

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. 31. Amsterdam, 31 Juli 1909. 6^e Jaargang.

INHOUD: Dr. H. W. WOUDESTRA, De werking van electrolyten op kolloïd-oplossingen. — Boekaankondiging. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

De werking van electrolyten op kolloïdeoplossingen

DOOR

H. W. WOUDESTRA.

Het doel dezer studie is, het experimenteel materiaal, dat omtrent de werking van electrolyten op kolloïdeoplossingen is bijeengebracht, naast elkaar te stellen, de methoden, volgens welke het is verkregen, te bespreken, en na te gaan, hoe in de verschillende voorstellingen, die omtrent de coagulatie heerschen, de gevonden feiten tot hun recht komen.

De eerste waarneming omtrent de werking van kristalloïden op kolloïdeoplossingen dateert waarschijnlijk van 1850, in welk jaar SOBRERO en SELMI ¹⁾ door zwavelwaterstof en zwaveldioxyde in water te leiden eene „oplosbare zwavelmodificatie” verkregen. Bovendien ontstonden pentathionzuur, tetrathionzuur, onderzwaveligzuur en zwavelzuur.

Toevoeging van kalium- of natriumcarbonaat deed een neerslag ontstaan; dit bestond hoofdzakelijk uit zwavel, bovendien bevatte het nog bovenvermelde zuren.

Systematisch is de werking van verschillende kristalloïden, en wel in het bijzonder van electrolyten, op zwavelsol, onderzocht door STINGL

¹⁾ SOBRERO et SELMI, Ann. d. chim. et d. phys. 1850, 210—215.

en MORAWSKY ¹⁾, die tusschen de verschillende electrolyten een groot onderscheid in werkzaamheid waarnamen. Later is de bedoelde werking bestudeerd door HANS SCHULZE ²⁾, die met arseentrisulfide-sol en antimoontrisulfide-sol experimenteerde; door SPRING en DE BOECK ³⁾ voor kopersulfide- en mangaanoxyde-sol, door PROST ⁴⁾ voor den zwavel-cadmium-sol.

PICTON en LINDER ⁵⁾ herhaalden SCHULZE's proeven met arseen-sulfide-sol.

HARDY ⁶⁾ onderzocht de sols van kiezelzuur, ferrioxjde, eiwit, goud, en eveneens de suspensie van mastik.

Door LOTTERMOSER en v. MEYER ⁷⁾ werd de werking van zuren en eenige zouten nagegaan op kolloïde zilveroplossing, volgens het procédé van LEA bereid door de fabriek v. D. HEYDEN. •FLEMMING ⁸⁾ deed proeven met kolloïde kiezelzuuroplossing. H. FREUNDLICH ⁹⁾ onderzocht de sols van zwavelarsenicum, ferrioxjd en platina; ik zelf die van zilver, PAPPADA ¹⁰⁾ die van siliciumdioxide, terwijl met den gelatinesol door v. SCHRÖDER ¹¹⁾, Wo. OSTWALD ¹²⁾, LUMIÈRE en SEYEWETZ ¹³⁾ werd geëxperimenteerd.

Van lateren datum zijn nog LEWITES' ¹⁴⁾ proeven met glutine- en agar-agar-sols en die van GOKUN ¹⁵⁾ eveneens met den gelatine-sol.

Talrijk zijn verder de onderzoekingen, die met sols van eiwitstoffen zijn verricht. Eene nauwkeurige kennis omtrent de wisselwerkingen van eiwitlichamen in solvorm met electrolyten en niet-electrolyten is voor de physiologie natuurlijk van groot belang.

HOFMEISTER ¹⁶⁾ heeft op dit gebied de eerste schrede gezet; zijne onderzoekingen zijn vervolgd door WOLFGANG PAULI ¹⁷⁾, die uiterst belangrijke gevolgtrekkingen uit zijne proeven afleidde.

-
- 1) STINGL en MORAWSKY, Journ. f. prakt. Chemie [2], 20, 101 (1879).
 - 2) HANS SCHULZE, J. f. pr. Chemie. 25, 431 (1882); 27, 320 (1883); 32, 390 (1885).
 - 3) SPRING en DE BOECK, Bulletin d. l. Soc. chim. d. Paris [2] 48, 165 (1887).
 - 4) PROST, Bulletin de l'Ac. Roy. d. Belgique [3] Tome XVI, 312 (1888).
 - 5) PICTON en LINDER, J. Chem. Soc. 61, 114 (1892); *ibid.* 67, 63 (1895).
 - 6) HARDY, Proc. Roy. Soc. Vol. LXVI, 110 (1899).
 - 7) LOTTERMOSER en v. MEYER, Journ. f. prakt. Chemie [2] 56, 241 (1897).
 - 8) FLEMMING, Z. f. phys. Chemie XLI, 407 (1899).
 - 9) H. FREUNDLICH, Z. f. phys. Ch. XLIV, 129-160 (1902).
 - 10) PAPPADA, Gazz. ch. Ital. XXXIII, 272 (1903), *ibid.* XXXV, 78, *ibid.* XXXV, 259 (1905).
 - 11) v. SCHRÖDER, Z. f. phys. Ch. XLV, 75 (1903).
 - 12) Wo. OSTWALD, Z. für Chem. u. Ind. d. Kolloïde I, 53 (1907).
 - 13) LUMIÈRE en SEYEWETZ, *ibid.* 156-157 (1907).
 - 14) LEWITES, *ibid.* II, 208.
 - 15) GOKUN, *ibid.* III, 84 (1908).
 - 16) HOFMEISTER, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 25, 1; 27, 295; 28, 210.
 - 17) WOLFGANG PAULI, Beitr. zur Chem., Phys. u. Path. 2, 1; 3, 225; PFLÜGER'S Arch. 78, 315.

SPIRO ¹⁾ ging na de werking van niet-electrolyten, zooals alkoholen der vetreeks, ook van phenolen, enz.

BONAMARTINI ²⁾ bestudeerde het gedrag van een eitwitlichaam uit het spiervocht van het rund tegenover electrolyten bij verhooging van temperatuur.

Wo. OSTWALD ³⁾ heeft over deze en andere onderzoekingen beschouwingen gehouden, die beoogen verband te brengen tusschen absorptie en de werking van electrolyten op de temperatuurscoagulatie van het eiwit.

ANDRÉ MAYER ⁴⁾ deed onderzoekingen omtrent het ovalbumine en over de werking van zuren, basen, alcohol en electrolyten op eiwitlichamen. ZOJA ⁵⁾ ging na de werking van azijnzuur op eiwit (uit kippeneieren).

T. B. WOOD en W. B. HARDY ⁶⁾ bestudeerden de eigenschappen van eene kolloïdeoplossing van gluten, de bekende kleefstof uit het tarwemeel. Omtrent andere organische kolloïden vindt men onderzoekingen verricht door EUGÈNE FOUARD ⁷⁾, die de kolloïdeoplossing van zetmeel tot voorwerp van proefneming koos. Ten slotte zij nog vermeld de latex der caoutchouc voortbrengende planten. Ook deze is eene kolloïdeoplossing, wier coagulatieproces o. a. door VICTOR HENRY ⁸⁾, C. O. WEBER ⁹⁾ en D. SPENCE ¹⁰⁾ is bestudeerd.

Nauw verwant met de coagulatie der hier genoemde sols is ook het agglutinatieproces der bacteriën, hetwelk eveneens in den laatsten tijd herhaalde malen is nagegaan; zie o. a. BECHHOLD, Z. f. phys. Ch. **48**, 385.

Wanneer men het uitgebreide materiaal, dat in de geciteerde verhandelingen verzameld is, nagaat, dan ontdekt men eenige zeer algemeene regelmatigheden naast talrijke grillige, onverklaarbare en tegenstrijdige feiten.

Men kan dit verschijnsel terugvoeren, wat betreft de algemeene regelmatigheden, op den analogen toestand van verdeeling, waarin de kolloïden in soltoestand verkeerden; wat aangaat de grilligheden en tegenstrijdigheden, op het feit, dat het chemisch karakter der in

1) SPIRO, Beitr. z. Chem. Physiol. u. Path. **4**, 300.

2) BONAMARTINI, Gazz. chim. **37**, 190 (1907).

3) Wo. OSTWALD, Koll. Zeitschr. II, 108—138.

4) ANDRÉ MAYER, Koll. Zeitschr. III, 96 (referaat).

5) ZOJA, Koll. Zeitschr. III, 249 (1908).

6) T. B. WOOD en W. B. HARDY, Koll. Zeitschr. IV, 213.

7) EUGÈNE FOUARD, Compt. Rendus **146**, 978—981; **147**, 813—816, 931.

8) VICTOR HENRY, Gummi-Zeitung **20**, 1227.

9) C. O. WEBER, Ber. D. Ch. Ges. **36**, 3108; **37**, 3298 (1904).

10) D. SPENCE, Koll. Zeitschr. III, 104 (1908).

kolloïdtoestand gebrachte of bestaande stoffen zoo verbazend uiteenloopt.

