

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

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

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

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

Nr. 36. Amsterdam, 5 September 1908. 5^e Jaargang.

INHOUD: Dr. W. H. KEESOM, Over een paar verschijnselen, die als onmiddellijke gevolgen van de moleculaire beweging zijn op te vatten. (Brown'sche beweging. Kritische opalescentie). — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Chem. Jaarboekje 1908--'09. — Correspondentie.

Over een paar verschijnselen, die als onmiddellijke gevolgen van de moleculaire beweging zijn op te vatten.
(Brown'sche beweging. Kritische opalescentie)

DOOR

W. H. KEESOM. ¹⁾

De kinetische theorie, die de opvatting, dat de warmte een vorm van arbeidsvermogen is, nader preciseert, door dit arbeidsvermogen als arbeidsvermogen van beweging der moleculen te beschouwen, en zelfs den aard dezer beweging in bepaalde toestanden aangeeft, heeft vooral sedert CLAUSIUS, MAXWELL, VAN DER WAALS, BOLTZMANN haar aan hunne onderzoekingen over gassen en vloeistoffen hebben ten grondslag gelegd, onschatbare diensten aan de wetenschap bewezen. Nadat er een tijd geweest is, dat BOLTZMANN kon klagen dat de kinetische gastheorie, althans in Duitschland, uit de mode geraakt was ²⁾, heeft zij in de laatste jaren weer opnieuw de algemeene belangstelling getrokken, en wel in hoofdzaak door twee omstandigheden: 1. doordat zij een nieuw veld van toepassing heeft gevonden bij vele electriche verschijnselen, zooals o.a. de electriche ontladingsverschijnselen in

¹⁾ Voordracht met demonstratie, gehouden voor de Wis- en Natuurk. Afd. der Vereeniging tot bevordering van de beoefening der wetenschap onder de Katholieken in Nederland, te 's-Gravenhage, op 23 Mei 1908.

²⁾ Aan den invloed van VAN DER WAALS, LORENTZ, KAMERLINGH ONNES, is het te danken dat in ons land de kinetische gastheorie steeds in eere gehouden is.

gassen, waarbij zich kleine electricch geladen deeltjes, de electronen, bewegen volgens wetten, die door de kinetische theorie, aangevuld met de wetten, die den invloed van electriche en magnetische krachten op dergelijke deeltjes bepalen, kunnen worden aangegeven; in het bijzonder heeft deze ons ook een nieuw inzicht verschafft in de electricheitsgeleiding door metalen; 2. doordat het aan GIBBS in zijne *Elementary Principles in Statistical Mechanics* gelukt is door eene beschouwingswijze, die door BOLTZMANN ¹⁾ reeds eens in meer beperkten zin was toegepast, uit de kinetische theorie algemeene gevolgtrekkingen af te leiden, die ons een helderder inzicht hebben gegeven in de beteekenis van de tweede hoofdwet der mechanische warmtetheorie, en hij daarmee een methode heeft gegeven, die waarschijnlijk nog tot de oplossing van verschillende vraagstukken ook uit andere hoofdstukken der natuurkunde zal kunnen leiden.

Zoolang de onderzoekingen hieromtrent nog niet geheel als afgesloten zijn te beschouwen, is het althans waarschijnlijk te achten, dat de kinetische theorie ons nog tot veel nieuws zal kunnen voeren, en dient zij dus als eene den voortgang der wetenschap bevorderende hypothese gehandhaafd te blijven. ²⁾

Velen zullen echter door het beschouwen van het geheel van verschijnselen, hetwelk zij veroorlooft in onderling verband te overzien, en in het bijzonder van sommige verschijnselen, van welke niet in te zien is, op welke andere wijze zij met andere verschijnselen in verband gebracht zouden kunnen worden, geleid worden tot de gedachte, dat de kinetische theorie als wat DUHEM ³⁾ noemt eene natuurlijke classificatie is op te vatten, dat dus het verband, hetwelk zij tusschen de wetten, volgens welke die verschijnselen verlopen, legt, niet alleen vormt een middel, dat den natuuronderzoeker het overzicht over die wetten gemakkelijk of mogelijk maakt, doch dat aan dat verband tusschen die wetten ook een verband tusschen de verschijnselen zelf beantwoordt. Misschien zijn er zelfs, die het waarschijnlijk achten, dat het beeld, hetwelk de kinetische, theorie ons geeft, in hoofdzaak eene juiste afspiegeling van de werkelijkheid is, in zooverre dat het om bij het dieper doordringen der experimenteele wetenschap met deze steeds in overeenstemming te blijven wel steeds noodig zal

¹⁾ Vorlesungen über Gastheorie II, p. 66 sqq.

²⁾ De bewering van OSTWALD, Vorlesungen über Naturphilosophie, Leipzig 1902, p. 215: „ohne diese Hypothesen wäre wahrscheinlich von den Entdeckern mehr geleistet worden“ is niet bewijsbaar, en zal door velen niet aanvaard worden.

³⁾ P. DUHEM, La théorie physique, son objet et sa structure. Paris 1906.

zijn in de détails wijzigingen aan te brengen, evenals men bij steeds sterkere vergrooting in een microscopisch praeparaat steeds fijnere bijzonderheden leert kennen, misschien zelfs om in belangrijke onderdeelen dier theorie andere wegen in te slaan, doch dat het tot het behoud dier overeenstemming niet noodig, en ten behoeve van een algemeener inzicht in het verband der verschillende verschijnselen niet wenschelijk zal zijn, haar eenmaal door eene geheel andere theorie te vervangen.

Intusschen zullen er, zoolang niet de beweging der afzonderlijke moleculen zichtbaar voor oogen kan gevoerd worden, wel steeds natuuronderzoekers gevonden worden, die, òf meenende dat de natuurwetenschap van niet door het experiment geverifieerde hypothesen geen nut heeft (OSTWALD l.c.), de kinetische theorie niet wenschen te accepteren, òf op historische gronden meenen dat ook de kinetische theorie eenmaal het lot zal deelen van zoovele vroegere natuurkundige theorieën, die, na een tijdperk van bloei, gevolgd door een tijd van onvruchtbaarheid, ten slotte als historisch document in het archief der wetenschap zijn opgeborgen.

