen). Zij volgen nu hieronder:

Blz. 6, regels 29-31, staat: „De tweede methode berust op de bepaling van het soortelijk gewicht van het mengsel. De derde methode is eene uitloogingsmethode”, lees: „Dit laat zich o.a. controleeren door de bepaling van het soortelijk gewicht van het mengsel. De tweede methode is eene uitloogingsmethode.”

Blz. 8, regels 30-33, staat: „Zij hebben alle gemeen de kracht gericht op de nieuwe groep en men schrijft deze bijna uitsluitend toe aan een van de twee groepen, die reeds in de benzolkern aanwezig zijn. Men heeft zoo b.v. de regel van WÜLLNER”, lees: „Zij hebben alle gemeen, dat men aan ééne der reeds aanwezige groepen bijna uitsluitend een richtende invloed op den nieuwen substituent toeschrijft en die van de tweede groep verwaarloost. Men heeft zoo b.v. de regel van HÜBER.”

Blz. 9, De onder het hoofd „meta-serie” geplaatste formules moeten onderling verwisseld worden.

Regels 21-28, staat: „Men ziet hieruit, dat in beide seriën de nitrogroep zich altijd op para-ortho plaatst ten opzichte van het halogeen, terwijl zij de meta-plaats inneemt ten opzichte van de carboxylgroep. De richtende invloed van de carboxylgroep moet dus gelijk zijn; de verhouding, waarin de isomeeren zich vormen, moet dus gelijk zijn aan die, waarin de isomeeren ontstaan bij de nitreering van de halogeenbenzolen, indien elke reeds aanwezige substituent onafhankelijk van de andere zijne werking uitoefent” lees: „Men ziet hieruit, dat in beide seriën de nitrogroep zich altijd op para-ortho plaatst ten opzichte van het halogeen, terwijl zij zich ten opzichte van de carboxylgroep in de beide isomeren symmetrisch plaatst. De richtende invloed van de carboxylgroep moet daardoor gelijk zijn; de verhouding, waarin de isomeren zich vormen, zoude dus gelijk moeten zijn aan die, waarin de isomeren ontstaan bij de nitreering van de halogeenbenzolen, indien elke reeds aanwezige substituent onafhankelijk van de andere zijne werking uitoefende.”

Ingekomen verhandeling:

G. DOYER VAN CLEEFF, Een vonnis, na voldoende onderzoek?