Ook is men zeker gerechtigd aan de verschillende methoden, die bij de onderzoekingen gevolgd zijn, een grooten invloed toe te kennen. Bij het bespreken der resultaten van de proeven der geciteerde waarnemers zal het dus van belang zijn, telkens de gebruikte methoden te vermelden. Ik zal beginnen met deze methoden allereerst te bespreken en vervolgens de resultaten, volgens dezelfde methode verkregen, telkens te zamen behandelen.

A. Methoden ter bestudeering van de werking van electrolyten op kolloïdeoplossingen.

Reeds in mijne dissertatie besprak ik de methoden, die tot 1905 gebruikt werden.

STINGL en MORAWSK¹⁾, LINDER en PICTON²⁾ LOTTERMOSER en v. MEYER³⁾ pasten eene titreermethode toe. Zij bepaalden hoeveel cc. eener oplossing van een zout of een zuur noodig waren ter volledige praecipitatie van het kolloïd, in een bepaald volume sol aanwezig. De hoeveelheid, bepaald met een buret, is eene maat voor de praecipiteerende werking van het opgeloste zout of zuur. Deze praecipiteerende werking is eigenlijk in onderdeelen te splitsen:

- a/ de werking op de soldeeltjes, waardoor ze grootere deeltjes vormen;
- b/ de werking op deze gesuspendeerde deeltjes, waardoor ze zich afzetten.

LOTTERMOSER en v. MEYER hebben tusschen werking *a* en werking *b* onderscheid gemaakt. De grens tusschen beide stadia van het proces was bij den door hen gebruikten zilversol waarneembaar aan den kleur-omslag van bruin in groen. Later kom ik op dit onderscheid terug.

De fouten, die deze methode aankleven, zijn:

- a/ De titraties nemen verschillende tijden in beslag, waardoor de zouten verschillend lang kunnen werken;
- b/ De concentratie van den sol is telkens eene andere;
- c/ Het oogenblik, waarop alles volkomen is neergeslagen, is niet scherp te bepalen.

Aan bezwaar *a* kan door voorproeven wel tegemoet worden gekomen. Aan bezwaar *b* slechts gebrekkig door den sol telkens met eene uit voorproeven afgeleide hoeveelheid water te verdunnen en dan de

1) l.c. 2) l.c. 3) l.c.

bepaling te verrichten. Men werkt dan evenwel met telkens verschillende beginconcentraties van den sol.

SCHULZE's ¹⁾ methode berust op de wijziging der lichtabsorptie van een sol bij coagulatie. Door SPRING en DE BOECK ²⁾, PROST ³⁾ en ook door mij ⁴⁾ is deze methode eveneens toegepast, terwijl ik ze ook in mijne dissertatie heb gebruikt. Ze komt hierop neer. Bij een telkenmale even groot volume zoutoplossing voegt men eene bepaalde, steeds gelijke kleine hoeveelheid van den sol, mengt goed en neemt waar of troebeling optreedt. Deze troebeling is het gevolg van 't vormen van grootere deeltjes, die het licht sterker of op andere wijze absorbeeren dan de oorspronkelijke soldeeltjes. Men bepaalt nu door telkens oplossingen van hetzelfde zout te nemen van eene andere concentratie, twee grensverdunningen. De eene geeft nog eene juist waarneembare troebeling bij vermenging met den sol, de andere juist niet meer. Het gemiddelde dezer twee verdunningen, de grensverdunning, is eene maat voor de coaguleerende werking van het zout.

Bij deze methode heeft men niet de fouten van de voorgaande. Om de troebeling duidelijk te kunnen constateeren is het noodig eene contrôlebuis te gebruiken met evenveel zuiver water en sol als men telkens zoutoplossing en sol in de andere vermengt. Het vermengen moet steeds op dezelfde wijze geschieden, en het waarnemen steeds een bepaalden tijd, b.v. 2 min. daarna. De troebeling wordt het best waargenomen tegen een achtergrond, die van den aard van den sol zal afhangen.

Zijn nu de grensverdunningen, voor verschillende sols bepaald, onderling vergelijkbaar? De bovenste grens (de kleinste verdunning) geeft nog juist even eene troebeling; deze duidt een begin van coagulatie aan en het is zonder groote fout wel aan te nemen, dat deze troebeling duidt op een gelijken toestand der soldeeltjes. Toch kan men zich zeer goed voorstellen, dat er sols zullen zijn, waarbij speciale lichtabsorptie plaats vindt, die maakt, dat de nog juist waarneembare troebelingen niet denzelfden toestand van coagulatie verraden. Stellen we ons b.v. voor — en dit geldt voor vele sols, zooals ik in mijne dissertatie reeds aanduidde —, dat de coagulatie eenvoudig bestaat in het zich tot grootere complexen vereenigen der soldeeltjes; dan zou een gelijke toestand van coagulatie bij verschillende sols gekenmerkt zijn door gelijke afmetingen dezer complexen. Nu is het zeer wel denkbaar,

¹⁾ l.c. ²⁾ l.c. ³⁾ l.c.

⁴⁾ Diss. Leiden. Over de werking van eenige electrolyten op zilversol en het proces der coagulatie, 1905.

dat evengroote complexen in verschillende sols eene verschillende mate van lichtabsorptie teweegbrengen. Dan zou men natuurlijk uit de voor verschillende sols gevonden grensverdunningen, strikt genomen, geen vergelijkingen mogen maken voor de specifiek coagulerende werking der onderzochte zouten op verschillende sols.

Hoe dit ook zij, zeker is het, dat men de door een reeks zouten op de genoemde wijze voor één sol verkregen grensverdunningen onderling mag vergelijken.

FREUNDLICH ¹⁾ brengt eene nieuwe methode in toepassing, die beoogt een bepaalden toestand van coagulatie, waarin de soldeeltjes eene bepaalde groote bereikt hebben als criterium te gebruiken.

Hij neemt 20 cc. sol (zwavelarsenicum-, ferrioxyd- en platinasol), voegt daarbij 2 cc. zoutoplossing van bepaalde sterkte en laat het mengsel 2 uur staan. Daarna zuigt hij de vloeistof door een filter van bepaald fabrikaat, dus met bepaalde poriëngroote; de druk, waaronder dit geschiedt, wordt constant gehouden. Het filtraat wordt colorimetrisch op soldeeltjes onderzocht.

De oplossing van een bepaald zout wordt nu in regelmatig toenemende verdunning onderzocht, zoolang, tot verdunningen zijn gevonden, waarvan de kleinste op de beschreven wijze een filtraat geeft vrij van kolloïd, en de grootste een filtraat, dat nog door kolloïd is gekleurd. Deze kleinste verdunning is een maat voor de coagulerende werking van het zout.

De wijze, waarop de soldeeltjes door een filter worden tegengehouden, zal wel niet steeds precies dezelfde zijn. Toch meen ik deze methode zeker wel onder de nauwkeurigste te mogen rangschikken.

De methode van SCHULZE ²⁾ is evenwel na FREUNDLICH toegepast door PAPPADA ³⁾ bij zijn onderzoek betreffende den kiezelzuursol, maar in geheel gewijzigden vorm.

Bij de beschreven methoden werd telkenmale de sterkte eener zoutoplossing bepaald, die binnen bepaalden, bij alle proeven gelijken, tijd denzelfden toestand van coagulatie teweegbracht, of werd de hoeveelheid der zoutoplossing van bekende sterkte gemeten, die in staat was eene bepaalde hoeveelheid sol volledig neer te slaan.

Daar evenwel de coagulatie van een sol een langzaam verloopend proces is, waarvan de snelheid vooral afhankelijk is van de hoeveelheid electrolyt, die aanwezig is, kan men de werking van electrolyten ook op de volgende wijze nagaan.

Bij een bepaald volume sol voegt men gelijke hoeveelheden zoutop-

1) l.c. 2) l.c. 3) l.c.

lossingen, wier concentraties gelijk en bekend zijn. Nu noteert men den tijd, dien zoo'n mengsel noodig heeft voor coagulatie. Hoe grooter die tijd is, des te zwakker is de coaguleerende werking van den electrolyt.

Op dergelijke wijze is geëxperimenteerd door HARDY ¹⁾ met sols van ijzeroxyde, goud, kiezelzuur en eiwit en met mastixsuspensie. Hoewel bij langzaam coaguleerende zouten het oogenblik der coagulatie in vele gevallen wel moeilijk zal zijn te bepalen, heeft HARDY toch met deze methode den bekenden regel gevonden, waarop ik later zal terugkomen.

PAPPADA ²⁾ heeft eene dergelijke methode aangewend en vermengde $\frac{1}{2}$ —1 cc. zoutoplossing met 2 cc. kiezelzuursol. Wat hij eigenlijk als criterium voor de coagulatie heeft aangenomen, is niet duidelijk. Hij vermeldt, dat de mengsels na eenigen tijd beginnen te opaliseeren, visceus worden, en dat zich bij schudden vlokken vormen, die zich afzetten.