Eerst eene directe experimenteele waarneming van de moleculen en hunne beweging zou hieraan voorgoed een einde maken.

Hoewel we nu door de methode van SIEDENTOPF en ZSIGMONDY, om zoogenaamde ultramicroscopische deeltjes afzonderlijk zichtbaar te maken, wel een grooten stap in die richting zijn verder gekomen, is het er toch nog ver van af, dat we de afzonderlijke moleculen in het microscoop zouden kunnen zien en hunne bewegingen gadeslaan.

Kan ik dus aan het zoevengenoemde verlangen van den scepticus, de moleculen in hun beweging direct te doen zien, niet voldoen, wel ben ik in staat U een paar verschijnselen te toonen, die zoo onmiddellijk met de moleculaire beweging schijnen samen te hangen, dat men bijna geneigd zou zijn de extrapolatie, die nog noodig is om van de experimenteel vastgestelde feiten tot de beweging der moleculen te besluiten, als geoorloofd en gevaarloos aan te zien, en aldus van een experimenteel bewijs voor de realiteit der moleculaire beweging te spreken.

* *
*

Reeds in 1827 nam de botanicus BROWN¹⁾ aan het stuifmeel van verschillende planten, daarna aan andere levende of doode organische, ten slotte ook aan allerhande anorganische stoffen, als glaspoeder, enz.,

1) R. BROWN, Phil Mag. (2) 4 (1828) p. 161, (2) 6 (1829) p. 161.

waar, dat als deeltjes van omstreeks 1μ ($\frac{1}{1000}$ millimeter) in water (of andere vloeistoffen) gesuspendeerd worden, deze deeltjes voortdurend levendige trillende bewegingen uitvoeren, die in het microscop goed zichtbaar zijn. Hoewel deze zoogenaamde BROWN'sche beweging van microscopische deeltjes sedert wel door zoo goed als elken microscopist is waargenomen — het is een der eerste preparaten, die aan den aanstaanden bioloog ter waarneming worden aangewezen, opdat deze daarna de eigen beweging van bacteriën van deze, aan alle genoegzaam kleine deeltjes gemeenschappelijke BROWN'sche beweging kunne onderscheiden — en zij herhaalde malen een punt van opzettelijk onderzoek had uitgemaakt, is men pas in de laatste jaren tot een goed inzicht in het wezen dier bewegingen gekomen.

Door onderzoekingen van de laatste paar jaren, zoowel theoretische als experimenteele, is het namelijk in hooge mate waarschijnlijk geworden, dat de trillende bewegingen, die genoemde kleine deeltjes uitvoeren, het gevolg zijn van de tallooze botsingen, die zij van de omringende moleculen ondergaan, eene hypothese, die reeds sedert eenige tientallen van jaren door verschillende natuuronderzoekers werd opgesteld of verdedigd, doch tot voor korten tijd een degelijken quantitatieven grond ontbeerde, en dan ook verre van algemeene instemming vond.

Beschouwt men den aard der BROWN'sche beweging aandachtig, dan ziet men, dat deze door de genoemde verklaring juist wordt aangewezen. Het zijn niet eenvoudige trillingen om een evenwichtsstand, ook geen voortgaande beweging, doch het is een bibberend krioelen of wriemelen van de verschillende deeltjes; zij beschrijven onregelmatige zigzagbewegingen, alsof zij door toevallige botsingen met de moleculen telkens een nieuwen schok verkrijgen; niettegenstaande hunne koortsachtige bewegingen komen zij echter slechts langzaam vooruit ¹⁾. De beweging van elk deeltje zou kunnen worden vergeleken met die van een voetbal, heen en weer gedreven door de schoppen van een groot aantal onzichtbare voetballers ²⁾.

De bovengenoemde opvatting, dat de BROWN'sche beweging een direct gevolg is van de moleculairbeweging, geeft ook onmiddellijk rekenschap van twee omstandigheden, die voor vroegere, andere verklaringswijzen steeds het struikelblok waren n.l. 1. de onveranderlijk-

¹⁾ M. v. SMOLUCHOWSKI. Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 761.

²⁾ M. SEDDIG, Sitz. ber. der Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw. Marburg 1907, No. 8, p. 183.

heid met den tijd: hoelang men de deeltjes ook beschouwt, als zij maar niet van grootte veranderen, in de vloeistof gesuspendeerd blijven, en deze vloeistof onveranderd blijft, steeds heeft men dan de beweging in onverminderde heftigheid zien voortduren; 2. de ongevoeligheid voor uitwendige invloeden: slechts eene verandering van temperatuur heeft op de BROWN'sche beweging invloed, en wel zoodanig, dat verhooging van temperatuur eene verhooging der bewegelijkheid tengevolge heeft; dit stemt goed overeen met de toename der moleculaire beweging bij het hooger worden der temperatuur. Over den invloed van de viscositeit der vloeistof zal ik heenstappen.

Intusschen werd tegen de hypothese, dat de BROWN'sche beweging een direct gevolg is van de botsingen, die de gesuspendeerde deeltjes van de omringende moleculen ondergaan, de volgende moeilijkheid aangevoerd: het deeltje ontvangt botsingen van alle kanten, geen enkele richting heeft op eenig oogenblik de voorkeur; het aantal botsingen, dat het deeltje in een waarneembaren tijd ondergaat, is overweldigend groot, dan zal het aantal stooten, hetwelk het deeltje in zoo'n tijd in eene bepaalde richting ontvangt, gelijk zijn aan het aantal stooten in de juist tegengestelde richting, met het resultaat dat wel aan te nemen is, dat het deeltje eenige beweging krijgt, doordat op zeker oogenblik de laatste botsing of toevallig eenige der laatste botsingen in zekere richting waren, doch dat onmiddellijk daarna weer eenige moleculen van den anderen kant het deeltje terugwerpen, zoodat ten slotte de beweging van een deeltje op zeker oogenblik slechts het gevolg is van een klein aantal juist voorafgaande botsingen, en dus, gezien de uiterst kleine snelheid, die zoo'n deeltje wegens zijn betrekkelijk groote massa door de botsing van één molecuul krijgt, zoo gering zal blijven, dat zij niet waarneembaar is.

Eerst toen de berekeningen van EINSTEIN en SMOLUCHOWSKI ¹⁾ tot de eenigermate verrassende uitkomst geleid hadden, dat de bewegingen, die een gesuspendeerd deeltje van voldoende kleinheid op die wijze verkrijgt, waarneembare grootte moeten hebben, kon van een redelijk inzicht in het wezen der BROWN'sche beweging gesproken worden.

Wanneer men namelijk voor een aantal gesuspendeerde deeltjes nagaat, hoeveel stooten zij in een bepaalden tijd van moleculen van links ontvangen en hoeveel van rechts, en men daarvan eene stati-

¹⁾ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. (4) 17 (1905), p. 549; M. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 756; de afleiding werd vereenvoudigd door P. LANGEVIN, C. R. 146 (1908), p. 530, A. EINSTEIN, Z. S. für Elektrochemie 14 (1908), p. 235.

stiek opmaakt, dan zal men zien dat, indien althans de botsingen van links en rechts gelijke kans hebben, de verhoudingen van de aantallen stooten van links en van rechts, die elk deeltje heeft ontvangen, voor die verschillende deeltjes om de eenheid schommelen, daarvan kleine afwijkingen vertoonen. Deze afwijkingen zullen gemiddeld des te kleiner worden, naarmate de tijd, over welken men de botsingen nagaat, dus het aantal botsingen, grooter wordt. Naarmate dit aantal grooter wordt naderen dus de aantallen botsingen van links en van rechts meer en meer tot *betrekkelijke gelijkheid*.

Beschouwt men echter niet de verhouding der aantallen botsingen van links en van rechts, maar die aantallen zelf, dan zal men zien dat, naarmate het totale aantal botsingen grooter wordt, de aantallen botsingen van links en van rechts gemiddeld grootere *absolute verschillen* te zien geven ¹⁾. De waarschijnlijkheidsrekening leert, dat het gemiddelde dezer verschillen evenredig met den tweedemachtswortel uit het totale aantal botsingen toeneemt, dus ook evenredig met den tweedemachtswortel uit den tijd, gedurende welken men de botsingen nagaat.

Daar nu de verplaatsing, die een gesuspendeerd deeltje gedurende zekeren tijd in een bepaalde richting tengevolge van de botsingen ondergaat, afhangt van het overschot van het aantal botsingen van links boven dat van rechts, of omgekeerd, ziet men dat de gemiddelde verplaatsing der deeltjes evenredig zal zijn met den wortel uit den tijd, en dat dus de verplaatsing na eenigen tijd belangrijk grooter kan zijn dan wat het gevolg zou kunnen zijn van slechts enkele botsingen.

Blijkt uit het gezegde, dat de genoemde opvatting omtrent het wezen der BROWN'sche bewegingen kwalitatief de waargenomen verschijnselen kan verklaren, ook kwantitatief is zij daarmee in overeenstemming

Het was THE SVEDBERG ²⁾, die het eerst uit zijne metingen betreffende de BROWN'sche beweging in colloïdale oplossingen van metalen in organische vloeistoffen, zoogenaamde organosols, kwantitatieve experimenteele gegevens afleidde, welke geschikt moeten zijn om de theorie te kunnen toetsen. Daartoe zal echter de theorie nog wat

¹⁾ Daar men ten einde het gemiddelde verschil der verhouding van de eenheid te verkrijgen, de absolute verschillen moet deelen door eene grootheid, die evenredig met het totale aantal botsingen toeneemt, is deze uitkomst met de afname van de verschillen in de verhouding in overeenstemming.

²⁾ THE SVEDBERG, Z. S. für Elektrochemie 12 (1906), p. 853, 909.

nader moeten worden uitgewerkt ¹⁾. Intusschen was uit de grootte der door hem waargenomen verplaatsingen wel reeds het vermoeden af te leiden, dat, althans wat de orde van grootte betreft, tusschen theorie en experiment overeenstemming zal bestaan.

Eene meer directe toetsing lieten de proeven van SEDDIG ²⁾ toe. Deze nam bij eene ultramicroscopische opstelling twee photographische opnamen op dezelfde plaat van eene suspensie van cinnaber, 0.1 secunde achter elkaar, en kon toen op de photographische plaat de afstanden, die de verschillende deeltjes hadden afgelegd, uitmeten. Het gemiddelde van dezen afstand stemde verrassend goed overeen met hetgeen volgens EINSTEIN hiervoor berekend wordt. Voor de kleine afwijking van 4 à 6% kon eene oorzaak aangewezen worden ³⁾.

Het is deze quantitative overeenstemming ⁴⁾, die een hoogst belangrijke steun is voor de opvatting dat de BROWN'sche beweging een direct gevolg is van de moleculaire beweging.