Bij de onderzoeken van PAULI ³⁾ en BONAMARTINI ⁴⁾ omtrent de coagulatie van eiwitsol, door invloed van temperatuursverhooging en zouten te zamen, is eveneens de beschreven methode gebruikt; 2 cc. eiwitsol werden met 8 cc. zoutoplossing van bekende sterkte vermengd en de temperatuur bepaald, waarbij het mengsel coaguleerde. In de buis, waarin sol + zout zich bevonden, waren een roerder en een thermometer. Het geheel stond in een bekersglas en er werd langzaam verwarmd onder voortdurend roeren. De temperatuur van het mengsel werd afgelezen, zoodra eenige drukletters op wit papier niet meer leesbaar waren, indien deze door de buis heen werden beschouwd.

De tint der opalisatie was niet steeds dezelfde, somtijds licht tot donkerhemelsblauw, somtijds geelgrauw.

Eene geheel andere methode, in den laatsten tijd toegepast, berust op de wijziging der inwendige wrijving bij de coagulatie.

Deze methode is nog slechts voor weinige sols toegepast, nl. voor gelatinesol ⁵⁾, kiezelzuursol ⁶⁾, eiwitsol ⁷⁾ en zilversol ⁸⁾, hoewel ze het voordeel heeft van te kunnen worden toegepast op alle sols, die niet al te verdund zijn.

Het duidelijkst treedt wijziging der viscositeit aan den dag bij coaguleerende gelatine- en kiezelzuursols. De aanvankelijk als water bewegelijke vloeistof wordt langzamerhand een stijve geli. De viscositeit neemt daarbij dus duidelijk toe.

1) l.c. 2) l.c. 3) l.c. 4) l.c.

5) V. SCHROEDER, l.c., GOKUN, l.c.

6) FLEMMING, l.c.

7) W. PAULI, l.c., LEWITES, l.c., ZOJA, l.c.

8) WOUDESTRA, Z. f. phys. Chemie 63, 619 (1908).

Dit verschijnsel is zoo typisch, dat men tusschen coagulceren en tot eene stijve gelei worden bij deze sols geen onderscheid maakt. Minder opvallend is het verband tusschen coagulatie en inwendige wrijving bij andere sols. Het bleek mij, dat de viscositeit van een zilversol en een ijzeroxydesol tijdens de coagulatie afnam. Proeven omtrent dezen laatsten sol zijn nog in gang en hebben voorloopig hetzelfde resultaat gegeven als die bij den zilversol. Aangezien dus de inwendige wrijving van een sol tijdens de coagulatie verandert en electrolyten in het algemeen coagulatie teweegbrengen, kan men aan de wijzigingen der inwendige wrijving van mengsel van sol en electrolyt de grootte der coaguleerende werking van electrolyten nagaan en onderling vergelijken.

V. SCHROEDER, GOKUN, LEWITES en ik bepaalden de viscositeit ten opzichte van water. FLEMMING deed dit niet. Deze onderzoeker laat het mengsel van SiO_2 -sol en electrolyt uit een nauwe buis druppelen op een veerend plaatje. Elke druppel brengt contact teweeg en sluit een electrischen stroom. Daardoor wordt aan eene schrijfstift eene zijdelingsche afwijking gegeven en verkrijgt de lijn, die zij neerschrijft, een knik. Die knikken zullen des te verder uiteenliggen, naarmate de viscositeit van het mengsel van kiezelzuursol en electrolyt grooter wordt. Eindelijk houdt het druppelen op. Uit de vergelijking der op deze wijze voor verschillende electrolyten verkregen lijnen valt de mate hunner coaguleerende werking af te leiden.

Vatten we nu al de beschreven methoden te zamen, dan hebben we in volgorde:

- 1°. De titreermethode (STINGL en MORACOSKY; LINDER en PICTON; VON MEYER en LOTTERMOSER).
- 2°. De druppelmethode (SCHULZE; PROST; SPRING en DE BOECK; WOUDESTRA).
- 3°. De tijdmethode (HARDY; PAPPADÀ).
- 4°. De filtreermethode (FREUNDLICH).
- 5°. De methode der inwendige wrijving (v. SCHROEDER; LEWITES; GOKUN; WOUDESTRA).
- 6°. Gecombineerde tijd- en viscositeitsmethode (FLEMMING).

De methode van PAULI en BONAMARTINI komt later ter sprake, daar bij hunne onderzoekingen een tweede factor, de temperatuur, in het spel is, en de eiwitsol later zal worden behandeld.

De resultaten volgens de verschillende methoden verkregen.

1. De Titreermethode.

In dit deel mijner verhandeling heb ik niet alle tabellen der verschillende onderzoekers, zooals ze in de literatuur te vinden zijn, overgenomen. Slechts heb ik in een aantal tabellen A—G verzameld de voornaamste kationen naast SO_4 -, Cl- en NO_3 -ion, en de voornaamste anionen naast H-, K-, Na- en Ba-ion. Deze combinaties komen nl. bij de meeste voor en kunnen dus onderling vergeleken worden.

De sols zijn aangeduid met Romeinsche cijfers boven elke kolom. De ionen zijn gerangschikt van boven naar beneden naar hun toenemende coaguleerende werking.

Volgens de titreermethode zijn onderzocht de sols:

I (As_2S_3 door LINDER en PICTON).

II (S-sol door STINGL en MORAWSKY).

XV (Ag-sol door LOTTERMOSEK).

Uit tabel A blijkt:

voor I: $\text{NH}_4 \succ \text{K} \succ \text{Na}$
 voor II echter $\text{Na} \succ \text{K} \succ \text{NH}_4$ } als sulfaten.

Uit tabel B:

voor I: $\text{NH}_4 \succ \text{K} \succ \text{Na}$
 maar voor II weder $\text{Na} \succ \text{K} \succ \text{NH}_4$ } als chloriden.

Voor beide sols I en II werkt Mg sterker dan de monovalente kationen.

Verder leert nog tabel B:

voor I $\text{Mg} \succ \text{Ca}$,

voor II $\text{Ca} \succ \text{Mg}$.

Evenmin is er veel overeenkomst wat aangaat de numerieke verhoudingen in de coagulatievermogens der verschillende ionen. De verhouding tusschen het zwakste mono- en het sterkste divalente kation is bij sol II als 1 : 40, voor het sterkste mono- en het zwakste divalente als 1 : 4.1.

Bij sol I zijn die verhoudingen als 1 : 125 en als 1 : 21. Om de anionen en hunne coaguleerende werkingen onderling te vergelijken kunnen dienen:

Tabellen D, E en F. Daaruit zien we dat voor sol I: $\text{SO}_4 \succ \text{Cl}$, indien K, Na, H, Cd, Al en Fe^{III} als kation fungeeren.

Alleen omtrent de eerste drie kationen verschaft de tabel deze inlichting.

Daarentegen (niet in de tabel opgenomen) $\text{CO}_3 \succ \text{Cl} \succ \text{SO}_4$ tegenover NH_4 bij sol II en bestaat er tusschen SO_4 en Cl geen verschil, indien

TABEL A. Sulfaten.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV ^a	XV	XVI	XVIII
Na	NH ₄	K	K	K	K	K				K	K	K, Na	Na		Li	Li
Li	K	Na	H	H	NH ₄	H				Na			K		Mg	Mg
K	Na	NH ₄	NH ₄	NH ₄									NH ₄	H	K	K
NH ₄													Rb		NH ₄	NH ₄
H													CS		Na	Na
Mg	Mg	Mg	Mg		Mn	Mn	Mg		Mn		Mg					
Mn			Mn		Mg	Mg	Mn	Cu								
Feu		Feu													T ¹⁾	
Zn														Zn	Zn, Ni,	
Ni															Be	
Ca		Ca														
		Mn														
		Ni														
		Zn														
Ca						Cd								Ca		
				Cd												
				Mg												
				Mn												
Cu							Cu		Cu		Cu					
Th																
Feu																
Cr						Al										
La, Ce																

XIII eiwit sol (HARDY).
 XIV^a en XV SiO₂ sol (PAPPAD).
 XVI As₂S₃ (FREUNDLICH).
 XVIII Gelatine sol (v. SCHROEDER).
 1) T = C₆H₄CH₂NH₃⁺.

VII CdS sol (PROST).
 VIII Ag sol volgens LEA (WOODSTRA).
 IX " " " MUTHMANN (idem).
 X " " " " " "
 XI " " " " " "
 XII SiO₂ sol (HARDY).

I As₂S₃ sol (LINDER & PICTON).
 II S sol (STINGL & MORAWSKI).
 III As₂S₃ sol (SCHULZE).
 IV Sb₂S₃ sol " "
 V CuS sol (SPRING & DE BOECK).
 VI Mercaptoavd sol (idem)

TABEL C. Nitraten.

I	III	IV	V	VII	XI	XIV _a	XVI	XVIII
Na	K	—	—	—	Na	Li	—	Na
Li	—	—	—	—	—	Na	—	—
K	Na	K	K	K	K	K	K	K
NH ₄	NH ₄	—	—	—	—	NH ₄	NH ₄	NH ₄
H	—	—	—	—	—	Rb	—	—
—	—	—	—	—	—	Cs	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca, Sr	—	—	Ba	Ba	—	—	Ca	—
—	—	—	—	—	—	—	Sr Ur.	—
Ba	Ba	Ba	Ca	Ca	—	—	Ba	—
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	Al	—

TABEL D. H als Kation.