Eene opmerking moet ik nog maken, voordat ik U die BROWN'sche beweging doe zien. Men zal onmiddellijk uit een der belangrijkste stellingen van de kinetische gastheorie verwachten, dat de gemiddelde hoeveelheid arbeidsvermogen van beweging, hetwelk een deeltje onder den invloed van de botsingen van de omringende moleculen

1) THE SVEDBERG liet de colloïdale oplossing met eene kleine bekende snelheid onder het ultramicroscop voorbijstroomen. De verlichte colloïdale deeltjes beschreven dan golvende lichtlijnen, van welke hij amplitude en golflengte mat. Het dubbele van de amplitude geeft de gemiddelde projectie loodrecht op de stroomingsrichting van den weg, dien de deeltjes bij hunne zigzagbeweging in eene ongeveer rechte lijn doorloopen, eene grootheid, die in betekenis te vergelijken is met de gemiddelde vrije weglengte in eene bepaalde richting van de moleculen van een gas. De golflengte leert met behulp van de bekende stroomingssnelheid den tijd kennen, waarin gemiddeld die rechte stukken worden afgelegd. Vergelijking met de verplaatsing, die de deeltjes volgens de theorie van EINSTEIN in dezen tijd zouden ondergaan, leerde dat het experiment eene eenige malen grootere verplaatsing aanwees, dan de theorie zou voorspellen. Het komt me echter voor, dat de theorie nog niet voldoende is uitgewerkt, om de „gemiddelde vrije weglengte” der gesuspendeerde deeltjes te doen kennen, en dus de door THE SVEDBERG experimenteel bepaalde grootheid zonder verder onderzoek niet op de wijze, als door hem gedaan, met de theorie mag vergeleken worden.

2) M. SEDDIG, l.c., p. 182—188.

3) Metingen van F. EHRENFHART, Wien. Anz. 44 (1907), p. 72, 331, betreffende de verplaatsingen van kleine in lucht zwevende deeltjes (kleine zilverdeeltjes, sigarenrook) komen deze overeenstemming bevestigen.

4) Intusschen geven proeven van VICTOR HENRI, C. R. 146 (18 Mei 1908), p. 1024, die de BROWN'sche bewegingen in eene suspensie van het melksap van de caoutchouc in gedestilleerd water met behulp van eene cinematographische inrichting microphotographisch vastgelegde, verplaatsingen, die ongeveer vier maal zoo groot zijn als de theorie van EINSTEIN aangeeft. Een nader onderzoek omtrent de oorzaak dezer afwijking, evenals omtrent de betekenis der uitkomsten van THE SVEDBERG, die eveneens uit zijne proeven een dergelijk besluit trok (vergel. echter noot 1), zal hierover verder licht moeten geven. [Noot toegevoegd bij de correctie].

verkrijgt, gelijk is aan de hoeveelheid arbeidsvermogen van beweging van één zoo'n molecuul ¹⁾, dus bij gegeven temperatuur in een gegeven vloeistof voor deeltjes van verschillende massa even groot zal zijn. Daar de hoeveelheid arbeidsvermogen van beweging van het deeltje gemeten wordt door het halve product van massa en snelheidsquadraat, is dus te verwachten dat de gemiddelde snelheid der gesuspendeerde deeltjes des te grooter zal zijn, naarmate de massa, dus de afmetingen, van de deeltjes kleiner zijn. Is de BROWN'sche beweging in het gewone microscoop, waar onder de gunstigste omstandigheden deeltjes van misschien $\frac{1}{4} \mu$ kunnen worden onderscheiden, goed waar te nemen, bepaald schitterend wordt het verschijnsel, wanneer men de bewegingen der zooveel kleinere deeltjes in het ultramicroscoop van SIEDENTOPF en ZSYGMONDY, waarmede men deeltjes met eene middellijn van $\frac{1}{20}$ tot $\frac{1}{200} \mu$ kan waarnemen, gadeslaat. Het is te danken aan de vriendelijke welwillendheid van Prof. Dr. M. DE HAAS uit Delft, die mij voor deze gelegenheid wel zijne ultramicroscopische inrichting wilde afstaan, dat ik in staat ben U dit te demonstreeren.

(Demonstratie van de BROWN'sche beweging in eene colloïdale zilveroplossing onder het ultramicroscoop).

* *

Wanneer men op een plein komende, waar een groot aantal personen aanwezig zijn, ziet dat deze netjes op regelmatige afstanden geplaatst zijn, zoodat overal op een even groot oppervlak een even groot aantal personen voorkomt, dan zal men onmiddellijk naar de oorzaak van deze regelmatige rangschikking zoeken, en die b.v. vinden in het gehoorzamen van den troep aan het commando van een of ander bevelvoerenden overste. Is eene dergelijke oorzaak voor regelmatige rangschikking niet aanwezig, dan zal men verwachten dat de personen hier eens dichter bijeen, daar eens verder van elkaar, hier een groepje van enkele personen, daar weer eene grootere groep zich bijeen bevinden, Hetzelfde zal men verwachten in een gas, waar de moleculen zich vrij, onafhankelijk van elkaar, bewegen. Kon

1) PERRIN, C. R. 146 (11 Mei 1908), p. 967, meet de hoeveelheid der gesuspendeerde deeltjes van eene gecentrifugeerde suspensie van guttegom (microscopisch praeparaat ter dikte van 0.12 m.m.) op verschillende hoogten en vindt eene distributie volgens de bekende (isothermisch-) hypsometrische wet. Uit de hoogte, over welke het aantal deeltjes per volume-eenheid met de helft vermindert ($\frac{1}{10}$ m.m.), leidt hij af, dat de gesuspendeerde deeltjes de hiergenoemde stelling over de equipartitie van energie volgen. Zijne proeven zijn echter niet beslissend over de vraag of de aldus waarschijnlijk gemaakte moleculaire beweging van een gesuspendeerd deeltje identiek is met de microscopisch waargenomen BROWN'sche beweging.

men de afzonderlijke moleculen gadeslaan, dan zou men op zeker oogenblik op de eene plaats de moleculen dichter bijeen, op een andere plaats ze wat verder van elkaar zien.

Omnis comparatio claudicat. Wordt het vormen van groepen door de personen op het plein bevorderd door de menschelijke sympathieën en antipathieën tusschen bepaalde personen, in een gas is eene oorzaak aan te wijzen, die de moleculen welke zich op zeker oogenblik wat dichter bijeen bevinden, weer uit elkander drijft. Zonder ons hier nader in de kinetische beteekenis hiervan te verdiepen kunnen we wel zeggen, dat op die plaatsen, waar de moleculen dichter bijeen zijn, de druk hooger zal zijn dan op de plaatsen, waar de moleculen verder van elkaar af zijn. Deze drukverschillen zullen eene verplaatsing van de moleculen van de plaatsen, waar zij dichter opeengehoopt zijn, naar de plaatsen, waar zij verder van elkaar verwijderd zijn, ten gevolge hebben. Deze drukverschillen zullen dus het vormen van groepen tegenwerken.

Uit deze beschouwing volgt onmiddellijk dat het vormen van groepen des te minder belemmerd zal worden, naarmate de druk van het gas bij vergrooting van de dichtheid minder verhoogd wordt.

Beschouwen we nu het isothermendiagram van een stof in den fluiden toestand (waaronder gas- en vloeistofoestand zijn begrepen), dan zien we, dat in de nabijheid van den kritischen toestand de druk bij vergrooting van de dichtheid slechts uiterst weinig oploopt. Er is dus te verwachten, dat in dit gebied het vormen van groepen door de moleculen het sterkst zal optreden. Het zijn de aantrekkingen tusschen de moleculen, vergelijkbaar met de onderlinge sympathieën van de personen op het plein, waarvan ik sprak, die hier beginnen mede te spreken. Wanneer wij nu de vraag stellen: kunnen wij van deze, door de moleculaire beweging veroorzaakte dichtheidsverschillen iets te zien krijgen, dan kan het antwoord met vrij hoogen graad van waarschijnlijkheid bevestigend luiden.

Het eerst door AVENARIUS ¹⁾ in 1874, en daarna door vele andere waarnemers, werd geconstateerd, dat wanneer men eene kleurlooze stof brengt in de nabijheid van den kritischen toestand, zich door de stof een nevel verspreidt, die bij opvallend licht blauw, bij doorvallend licht geel of bruin gekleurd is. Men noemt de stof dan opaliseerend.

Wanneer wij nu weer aan de zooeven besproken molecuulgroepen

¹⁾ M. AVENARIUS, Pogg. Ann. 15 (1874), p. 306.

denken, dan zien we spoedig in, dat deze een dergelijk verschijnsel kunnen veroorzaken. Overal, waar een lichtstraal op zijn weg zoo'n molecuulgroep ontmoet, dus van een plaats van mindere dichtheid naar een plaats van grotere dichtheid overgaat, en ook waar het omgekeerde plaats grijpt, zal een gedeelte van het licht worden teruggekaatst, en wel indien de scheidingsvlakken niet precies loodrecht op den lichtstraal staan, ook zijdelings worden geworpen. Zijn de molecuulgroepen kleiner dan de golflengte van het licht, dan mag men van regelmatige terugkaatsing niet meer spreken, een gedeelte van het licht wordt dan zijdelings afgebogen of verstrooid. Men kan dit waarnemen als men volgens TYNDALL een intensieven lichtbundel door middel van een lens concentreert in eene vloeistof, waarin b.v. kleine vaste deeltjes van eene zelf niet gekleurde stof zweven. Zijn die deeltjes klein genoeg, dan is het verstrooide licht blauw, het door de vloeistof doorgelaten licht, als de vloeistoflaag dik genoeg is, geel of rood. Hetzelfde verschijnsel kan men waarnemen b.v. bij colloïdale metaaloplossingen, waarbij dan echter het verstrooide licht dikwijls anders gekleurd is, wat met de eigen kleur der metalen samenhangt ¹⁾. Het is dit zijdelings verstrooide licht, hetwelk ons in het ultramicroscop tot zichtbaarmaking van de afzonderlijke kleine deeltjes gediend heeft.

Vóórdat men echter overtuigd zal zijn, dat het opaliseeren van de stof in de nabijheid van het kritisch punt een gevolg is van het vormen van molecuulgroepen, op de wijze als ik beschreef, dus eenvoudig als gevolg van de moleculaire beweging, zal men meer verlangen, en wel zoo mogelijk eene quantitative overeenstemming tusschen de theorie en het experiment.

Het zij mij vergund hier een kort verslag te doen van eene onderzoeking, door Prof. KAMERLINGH ONNES en mij in het laatste jaar uitgevoerd ²⁾. Door nauwkeurige bestudeering van het thermodynamisch gedrag van eene stof in de nabijheid van het kritisch punt was ons ³⁾ gebleken dat de toestandsvergelijking van eene enkelvoudige stof in de nabijheid van den kritischen toestand eene storing

¹⁾ Zie G. MIE, *Ann. de Phys.* (4) 25 (1908), p. 377.

²⁾ H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM. Over de toestandsvergelijking van eene stof in de nabijheid van het kritisch punt vloeistof-gas. I. De storingsfunctie in de nabijheid van den kritischen toestand. II. Spectrophotometrisch onderzoek van de opalescentie van eene stof in de nabijheid van den kritischen toestand. *Versl. Kon. Akad. van Wet. Amsterdam*, Febr. 1908, p. 659-678.

³⁾ H. KAMERLINGH ONNES, *Arch. Néerl.* (2) 6 (1901), p. 874. W. H. KEESOM, *Versl. Kon. Akad. van Wet. Amsterdam*, 1901, p. 337, zie ook *Versl. enz. December 1908*, p. 545, *Dissertatie Amsterdam 1904*, p. 70.