I	III	IV	V	VII	XV	XIX	XX
AsO ₄	CH ₃ COO	—	CH ₃ COO	CH ₃ COO	—	—	Barnsteen-zuur
PO ₄	PO ₄	—	Wijnst.z.	Wijnst.z.	—	—	Mieren-zuur
SO ₃	SO ₃	(COO) ₂	(COO) ₂	—	—	—	Wijnsteen-zuur
(COO) ₂	(COO) ₂	—	—	—	—	—	Malon-zuur
Cl	Cl	—	—	Cl	—	—	Monochloorazijnz.
NO ₃	NO ₃	Cl	—	—	Cl	—	Cyaanazijnzuur
SO ₄	SO ₄	SO ₄	SO ₄	SO ₄	SO ₄	SO ₄	—
—	—	—	Cl	(COO) ₂	—	Cl	—

XIX SiO₂ sol (FLEMMING).

XX Ag sol volgens LEA (LOTTERMOSER).

ze tegenover K als kation aanwezig zijn. LOTTERMOSER's proeven, Tabel D kolom XX, doen zien, hoe de volgorde der organische zuuranionen is. Vergelijkt men de ionisatie dezer zuren bij gelijke verdunning, dan blijkt, dat de volgorde volkomen die is der toenemende „sterkte”. De sterkst geïoniseerde zuren werken ook het sterkst coaguleerend.

Vatten we de uitkomsten der titreermethode samen dan blijkt:

1°. De coaguleerende werking van het kation hangt innig samen met zijne valentie; hoe grooter deze valentie, hoe grooter zijn coagulatievermogen.

TABEL E. K als Kation.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIIIa	XI	XIa	XIV & XV	XIVa	XVI
-	-	-	-	J	-	J	-	-	-	-	-	PO ₄
-	-	-	-	-	-	CN	-	-	-	-	-	citroenz.
-	-	-	-	-	-	Fe(CN) ₆	-	-	-	-	-	CH ₃ COO
-	-	-	-	-	-	CrO ₄	-	-	-	HSO ₄	-	HCOO
NO ₃	-	NO ₃	NO ₃	-	NO ₃	NO ₃	NO ₃	NO ₃	NO ₃	(ClO ₄) ¹⁾	-	SO ₄
-	CO ₃	J	-	Br	-	Fe ₃ (CN) ₁₂	J	OH	-	CO ₃	-	NO ₃
Cl	Cl	Cl	-	-	-	Cl	-	-	Cl	Cl	-	Cl
-	-	O ₃ Cl	-	O ₃ Cl	-	O ₃ Cl	-	-	-	Br	Br · J	J
Wijnst.z.	-	Br	-	-	-	S ₄ O ₆	Br	-	-	J	NO ₃	-
SO ₄	SO ₄	SO ₄	SO ₄	SO ₄	SO ₄	SO ₄	-	SO ₄	-	CN	SO ₄	-
(COO) ₂	-	(COO) ₂	-	Cl	-	-	-	Cl	-	-	Cl	-
-	-	Wijnst.z.	-	CrO ₄	-	-	-	Br	-	-	-	-
-	-	-	-	S ₂ O ₆	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	NO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	Cr ₂ O ₇	-	-	-	-	-	-	-	-

VIIIa Zilverzol volgens LEA, verschillend van VIII (WOUDSTRA).

XIa Zilverzol volgens MUTHMAN " " XI

1) Alleen voor XIV geldend.

TABEL F. Na als Kation.

I	II	III	V	VII	VIII	XI	XIV	XV
Fl	—	CH ₃ COO	CH ₃ COO	—	—	—	H ₂ PO ₄	—
J	CO ₃	NO ₃	CO ₃	—	CO ₃	NO ₃	Cl	—
NO ₃	Cl	Cl	Cl	—	Cl	OH	HPO ₄	HPO ₄
Br	—	SO ₄	C ₆ H ₅ COO	—	—	SO ₄	Br	Cl
Cl	—	—	S ₂ O ₃	S ₂ O ₃	—	—	J	Br
HPO ₄	—	—	HPO ₄	CO ₃	—	—	—	J
SO ₃	—	—	HCO ₃	HCO ₃	—	—	—	—
SO ₄	—	—	—	HPO ₄	—	—	—	—
—	—	—	—	Cl	—	Cl	—	—
—	—	—	—	CH ₃ COO	—	—	—	—
—	—	—	—	C ₆ H ₅ COO	—	—	—	—

TABEL G. Ba als Kation.

IV	V	VII	VIII	XIIa
—	S ₂ O ₆	S ₂ O ₆	—	—
NO ₃	NO ₃	NO ₃	Cl	NO ₃
Cl	Cl	Cl	NO ₃	Cl

XIIa een zilverzol volgens MUTHMANN (WOUDSTRA).

- 2°. Daar dezelfde methode voor twee verschillende sols afwijkende resultaten geeft, wat betreft de onderlinge verhouding der coaguleerende werking van de ionen, is het waarschijnlijk, dat de aard van den sol eveneens invloed heeft.
- 3°. Voor organische zuren bestaat bij hunne werking op den zilverzol een nauw verband tusschen de mate hunner ionisatie en hun coagulatievermogen.

2°. De Druppelmethode.

De volgorde der kationen in de tabellen A, B, en C kolommen III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X en XI geeft hunne coaguleerende werking op de verschillende sols, volgens de druppelmethode onderzocht, aan. Deze neemt toe van boven naar beneden.

We zien, dat de kationen met de hoogste valentie onderaan, die

met de kleinste valentie bovenaan staan. Bij één zilverzol volgens MUTHMANN vond ik de omgekeerde volgorde. Het anion, dat bij deze kationen optrad, was chloor. Dit ion oefent eene bijzondere chemische werking op den zilverzol uit, waardoor de eigenlijke coagulatie niet tot haar recht komt. Deze sol is niet in de tabellen opgenomen.

In tabel A en C vinden we twee malen de volgorde $\text{NH}_4 \rangle \text{Na} \rangle \text{K}$, in tabel B één keer: $\text{Na} \rangle \text{NH}_4 \rangle \text{K}$.

Het chloorion in het laatste geval aanwezig schijnt hierbij een rol te spelen.

In dezelfde tabellen vindt men één keer $\text{Ca} \rangle \text{Mg}$ en één keer $\text{Mg} \rangle \text{Ca}$. De druppelmethode geeft vier keeren de verhouding $\text{Mn} \rangle \text{Mg}$ tegen tweemaal $\text{Mg} \rangle \text{Mn}$; SCHULZE vond tweemaal $\text{Mg} \rangle \text{Ba}$, wat met LINDER en PRYTON'S resultaat volgens de titreermethode overeenstemt, maar van STINGL en MORAWKY'S resultaat afwijkt.

$\text{NH}_4 \rangle \text{K}$ komt vier malen voor. De volgorde $\text{Na} \rangle \text{K}$ vindt men bij den zwavelarsenicumsol van SCHULZE (B IV), beide verhoudingen zijn in tegenwoordigheid van chloorion gevonden. De mangaanoxydsol geeft, in afwijking van het tot nu toe gevondene, $\text{Mg} \rangle \text{Mn}$ (A VI), maar stemt met het vorige overeen, wat betreft $\text{NH}_4 \rangle \text{K}$. Ook tegenover den zwavelcadmiumsol geldt: $\text{H} \rangle \text{NH}_4 \rangle \text{K}$ bij aanwezigheid van chloriden, evenals bij den zwavelkopersol van SPRING en de BOECK. Ook bij aanwezigheid van SO_4 ion geldt $\text{H} \rangle \text{K}$.

De zilverzols (B IX) leeren $\text{NH}_4 \rangle \text{Na}$ tegenover Cl ion, terwijl B III (zwavelarsenicumsol) het omgekeerde vertoont. Verder vinden we twee malen $\text{Cu} \rangle \text{Mn}$, één keer $\text{Mn} \rangle \text{Cu}$ bij de zols VIII, IX en X.

Bezien we thans de tabellen der anionen, dan vinden we (D III, E III en F III, SCHULZE'S arsenicumsulfidesol).

$\text{SO}_4 \rangle \text{Cl} \rangle \text{NO}_3 \rangle (\text{COO})_2 \rangle \text{CH}_3 \text{COO}$ tegenover H-ion.

$(\text{COO})_2 \rangle \text{SO}_4 \rangle \text{Cl} \rangle \text{NO}_3$ „ K-ion.

$\text{SO}_4 \rangle \text{Cl} \rangle \text{NO}_3 \rangle \text{CH}_3 \text{COO}$ „ Na-ion.

Maar $\text{Cl} \rangle \text{SO}_4$ tegenover Mg- en Ca-ion¹⁾.

Analoge regelmatigheden treden op bij den zwavelantimoonzol, eveneens door SCHULZE onderzocht; hier vindt men (D IV, E IV en G IV).

$\text{SO}_4 \rangle \text{Cl} \rangle (\text{COO})_2$ tegenover H-ion.

$\text{SO}_4 \rangle \text{NO}_3 \rangle$ „ K-ion.

$\text{Cl} \rangle \text{NO}_3$ „ Ba-ion.

Maar $\text{Cl} \rangle \text{SO}_4$ „ Mg-ion¹⁾.

1) Niet in de Tabellen opgenomen.

De zwavelkopersol levert de volgende reeks (kolom V):

Cl	>	SO ₄ (COO) ₂	>	CH ₃ COO	tegenover	H-ion.
NO ₃	>	Cl	>	SO ₄	"	K-ion.
Cl	>	CH ₃ COO			"	Na-ion.
Cl	>	NO ₃			"	Ba-ion.

Ook hier werkt dus Cl-ion sterker dan SO₄-ion, maar nu in tegenwoordigheid van H-ion en van K-ion.

De mangaanoxydesol leert alleen: SO₄ > NO₃ tegenover kaliumion, hetgeen met het voorgaande overeenstemt.

Voor den zwavelcadmiumsol, door Probst onderzocht, gelden de ionenreeksen:

(COO) ₂	>	SO ₄	>	Cl	>	(COO) ₂ (CHOH) ₂	>	CH ₃ -COO	tegenover	H-ion.
SO ₄	>	ClO ₃	>	Cl	>	NO ₃			"	K-ion.
C ₆ H ₅ COO	>	CH ₃ COO	>	Cl					"	Na-ion.
Cl	>	NO ₃							"	Ba-ion.
NO ₃	>	SO ₄							"	Cd-ion ¹⁾ .
CH ₃ COO	>	ClO ₃							"	Pb-ion ¹⁾ .

Zeer opvallend is hier de werking der organische anionen.

Het oxaalzuuranion overtreft andere anionen, indien H-ionen aanwezig zijn. Benzoëzuur- en azijnzuuranion overtreffen tegenover natriumion het chloorion; wat het azijnzuuranion betreft juist andersom als bij de tot nu toe besproken sols, waar het chloorion steeds sterker werkt, dan het azijnzuuranion, zoowel tegenover waterstof, als tegenover natriumion, en eveneens het oxaalzuuranion overtreft. Wel vinden we hier de reeds vier keeren aangetroffen verhouding SO₄ > Cl, maar afwijkend van al het voorgaande werkt hier NO₃ sterker dan SO₄ tegenover Cd-ion. Vermeld moet hierbij worden, dat de cadmiumzouten op dezen sol eene abnormaal krachtige coaguleerende werking uitoefenen. Er zijn meerdere abnormaal werkende ionen, die later zullen worden besproken.

De tabellen betreffende de zilverzols leeren:

Br	>	J	>	NO ₃	tegenover	K-ion (E VIIIa).				
NO ₃	>	Cl			"	Ba-ion (G VIIIa).				
Br	>	Cl	>	SO ₄	>	OH	>	NO ₃	"	K-ion (E XI).
				idem	"	K- en Na-ion (F XI).				
Cl	>	NO ₃			"	Ba-ion (E XIa en G XIIa).				
Cl	>	SO ₄	tegenover	Cu-ion	(niet in de tabel vermeld).					

¹⁾ Niet in de Tabellen opgenomen.

We vinden hier dus weer terug de reeds vier keeren gevonden verhouding $\text{SO}_4 \succ \text{NO}_3$, in het geheel vijf keer tegen twee malen $\text{NO}_3 \succ \text{SO}_4$.

Uit de medegedeelde feiten valt af te leiden, dat het SO_4 -ion in de meeste gevallen sterker werkt dan het Cl -ion, en dit weer sterker dan het NO_3 -ion; waar de volgorde anders is heeft men te doen met abnormaal sterk werkende zouten (Cd zouten bij den Cd sol), of met een bijzondere chemische werking van het halogeenion (zilversols).

Evenwel blijft de eigenaardige werking van MgCl_2 , CaCl_2 , MgSO_4 en CaSO_4 , waar $\text{Cl} \succ \text{SO}_4$, een opzichzelf staande bijzonderheid.

Organische anionen kunnen zeer sterk coaguleerend werken; invloed van valentie, dien men misschien bij de vaak gevonden volgorde: $\text{SO}_4 \succ \text{Cl} \succ \text{NO}_3$ en $\text{SO}_4 \succ \text{OH} \succ \text{NO}_3$ heeft, is bij deze anionen niet duidelijk.

In het algemeen zijn de onderlinge verschillen tusschen de anionen in hunne coaguleerende werking veel geringer dan tusschen de kationen met verschillende valentie. Dit staat in verband met het feit, dat de volgens de druppelmethode onderzochte sols alle electronegatief zijn, d. w. z., dat hunne deeltjes zich in een electrisch veld naar de positieve pool begeven, of, zooals men zegt, negatieve kataphorese vertoonen.

3°. De Tijdmethode.

Als de tijdmethode heb ik aangemerkt die methode, waarbij een bepaalde hoeveelheid sol met een bepaalde hoeveelheid electrolytoplossing wordt vermengd en de tijd wordt gemeten, noodig voor de coagulatie.

Gaan we thans de resultaten na, die daarmee zijn verkregen.

HARDY¹⁾ vond: $\text{SO}_4 \succ \text{Cl} \succ \text{NO}_3$; de aard van het kation had weinig invloed vergeleken bij dien, welken de valentie van het anion bezat. Dit geldt voor den electropositieven sol van ijzeroxyde en van eiwit.

Voor de negatieve sols van goud, kiezelzuur, eiwit en voor de suspensie van mastix gold een andere regel, waarop reeds bij de resultaten der vorige methode is vooruitgelopen: de valentie van het kation beheerscht de coaguleerende werking, en die van het anion is van ondergeschikt belang.

Voor den SiO_2 -sol en den negatieven eiwitsol (B XIII) vond HARDY:

$\text{Al} \succ \text{Cu} \succ \text{Mg}$)	tegenover	SO_4 -ion.
$\text{Cu} \succ \text{Ca} = \text{Ba} \succ \text{Na}$)	"	Cl -ion.

Meerdere bijzonderheden omtrent de specifieke werking der ionen vinden we in PAPPADÁ's arbeid over den kiezelzuursol. Daaruit blijkt

1) l.c.

voor den sol van SiO_2 met 0.6 % SiO_2 en voor oplossingen van 1 gramaequivalent p. Liter ¹⁾:

K > Na tegenover Cl, Br en J (B XIV).

CN > J > Br > Cl > CO_3 > ClO_3 > HSO_4 tegenover K- of Na (E XIV).

Het KCN vertoont bijzonder sterke werking, terug te voeren op de OH-ionen, die in de oplossing van dit zout aanwezig zijn, en in voldoende concentratie sterk coaguleerend werken.

Eene normale zink- of cadmiumsulfaat- en ééne $\frac{1}{10}$ N sublimaat-oplossing brachten geen coagulatie te weeg.

Bij een sol van hooger gehalte (3.9 % SiO_2 kolom XV) werd gevonden ²⁾:

K > Na tegenover J, Br of Cl (B XV).

K > Hg tegenover Cl-ion (B XV).

Ca > Zn > H tegenover SO_4 -ion (A XV).

CN > CO_3 > J > Br > Cl > HSO_4 tegenover K-ion (E XV).

Bij een sol met 0.6 % SiO_2 werd gevonden: ¹⁾ (XIVa A, B, C).

Cs > Rb > NH_4 > K > Na > Li.

Zowel tegenover Cl als SO_4 als NO_3 -ion.

Bij een tweede reeks proeven ¹⁾:

Ba > Ca > Sr > Cs > Rb > K > Na > Li (B XIVa) als chloriden.

Bij eene andere reeks ²⁾ werd voor de anionen gevonden:

Cl > Br > J	tegenover Caesium-ion
Cl = Br = J	„ Rubidium-ion.
Cl > SO_4 > NO_3 > Br = J	„ Kalium-ion (E XIVa).

Deze reeksen zijn over het geheel onderling overeenstemmend. Zeer merkwaardig is, dat het kalium-ion sterker werkt dan het mercuri-ion. Dit laatste n.l. is een abnormaal sterk werkend ion, indien het als sublimaat aanwezig is. Evenals de sulfaten van zink en cadmium, die een 0.6 % SiO_2 niet coaguleerden, staat ook het sublimaat hier op een bijzondere plaats. De zure reactie, die deze zouten vertoonen, kan hiervoor eene verklaring geven, daar geringe hoeveelheden zuur de „peptisatie” van het kiezelzuur bevorderen.

Vatten we de resultaten der tijdmethode samen, dan blijkt, dat voor den en door HARDY en door PAPPADA onderzochten SiO_2 -sol de valente invloed van het kation bij den eersten duidelijker te voorschijn treedt dan bij den laatsten. Voor het calcium, barium en strontium vindt PAPPADA een duidelijken invloed der valentie, hoewel niet zoo krachtig, als men uit HARDY's proeven zou afleiden.

¹⁾ Telkens 2 cc. sol + 1 cc. oplossing.

²⁾ „ 2 cc. sol + $\frac{1}{2}$ cc. oplossing.