ondergaat, eene afwijking van wat men uit de gegevens omtrent de toestanden, die niet zoo dicht bij het kritisch punt liggen, volgens de theorie der homogene enkelvoudige stoffen zou verwachten. Als eene mogelijke oorzaak voor deze storing hadden wij reeds in 1903 gewezen op de verdichtingen, die door den nevel als in de stof in de nabijheid van het kritisch punt aanwezig, aangetoond worden. Om deze onderstelling nader te toetsen, werd besloten een onderzoek naar het gedrag van dien nevel in te stellen, en wel door het door den nevel bij verschillende temperaturen zijdelings uitgezonden licht spectrophotometrisch te onderzoeken. Dit onderzoek werd er op ingericht, om 1°. bij verschillende temperaturen de verhouding te bepalen, waarin licht van twee verschillende golflengten (overeenkomende met de lijnen F en D in het zonnéspectrum) verstrooid wordt; dit zou in verband met de theorie van RAYLEIGH omtrent de verstrooiing van het licht door kleine deeltjes een oordeel geven over de grootte van de lichtverstrooiende deeltjes of over den afstand, die bij eene meer algemeene opvatting daarvoor in de plaats treedt, en de gemiddelde korreligheid van de structuur bepaalt; 2°. de verhouding te bepalen van de hoeveelheid licht van dezelfde golflengte, die bij verschillende temperaturen wordt verstrooid; dit zou een oordeel geven over de hoeveelheid stof, die bij verschillende temperaturen in de lichtverstrooiende deeltjes wordt opgehoopt of van de middelbare verschillen in dichtheid, die in het gas optreden. In de derde plaats zou het ook van belang zijn bij een bepaalde temperatuur de absolute intensiteit van het verstrooide licht, d.w.z. hare verhouding tot die van het invallende licht, te meten ¹⁾.

Ik zal de uitkomsten die wij konden verkrijgen in het kort memoreeren.

Over de grootte der lichtverstrooiende deeltjes konden wij, toen ons onderzoek wegens dringende andere werkzaamheden moest worden afgesloten, nog geen in bepaalde getallen uit te drukken gegevens verkrijgen. Enkele bijzonderheden in de opstelling, die tot nog aan te brengen correcties in de uitkomsten aanleiding zullen geven, moesten nog worden onderzocht. Bovendien zou de theorie in dit opzicht nog nader moeten worden uitgewerkt. Wel konden we constateeren, dat de grootte der deeltjes dicht bij het kritisch punt in optischen zin niet meer als klein ten opzichte van de golflengte van het licht is te beschouwen.

Voor de hoeveelheid licht, die wordt verstrooid, als functie van de

¹⁾ Voor de beschrijving van de proeven zij hier verwezen naar de p. 682, noot 2 aangehaalde verhandeling.

temperatuur, konden wij de betrekking opstellen, dat zij, bij bepaalde dichtheid van de stof, in hoofdzaak omgekeerd evenredig is met het verschil tusschen de waarnemingstemperatuur en de kritische temperatuur ¹⁾. Deze betrekking komt niet overeen met de hypothese, dat in de stof in bepaald aantal aanwezig zouden zijn bepaalde deeltjes (stofdeeltjes volgens KONOWALOW, of electronen), waarom de stof zich in de nabijheid van het kritisch punt zou verdichten.

Terwijl wij bezig waren de uitkomsten van onze proefnemingen te bewerken, verscheen (in Febr. van dit jaar) een artikel van SMOLUCHOWSKI ²⁾, waarin deze geleerde de hypothese opstelde, waarvan ik hier bij mijne beschouwingen ben uitgegaan, en volgens welke de nevel in de nabijheid van het kritisch punt het gevolg zou zijn van het vormen van groepen door de zich bewegende moleculen. Hij ontwikkelde verder uit de wetten der kinetische gastheorie de betrekkingen, waaraan het vormen van die groepen door de moleculen zou moeten gehoorzamen. De door ons gevonden betrekking omtrent de hoeveelheid verstrooid licht als functie van de temperatuur bleek nu met deze betrekkingen in overeenstemming te zijn ³⁾.

We konden verder nog eene voorloopige meting doen ter bepaling van de absolute intensiteit van het verstrooide licht bij eene bepaalde temperatuur (door mij straks op de derde plaats genoemd), d. w. z., welk gedeelte dit bedraagt van het invallende licht. We vergeleken daartoe het door den nevel verstrooide met het door een zilverspiegel teruggekaatste licht ⁴⁾. Hoewel deze proef als eene zeer voorloopige

¹⁾ Bij onze metingen was de stof steeds boven de kritische temperatuur.

²⁾ M. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908) p. 205.

³⁾ We zagen reeds (p. 681), dat de dichtheidsverschillen grooter zullen zijn, naarmate de verandering in druk bij zekere verandering in dichtheid kleiner is, of naarmate de verandering in dichtheid bij bepaalde verandering in druk, dus de samendrukbaarheid, grooter is. De theorie leert, dat het middelbare dichtheidsverschil, hetwelk we verkrijgen, als we de stof in een zeker aantal gelijke volume-elementen verdeelen, en eene statistiek opmaken van de dichtheden in deze volume-elementen, (verg. p. 678), evenredig is met den tweedemachtswortel uit de samendrukbaarheid. Daar nu uit de theorie van RAYLEIGH over de verstrooiing door deeltjes, die klein zijn ten opzichte van de golflengte, kan worden besloten, dat de intensiteit van het verstrooide licht evenredig is aan het kwadraat van genoemd dichtheidsverschil (verondersteld dat de molecuulgroepen nog genoegzaam klein zijn, dus niet te dicht bij het kritisch punt), en daar voor constante dichtheid (gelijk of nagenoeg gelijk aan de kritische) de samendrukbaarheid omgekeerd evenredig is aan het verschil in temperatuur van de stof met de kritische temperatuur (dit verschil weer niet te groot ondersteld), zoo zal volgens de theorie althans over zeker temperatuursgebied de intensiteit van het verstrooide licht omgekeerd evenredig moeten zijn aan genoemd temperatuursverschil.

⁴⁾ Wij vonden dat 1 cM³ aethyleen bij ongeveer de kritische dichtheid en bij eene temperatuur 0^o.75 boven de kritische $\frac{6}{1000}$ van het invallende, niet gepolariseerde, licht van de golflengte, overeenkomende met de FRAUNHOFER'sche streep D in het zonnenspectrum, verstrooit.

moet beschouwd worden, konden we toch constateeren, dat althans wat de orde van grootte betreft de intensiteit van het verstrooide licht overeenstemt met wat we uit de theorie van SMOLUCHOWSKI daaromtrent konden afleiden.