Merkwaardig is nog dit verschil in concentratie bij beide proeven: HARDY vindt, dat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in eene concentratie van 1 grammol per 120 liter in 10 minuten een kiezelzuur-sol doet coaguleeren, terwijl volgens PAPPADÀ CaSO_4 van $\frac{1}{2}$ mol per liter een sol met 0.6% SiO_2 niet, en een met 3.9% SiO_2 na 90 uur doet coaguleeren!

4°. De uitkomsten der filtreermethode.

Slechts H. FREUNDLICH heeft deze methode in toepassing gebracht. Zijne resultaten zijn voor den zwavelarsenicumsol:

a/ kationen:

$\text{Cr} \succ \text{Zn} \succ = \text{Mg} = \text{Be} \succ \text{H} \succ \text{K} \succ \text{Li}$ tegenover SO_4 (A XVI)

$\text{Al} \succ \text{Sr} \succ \text{Ca} \succ \text{Be} \succ \text{Zn} \succ \text{Ba} \succ \text{Mg} \succ \text{H} \succ \text{NH}_4 \succ \text{K} \succ \text{Na} \succ \text{Li}$
tegenover Cl-ion (B XVI)

$\text{Al} \succ \text{Ba} \succ \text{UO}_2 \succ \text{Sr} \succ \text{Ca} \succ \text{NH}_4 \succ \text{K}$ tegenover NO_3 (C XVI).

b/ anionen:

$\text{J} \succ \text{Cl} \succ \text{NO}_3 \succ \text{SO}_4 \succ \text{HCOO} \succ \text{CH}_3\text{COO} \succ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \succ \text{PO}_4$ tegenover K-ion (E XVI)

$\text{Cl} \succ \text{NO}_3$ tegenover NH_4 -ion

$\text{SO}_4 \succ \text{Cl}$ " H-ion

$\text{Cl} \succ \text{SO}_4$ " Be, Mg, Zn-ion

$\text{Cl} \succ \text{NO}_3$ " Ca, Sr. Al-ion

$\text{NO}_3 \succ \text{Cl}$ " Ba

} niet in de Tabellen
vermeld.

Opmerkelijk is de sterke werking van het zoutzuuraniline. Het kation $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3$ komt daardoor dicht bij de divalente kationen. Het toluidinsulfaat werkt zelfs nog sterker; bijna even sterk als zink-, magnesium- of berylliumsulfaat.

De werking van electrolyten op den ferrioxysol is, zooals te verwachten is, zijn electropositief karakter in aanmerking genomen, geheel anders dan die op den zwavelarsenicumsol. FREUNDLICH vindt:

a/ kationen:

$\text{K} \succ \text{Na} \succ \text{H}$ als chloriden

$\text{K} \succ \text{Ba} \succ \text{H}$ als nitraten

$\text{K} \succ \text{Mg} \succ \text{Tl} \succ \text{H}$ als sulfaten.

b/ anionen:

$\text{Cr}_2\text{O}_7 \succ \text{SO}_4 \succ \text{Cl} \succ \text{NO}_3 \succ \text{Br} \succ \text{J}$ tegenover K als kation.

Het driewaardige PO_4 -ion werkt als kaliumphosphaat even zwak als het NO_3 - en het Cl-ion in tegenwoordigheid van H-ion. Men kan deze zwakke werking van het kaliumphosphaat aan geringe ionisatie toeschrijven, maar vooral aan hydrolyse, waarbij HPO_4 -ionen op den voorgrond treden.

De zuren werken op den ferrioxysol eerst coaguleerend, daarna oplossend op het coagulum: eene juiste grensconcentratie is hier niet te geven.

De resultaten van het onderzoek met een sol van platina zijn :

a/ voor de kationen :

Pb > UO₂ > Ag als nitraat, Pb(NO₃)₂ werkt abnormaal sterk,

Ba > K > Na als chloriden, Al > H als sulfaat.

b/ voor de anionen :

OH = Cl indien bariumion aanwezig is

maar Cl > OH „ natriumion „ „

Het verschil is in dit geval bijzonder groot: Cl-ion werkt nu ± vijftig maal sterker dan het OH-ion.

Vatten we de verkregen uitkomsten samen, dan blijkt dat:

a/ voor de onderzochte sols steeds K > Na, maar dat de plaats van het H-ion bij den electro-negatieven zwavelarsenicumsol steeds boven kalium is, terwijl het bij den positieven ijzeroxysol steeds de laagste plaats inneemt. De chemische werking, die de zuren op den laatstgenoemden sol uitoefenen, zal hier een groote rol spelen.

b/ de kationen in hunne werkzaamheid op negatieve sols voornamelijk door de valentie worden beheerscht, en dat bij den positieven sol van ijzeroxyde juist de anionen zich naar hunne valentie richten.

c/ wat betreft de anionen, de betrekking bestaat voor den zwavelarsenicum- en den ijzeroxydesol: Cl > NO₃ tegenover kaliumion, maar dat daarentegen J > Cl bij den negatieven en Cl > J bij den positieven sol is.

5°. De resultaten der inwendige wrijving-methode.

v. SCHRÖDER ¹⁾ paste deze methode toe op den gelatinesol.

Uit zijne uitkomsten valt af te leiden, dat het coagulatieproces van den gelatinesol door sommige zouten (ionen?) wordt versneld, door andere verlangzaamd. Dit is bij de tot nu besproken sols nog niet waargenomen. Voor deze gold, dat alle electrolyten gewoonlijk reeds in groote verdunning coagulatie teweegbrachten.

v. SCHRÖDER komt tot de volgende reeksen :

Na > NH₄ > K > Mg > Li tegenover SO₄ (A XVIII).

De sulfaten dezer metalen versnellen de coagulatie. Daarentegen ver-

¹⁾ l.c.

tragen hunne nitraten en chloriden het gelvormingsproces en wel in deze volgorde:

Mg > NH₄ > K > Li > Na als chloriden (B XVIII)
 en NH₄ > K > Na „ nitraten (C XVIII),

waarin de sterkste vertragers vooraan staan.

LEWITES' proeven met sols van gelatine, sols van agar-agar, kippen-eiwit, pepton-WIRTE en caseïne leeren omtrent de coaguleerende werking van ionen niets. Wel vindt hij interessante regels voor de inwendige wrijving van mengsels van deze sols met electrolyten. Ik heb hierop vroeger gewezen.

GOKUN vermeldt slechts, dat het ammoniumnitraat de viscositeit van gelatinesol verhoogt, indien de concentratie van het zout gering is; bovendien neemt de viscositeit van gelatinesol + zout sneller toe met den tijd dan die van gelatinesol zonder ammoniumnitraat, waaruit dus valt af te leiden, dat het zout coaguleerend werkt. Bij hogere concentratie van het ammoniumnitraat evenwel neemt de viscositeit minder snel toe en werkt het zout dus solvormend.

De viscositeitsbepalingen van mengsels van zilversol + zout, onlangs door mij verricht, doen zien, dat de inwendige wrijving tijdens de coagulatie door zouten en tijd afneemt.

Voor Na-ion is deze afname sterker dan voor K-ion. indien SO₄ als anion fungeert.

Het BaCl₂ werkt sterker dan het K₂SO₄.

Overigens laat zich uit de kromme lijnen, die men uit de gevonden waarden kan construeeren, niets met zekerheid omtrent de andere ionen afleiden.

Op de specifieke werking van electrolyten op de inwendige wrijving van sols hoop ik binnenkort terug te komen. De verschijnselen zijn niet zoo eenvoudig als LEWITES ze voorstelt.

Volgens mijne opvatting zal het coagulatieproces van den zilversol gepaard gaan met afname van viscositeit, tenminste in het allereerste begin, en kan zich die afname over een langer tijdsverloop uitstrekken, indien de coagulatie uiterst langzaam geschiedt. Daarbij neemt het aantal zilverdeeltjes per volume-eenheid af, maar de zilverdeeltjes zelve nemen toe in massa. Het aanrakingsoppervlak der twee fasen verkleint zich daarbij, wat m.i. de inwendige wrijving verlagen zal. Nu is door BUGLIA ¹⁾ gevonden, dat gehomogeniseerde melk grotere inwendige wrijving vertoont dan gewone.

1) BUGLIA, Kolloid-Zeitschrift II, 353.

Bij het homogeniseeren, hetgeen geschiedt door de melk met kracht tegen een agaten plaat te spuiten, worden de vetbolletjes uiterst fijn verdeeld: hun aantal wordt dus grooter, het aanrakingsoppervlak der twee fasen neemt dus toe. Daarbij vermeerderd de viscositeit.

Deze waarneming is een steun voor mijn opvatting van de coagulatie in den zilversol.

6°. FLEMING's methode.

FLEMING bestudeerde de snelheid, waarmede kiezelzuursol coaguleert. Hij werkte niet met door dialyse gezuiverde sols, maar met de vloeistof, die ontstond, wanneer hij eene bepaalde hoeveelheid waterglasoplossing in de berekende hoeveelheid zoutzuur uitgoot.

Op deze wijze kreeg hij sols van bepaalde concentratie; van af het oogenblik van ontstaan werden deze steeds onder dezelfde omstandigheden gehouden.