Als conclusie is hieruit te trekken, dat ook deze quantitative overeenstemming er zeer sterk voor spreekt, dat we hier voor ons hebben een tweede verschijnsel, hetwelk als een onmiddellijk gevolg van de moleculaire beweging is op te vatten.

(Demonstratie van een buisje met aethyleen in de nabijheid van het kritisch punt.

Idem van een mengsel van amyleen en aniline in de nabijheid van het kritisch scheidingspunt).

Boekaankondigingen.

Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien von HANNS VON JÜPTNER. III. Band. Die chemische Technologie der strahlenden und der elektrischen Energie mit 203 Abbildungen, 393 Seiten. Verlag von FRANZ DEUTSCHE, Leipzig und Wien 1908.

Dit deel is het laatste van het reeds vroeger (zie dit Weekblad 3^e jaarg. 804) aangekondigde werk. In het ooglopend is, dat een zoo ongewoon groote ruimte aan tabellen en figuren wordt afgestaan, zoodat de eigenlijke text vrij beknopt wordt. Zonder twijfel zal ieder chemicus, ook speciaal de docent, veel materiaal in dit boek vinden, dat zich tot inschakeling in het chemisch onderwijs leent. Toch moet ons de opmerking van het hart, dat men voorzichtig zal moeten zijn. De auteur, die vermoedelijk autodidakt is op fysisch-chemisch gebied, laat de beginselen der nieuwere chemie zooveel mogelijk op den voorgrond treden, en waar zijn mededeelingen juist zijn, kan dit slechts worden toegejuicht. Trouwens juist daardoor onderscheidt zich het geheele werk van andere van dezelfde strekking. Maar waar hij op blz. 321 zegt:

$$\frac{\mu_v}{\mu_{\infty}} = \alpha,$$

und das ist das OSTWALD'sche Gesetz: „Der Dissoziationsgrad einer Lösung ist gleich dem Verhältnisse zwischen ihrer molekularen Leitfähigkeit und jener für so grosse Verdünnung, dass vollständige Dissoziation des gelösten Elektrolyten eintritt“, slaat hij de plank toch mis. Tengevolge daarvan komt de lezer dan ook niet te weten, hoe OSTWALD'S wet wèl luidt.

Het geheele hoofdstuk, waarin de chemische technologie der elektrische energie wordt behandeld, is te beknopt, dan dat het den lezer een duidelijk inzicht in de materie zou kunnen geven. Wellicht vindt schrijver, die volgens het voorbericht toch ook zelf zijn geheele werk slechts als een

eerste proeve in de nieuw ingeslagen richting beschouwt, aanleiding later een en ander te herzien. E. C.

* * *

Elektroanalytische Schnellmethoden von A. FISCHER. IV/V Band von „die Chemische Analyse“, herausgegeben von A. MARGOSCHES. 304 Seiten und 41 Abbildungen, 136 Tabellen. Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart, 1908.

Nadat CRUIKSHANK ruim honderd jaar geleden voor 't eerst op de mogelijkheid der toepassing van den elektrischen stroom in de *qualitatieve* analyse had gewezen, bleef dit gebied geheel braak liggen, totdat GIBBS in 1864 de eerste toepassing op *quantitatief* gebied maakte. Hoewel hier talrijke onderzoekingen volgden en enkele methoden in de praktijk werden gebruikt, is het resultaat toch niet schitterend te noemen. Dit is zeker wel toe te schrijven aan het feit, dat de empirie te veel op den voorgrond trad en men slechts een onvoldoend inzicht had gekregen in de factoren, die een rol spelen bij het verkrijgen van galvanische metaalafzettingen, die voor scherpe *quantitatieve* bepalingen worden vereischt. Wij moeten dan ook met vreugde het feit begroeten, dat in de laatste jaren het streven op den voorgrond is getreden, aan de hand der *physische* chemie tot een algeheele herziening dier methoden te geraken. De voordeelen, die de elektrolytische *quantitatieve* analyse boven andere methoden bezit, zijn zóó groot, dat het zeker alleszins der moeite waard is tijd en moeite aan een dergelijke revisie te besteden.

Sedert 1903 is de elektroanalyse in een geheel nieuw stadium gekomen; toen bleek, dat dergelijke analyses belangrijk kunnen worden bekort, wanneer de elektrolyt tijdens het doorgaan van den stroom in voortdurende beweging wordt gehouden:

Het volgende tabelletje maakt dit duidelijk:

Duur der afscheiding van een bepaalde hoeveelheid metaal
(in Minuten).

Metaal	zonder roering	met roering
Nikkel	60	10
Zink	120	15
Koper	80	8
Kadmium	180	10
Lood	60	15
Zilver	180	15
Kwik	105	15
Tin	360	20

Het werk van FISCHER behandelt uitvoerig de studies, die deze methoden grondslag hebben gediend, en de beschrijving der apparaten, welker gebruik voor ieder geval het best tot het doel leidt. Een geschiedkundig en theoretisch gedeelte gaat vooraf. Of in die gevallen, waar slechts uiterst geringe hoeveelheden metaal worden afgescheiden (minder dan 100 mgr.), inderdaad een zoo groote nauwkeurigheid kan worden bereikt, als schrijver

het doet voorkomen, meent ref. te mogen betwijfelen. Zonder twijfel hebben wij hier met een hoogst belangrijke methode te maken, die voor de praktijk, waar het „time is money” op den voorgrond treedt, van groot gewicht is. Maar ook in 't wetenschapslaboratorium, waar eischen van nauwkeurigheid den doorslag geven, zullen de beschreven manipulaties in talrijke gevallen gewichtige diensten kunnen bewijzen.

E. C.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Leden:

- J. P. WUITE, chem. docts., Amsterdam, 2^e J. v. d. Heydenstraat 25,
voorgesteld door: Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN en
Prof. Dr. A. SMITS, beiden te Amsterdam.
D. JANSSEN, chem. cand., Utrecht, Hamburgerstraat,
voorgesteld door: Dr. Th. STRENGERS, Utrecht en Dr. W. P. JORISSEN, Leiden.

Aangenomen als Leden:

- J. TH. FLOHIL, Landbouw-Scheikundige, te Rijsoord bij Rotterdam.
Dr. H. B. HOLSBOER, Leeraar Handelsschool, Bergweg 324, Rotterdam.

Adresveranderingen:

- Dr. A. LAM, Rotterdam, *Woonhuis*: 's-Gravendijkwal 6 (Telefoon 1713);
Laboratorium: („Gemeente-laboratorium, Keuringsdienst van Voedings-
middelen”), West Zeedijk 592 (Telefoon 7733).
D. H. COCHERET JR., chem. docts., L. H.B.S., Arnhem, Sweerts de Landas-
straat 49.
E. MENTHEN, pharm. docts., Utrecht, Schroeder van der Kolkstraat 4.
S. C. J. OLIVIER, scheik. ing., Ass. R. Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouw-
school, Wageningen, Hoogstraat 236.
Dr. J. REIDING, 's-Gravendijkwal 159, Rotterdam.

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,
Amsterdam, Da Costakade 104.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Voor het tijdvak van 1 September 1908 tot en met 31 Augustus 1909 zijn benoemd tot assistent aan de Technische Hoogeschool te Delft: voor de analytische scheikunde de Heer J. RUEB, civiel-ingenieur en mijn-ingenieur, te Delft, en voor de mijnkunde de Heer G. E. J. WIESSING, mijn-ingenieur, te Delft.

* *

Dr. H. B. HOLSBOER te Rotterdam is benoemd tot leeraar in de scheikunde aan de H. B. S. met 5-j. cursus te Arnhem.

* *

Het Stbl. No. 284 bevat een Kon. Besluit van den 11^{den} dezer, houdende bepalingen omtrent vrijstelling van het invoerrecht voor chemicaliën, verfstoffen en andere zelfstandigheden van dien aard, benodigd als hulpmiddel bij de werkzaamheden in fabrieken of trafieken.

Wanneer eenige, in het Kon. Besluit omschreven, bepalingen in acht worden genomen, wordt vrijgesteld van invoerrecht:

1. Aether sulfuricus, benodigd bij: *a.* de vervaardiging van gas-gloeilichtkousjes; *b.* de bereiding van photographiepapier; *c.* het luchtledig maken van voorwerpen; *d.* de vervaardiging van cocaïne; *e.* de vervaardiging van rookzwak buskruit; *f.* de vervaardiging van glansgoud; *g.* het

- chemisch wasschen van kleedingstukken en gebreide en geweven stoffen;
2. Amylacetaat, benooidigd bij de bereiding van vernissen;
 3. Azijnaether, benooidigd bij: *a.* de vervaardiging van rookzwak buskruit; *b.* het chemisch wasschen van kleedingstukken en gebreide en geweven stoffen;
 4. Butylchloride, benooidigd bij de bereiding van kunstmatige muskus;
 5. Butylxylol, benooidigd bij de bereiding van kunstmatige muskus;
 6. Collodion, benooidigd bij: *a.* de bereiding van photographiepapier; *b.* de vervaardiging van baleinen; *c.* de vervaardiging van gasgloeilichtkousjes;
 7. Massé, mits in geen grooter stukken dan tot een gewicht van 50 grammen, benooidigd bij het sterken van garens;
 8. Paraffine-olie, benooidigd bij de vervaardiging van chinine;
 9. Zaponlak.


Ontvangen boeken, brochures, enz.

Verslag van de werkzaamheden van den Keuringsdienst van eet- en drinkwaren te Leiden over het jaar 1907 door den Directeur-Scheikundige, Dr. J. J. VAN ECK.

- A. J. J. VANDEVELDE, Ueber Milchzucker zerstörende Enzyme in der Milch, Sonderabdruck aus Biochem. Zeitschr. Bd. XI, Hefte 1, 2, 3 (1908).
- H. C. PRINSEN GEERLIGS, The use of the Abbe refractometer for the determination of dry substance in cane juice and all sugar-house products of the Java sugar industry; reprinted from the „International Sugar Journal” 1908.
- H. C. PRINSEN GEERLIGS, An explanation of the occasional abnormally high quotient of purity of cane juice; reprinted from the „International Sugar Journal” 1908.

Volledige lijst van door H. C. PRINSEN GEERLIGS van Augustus 1892 tot April 1908 gepubliceerde werken (218 nummers), J. D. DE BOER, Tegal-Cheribon, 1908.


Chemisch Jaarboekje 1908—'09.

 Het boekje is afgedrukt; de verschijning vindt eerstdaags plaats. Eenige adresveranderingen, in den laatsten tijd ingekomen, konden niet meer worden opgenomen. Zij zullen echter in dit Weekblad worden vermeld.

De Redactie.

De redactie van het Chem. Jaarb. vraagt de adressen van:
 M. SNEL, T., Dr. H. GERLINGS, A. BEER, cand. scheik. ing., A. BOXMAN DIEMONT, T., J. S. GALLAY, T., J. A. HOEFFELMAN, T., I. F. DRUGHORN, chem. cand., J. T. BORNWATER, chem. cand., Mej. J. M. A. HOEFLAKE, chem. cand., J. W. TERWEN, chem. cand., P. CALAND, chem. cand., J. SMIT, chem. cand., H. L. DE LEEUW, chem. cand., A. L. DIJKSTRA, scheik. ing.

Correspondentie.

 De redactie zal het zeer op prijs stellen, indien de lezers van dit haar willen helpen de rubriek *Industriele Mededeelingen, Personalía, Vacatures*, enz., zoo volledig mogelijk te maken.

Met de toezending van mededeelingen op het gebied van dit Weekblad, boeken ter recensie, brochures en separatafdrukken ter aankondiging, uitknipsels met vermelding van de bron, enz. verplicht men de redactie zeer.