Den invloed van de H-ionen bestudeerde hij met toevoeging van bepaalde hoeveelheden zoutzuur of zwavelzuur, dien der OH-ionen door toevoeging van waterglasoplossing van bekend alkaligehalte. Hij vond, dat geringe hoeveelheden OH-ionen de snelheid van stollen zeer vergrooten; bij stijgende OH-ionconcentratie evenwel wordt de gelvorming vertraagd.

Waterstof-ionen werken bij geringe concentraties vertragend, bij hooge versnellend, maar lang niet in die mate als de OH-ionen bij lagere concentratie.

Het bleek, dat HCl sterker werkzaam was dan zwavelzuur, dus $\text{Cl} > \text{SO}_4$.

Deze uitkomsten kunnen dienen om PAPPADA's afwijkende resultaten met ZnSO_4 , CaSO_4 , HgCl_2 , KCN en K_2CO_3 op te helderen. De zwak zure reactie der eerste drie zouten, dus de aanwezigheid van H-ionen in hunne oplossingen, vertraagt de coaguleerende werking; de twee laatste zouten bezitten een sterk alkalische reactie, de in hunne oplossingen aanwezige OH-ionen zullen dus de coagulatie zeer versnellen.

Algemeene conclusies uit de resultaten der besproken methoden.

Bij het nagaan der regelmatigigheden in de vorige bladzijden beschreven, valt op, dat er duidelijk verschil bestaat tusschen positieve en negatieve sols, d. w. z. tusschen sols, wier deeltjes in het electrisch veld als positief geladen gedragen, en sols, wier deeltjes zich in die omstandigheid voordoen als negatief geladen.

We vinden, dat in vele gevallen HARDY's regel van toepassing is: dat n.l. de valentie van het ion, welks lading in teeken tegengesteld is aan die der soldeeltjes, de coaguleerende werking van een electrolyt bepaalt.

Toch zijn er te veel afwijkingen en grilligheden, dan dat we deze zonder nadere beschouwing mogen voorbijgaan.

In de eerste plaats de werking der mercuri-, lood- en cadmium-ionen. Deze ionen werken even sterk als trivalente kationen. Indien de valentie alleen de coaguleerende werking bepaalde, zou dit niet mogelijk zijn. Opmerkelijk is bovendien, dat de zouten dezer drie metalen abnormaal geringe ionisatie vertoonen.

De sterke werkzaamheid der cadmium-ionen bepaalt zich alleen tot den zwavelcadmium-sol; die der andere is gevonden tegenover arseen-trisulfidesol en zilversol.

Tegenover de sterke werking van het mercuri-ion op den zwavelarsenicum-sol staat de uiterst geringe op den kiezelzuur-sol, zoowel als sublimaat, als in den vorm van mercuri-cyanide. Reeds is op een verklaring van dit bijzondere geval gewezen.

Het lood-ion vertoont, al naar het anion, waarmee het verbonden is, verschillende werking. Als chloraat werkt het zwakker dan een zout van een monovalent metaal, als acetaat even sterk als een zout van een trivalent metaal, terwijl azijnzuur zelf uiterst zwak coaguleerend werkt.

In de tweede plaats zijn er in de numerieke verhoudingen tusschen de coaguleerende werking van poly- en monovalente ionen zeer groote onregelmatigheden.

Ja, zelfs is er somtijds tusschen de coaguleerende werking van een mono- en een divalent-ion veel minder verschil, dan tusschen die van aequivalente ionen onderling.

Voorbeelden vinden we in PAPPADA's onderzoek over den kiezelzuur-sol. Caesiumchloride werkt \pm 5.5 maal sterker dan lithiumchloride, terwijl strontiumchloride ruim 2.5 maal sterker werkt dan kaliumchloride.

v. SCHROEDER's onderzoek aangaande den gelatinesol doet verder zien, dat ook hier de valentie geen bijzonder groote rol speelt. Het divalente magnesium werkt zwakker dan de monovalente kationen.

Stellen we de resultaten der verschillende methoden naast elkaar, dan blijkt, dat er niet veel te vergelijken valt, want de werking van één stel zouten van voldoende omvang is nimmer voor een voldoende aantal sols volgens éénzelfde methode nagegaan.

Er blijkt uit de tabellen, dat de plaats van een kation in de reeksen niet zoozeer afhangt van den aard van het anion, dan wel van den aard van den sol. Let men bijvoorbeeld op reeksen voor sol I (As_2S_3 -sol onderzocht door LINDER en PICTON) dan blijken deze nagenoeg geen verschillen te vertoonen; slechts het magnesium-ion werkt in combinatie met chloorion aanzienlijk sterker dan in combinatie met SO_4 -ion.

Voor elken sol geldt voor vele electrolyten, dat kationen en anionen elkaar zeer weinig beïnvloeden in hunne coaguleerende werking.

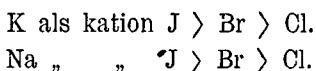
Toch mogen we deze conclusie niet al te ruim nemen. Dat zien we bij beschouwing der tabellen voor de anionen.

Voor de voornaamste kationen zijn tabellen opgesteld, waarin de anionen gerangschikt zijn naar hunne coaguleerende werking.

De reeksen zijn hier minder regelmatig dan in de tabellen der kationen en voor éénzelfden sol is de reeks der anionen aanmerkelijk verschillend, alnaarmate H- K- of Na als kation fungeert; vooral bij sol I is dit het geval.

Daarentegen is tusschen de reeksen voor den kiezelzuursol, door PAPPADÀ onderzocht, nogal overeenstemming.

We vinden bijv.:



Voor de tabellen der anionen geldt in nog sterkere mate dan voor die der kationen, dat er te weinig vergelijkbaar materiaal is.

Zeer merkwaardig is nog het gedrag der organische anionen, die soms (bijv. tegenover den CdS sol) eene bijzonder sterke, soms eene zeer zwakke werking vertoonen.

Zoo werkt CH_3COO -ion tegenover H en Na-ion als kationen het zwakst van alle andere anionen op de zwavelarsenicum- en zwavelkopersols, maar overtreft vele andere, indien het als natriumacetaat op den zwavelcadmiumsol werkt. Er is reeds bij de bespreking van de methoden op deze bijzonder sterke werking gewezen.

Regelmatigheden, die vaak terug keeren, zijn:

$\text{SO}_4 \succ \text{Cl}$ hetgeen twaalf malen voorkomt tegenover $\text{Cl} \succ \text{SO}_4$ wat drie malen wordt aantreffen. Evenzoo vinden we vaak $\text{Cl} \succ \text{NO}_3, \text{SO}_4 \succ \text{NO}_3, \text{Cl} \succ \text{CO}_3, \text{Br} \succ \text{Cl}$; slechts een enkele maal het omgekeerde.

In het algemeen kan men zeggen dat de factoren, die de werking van een ion bepalen, gezocht moeten worden zoowel in het ion zelf als in den sol. De grootte der elektrische lading, dus de valentie, speelt

in vele gevallen een rol. Inhoeverre er evenwel verband bestaat tusschen de coaguleerende werking van een ion en zijn volume, gewicht en beweeglijkheid aan den eenen, en aard, grootte, gewicht, lading, osmotische druk, Brownsche bewegingen der soldeeltjes aan den anderen kant, moet nog worden uitgemaakt.

Wat aangaat de behandelde sols zal het duidelijk zijn dat gelatine- en kiezelzuursol een bijzondere plaats innemen. Evenzoo gedragen de eiwitsols zich tegenover electrolyten op zeer bijzondere wijze. In een volgende verhandeling zal ik deze sols bespreken.

(Wordt vervolgd).

Boekaankondiging.

WOLFGANG OSTWALD. Grundriss der Kolloïdchemie. Mit einem Porträt von THOMAS GRAHAM. Dresden 1909. Verlag von THEODOR STEIN-KOPFF. M. 12.

OSTWALD's boek is het eerste, dat de geheele kolloïdchemie van uit een bepaald standpunt beziet.

Kolloïden zijn systemen uit twee fasen en hunne eigenschappen en werkingen hangen af van de wijze van verdeeling dezer fasen, van hun aggregatietoestand, van hun chemisch karakter.

In verband met den aggregatietoestand der kolloïdphase, in het algemeen met den naam „disperse phase” aangeduid, onderscheidt OSTWALD twee groote groepen van kolloïden, n.l. suspensoiden en emulsoiden. De eerste groep is gekenmerkt door den vasten aggregatietoestand der disperse phase, de tweede door den vloeibaren toestand van dit deel van het systeem.

Tusschen beide groepen zijn overgangen, evenals tusschen vast en vloeibaar.

Als voorname factor ter karakteriseering van kolloïden is de dispersiteitsgraad te noemen, waaronder OSTWALD verstaat de verhouding tusschen het absolute oppervlak en het volume der disperse phase. Over deze verhouding kan de ultra-mikroskoop ons een idee geven.

Theoretisch is de dispersiteitsgraad eene grootheid, die voor continue af- en toename vatbaar is. Neemt de dispersiteitsgraad toe, dan neemt het oppervlak der disperse phase toe en de grootte der kolloïddeeltjes neemt af. De oppervlakte-energie zal dus toenemen.

Bij steeds kleiner worden der deeltjes komt men in het gebied der moleculair-dispersoiden.

Volgens OSTWALD bestaat dan de disperse phase geheel uit „oppervlak”. Dit is niet te verdedigen. Immers een oppervlak is alleen in verbinding met onderliggende materie denkbaar, en bij enkele moleculen is daarvan geen sprake.

Al is de dispersiteitsgraad een continu af- en toenemende grootheid, ze kan toch dienen ter klassificatie der kolloïden, want met verandering

van dispersiteitsgraad veranderen verscheidene eigenschappen praktisch discontenu. Bijv. de mikroskopische en ultra-mikroskopische zichtbaarheid, dialyseerbaarheid, kookpuntsverhoging en vriespuntsverlaging.

Reeds heeft ZSIGMONDY eene classificatie op dergelijken grondslag gegeven. Men kan zich voorstellen, dat de verdeeling der disperse phase steeds voortschrijdt en ten slotte een moleculaire verdeeling bereikt wordt.

OSTWALD gebruikt daarvoor den naam moleculair-dispersoïd, bij electrolyt-oplossingen iondispersoïd (THE SVEDBERG). Dergelijke benamingen zijn zeer zeker te billijken. Maar een naam als moleculair-disperse phase kan verwarrend stichten. Dit blijkt op blz. 254, waar OSTWALD door toevoeging van een electrolyt aan een sol, *zonder dat eenige* afzetting plaats vindt, een systeem van drie fasen laat ontstaan. Zoo zou dus een oplossing van keukenzout uit 2 of eigenlijk uit 3 fasen bestaan: water, moleculen zout en ionen! In het quadrupelpunt ijs, zout, oplossing, damp had men dan 6 fasen!

De dispersiteitsgraad van een kolloïd stelt slechts eene gemiddelde waarde voor, daar de afmetingen der kolloïddeeltjes niet alle dezelfde zijn.

De veranderingen, die een kolloïd ondergaat, onder den invloed van andere stoffen, verhoging van temperatuur etc. zijn:

- 1e. Wijzigingen in den dispersiteitsgraad.
- 2e. Wijzigingen in de homogene verdeeling der fasen.

Op de verdere indeeling en combinatie der toestandsverandering zal hier niet worden ingegaan.

De bereiding van kolloïde oplossingen wordt behandeld van uit het standpunt der dispersiteitsveranderingen. Verwezen wordt bovendien naar het werk van THE SVEDBERG over dit onderwerp, dat binnenkort zal verschijnen.

Kolloïde oplossingen kunnen door verhoging van dispersiteitsgraad of door vermindering daarvan ontstaan. De wijziging van dispersiteitsgraad kan langs mechanischen, electrischen, chemischen, photochemischen, thermischen weg geschieden, maar kan ook vrijwillig plaats vinden. Het laatste is het geval bij het ontstaan van suspensoiden uit klei, ultramarijn, indigo, onder bepaalde omstandigheden, of van emulsoïden uit eiwitlichamen, uit lecithine en cholesterine.

Het in kolloïde oplossing gaan kan verder door een eigenaardige, veel bestudeerde, maar nog lang niet geheel opgehelderde werking van ionen geschieden (peptisatie). LOTTERMOSER vond een optimum van concentratie dezer solvormende ionen.

Over KUZEL's methode van „Anätzung” wordt meegedeeld, dat afname der metaalpartikeltjes tot die afmetingen, welke ze voor kolloïde oplossing geschikt maken, volgens v. WEIMARN, de oorzaak van de solvorming is. Waarschijnlijk echter lijkt het OSTWALD een electrische werking der OH- of H-ionen, in verband met PERRIN's onderzoekingen.

Zeer uitvoerig worden behandeld: „Gelatinerung”, „Quellung”, „Adsorption” en „Coagulation”; de eerste twee als verschijnselen, waarbij de dispersiteitsgraad wordt veranderd, maar de homogene verdeeling zich

niet wijzigt; de adsorptie, waarbij verandering van homogene verdeling, zonder wijziging van dispersiteitsgraad optreedt, en de coagulatie als een verschijnsel van verandering van beide. Boven het hoofdstuk (20) over Adsorption is het opschrift weggefallen. Bij de negatieve adsorptiën mis ik den naam van Prof. VAN BEMMELN, die deze (Z. f. Anorg. XXIII, 111) heeft behandeld. De chemische theorie van BRAILSFORD ROBERTSON, die de absorptieformule als een bijzonder geval der massawerkingswet opvat, wordt door OSTWALD terecht verworpen.

Uit het hoofdstuk over de coagulatie zien we, dat er nog heel veel stof tot onderzoek op dit gebied te vinden is. Op enkele onjuistheden wil ik attent maken. Blz. 459 moet de reeks $Cs < Bb < K < Na > Li$ zijn $Cs > Bb > K > Na > Li$. Op blz. 499 wordt van de geringe coagulerende werking van mercurizouten gesproken ten opzichte van cholesterine en vermeld dat deze bij anorganische suspensoiden (mastix, blz. 484) wordt teruggevonden. Daarbij wordt evenwel onvermeld gelaten de bijzonder krachtige werking van $HgCl_2$ tegenover zwavelarsenicum sol (LINDER en PICTON).

Het boek van OSTWALD is een groote aanwinst voor de kolloïdchemie. Voorzien van een zeer rijke literatuuropgave, auteurs- en zaakregister is het ieder, die zich op de hoogte der kolloïdchemie wil stellen, aan te bevelen.

H. W. W.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

C. M. DUONT, Directeur der Hollandsche Melksuikerfabriek, Palestrinastraat II, Amsterdam.

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

* *

Conferentie voor Voedingsmiddelscheikunde.

Voor correspondentie met de Commissie voor Voedingsmiddelscheikunde gelieve men, van 1-15 Augustus, zich *uitsluitend* te wenden tot den voorzitter, Prof. Dr. H. P. WIJSMAN, Hei en Duin, Huis ter Heide bij Utrecht.

De secretaris J. S. MEULENHOF.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Aan het Deli-Proefstation te Medan (O.k. van Sumatra) is te vervullen de betrekking van Chemisch Assistent. Traktem. f350 p. m. met jaarl. opkl. van f50 p. m. tot f600 max. Vrij overtocht, event. met gezin, 2^e kl. Nordd. Lloyd. Br. met uitvoerige toelichting en refer., waaruit blijkt, dat men *accuraat analyst* is, aan den Dir. van het D. P. S.

* *

B. en W. van Amsterdam brengen ter kennis, dat voor den cursus 1909/10, of zooveel korter als noodig mocht blijken, bij het Opb. Middelb. Ond. aldaar moet worden benoemd, om onderwijs te geven aan de 3^e H. B. S. met 5-j. cursus voor jongens: een tijdelijke leeraar in de scheikunde en assistent bij de lessen in de practische scheikunde (te zamen 4 uren per week), op eene jaarwedde van f100 per wekelijksch lesuur. Sollicitanten wordt

verzocht hunne op zegel geschreven adressen (welke aan B. en W. moeten worden gericht), benevens de bij de Wet vereischte stukken gefrankeerd in te zenden ter Gemeente-Secretarie, afd. Onderwijs, vóór of op 3 Augustus a.s.

Nadere inlichtingen zijn te bekomen bij Dr. D. COELINGH, directeur van genoefde school.

Met ingang van 1 September is, op zijn verzoek, eêrvol ontslag verleend aan den Heer A. J. C. DE WAAL, chem. doct., als assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden en voor het tijdvak van 1 September tot en met 31 December 1909 is als zoodanig benoemd Dr. H. J. TAVERNE, te Leiden.

Te Sneek is benoemd tot definitief leeraar in scheikunde en warenkennis aan de H. B. S., en natuur- en scheikunde aan 't gymnasium Dr. P. C. J. EUWES, thans tijdelijk leeraar aan die inrichtingen.

De Heer W. C. KIMMIZER, te Amsterdam, is voor het studiejaar 1909/10 benoemd tot assistent van den buitengewoon hoogleeraar Dr. G. HONDIUS BOLDINGH bij diens onderwijs aan de pharmaceutisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

Bij Kon. besl. van 22 Juli is benoemd tot leeraar aan de R. H. B. S. te Zierikzee Dr. T. DE HAAN, thans tijdelijk leeraar aan die school.

Laboratorium van het Departement van Financiën. Den 1sten Augustus 1884 trad eene wet in werking, waarbij, op meer wetenschappelijke wijze, het suikeronderzoek zou plaats hebben. Onder leiding van Prof. Dr. J. W. GUNNING werden toen twee laboratoria opgericht, één te Amsterdam (onder Jhr. W. ALBERDA VAN EKENSTEIN, T.) en één te Rotterdam (onder Dr. H. J. VAN 'T HOFF; dit laatste laboratorium werd echter op 11 Sept. 1893 opgeheven).

Op de geschiedenis en de praestaties van het „Suikerlaboratorium” hopen we spoedig terug te komen.

Bij de St.Ct. No. 173 zijn gevoegd de statuten der volgende Naamlooze Vennootschap: „Eerste Nederlandsche Stoomfabrieken tot bereiding van Carbolineum Glansverf „Premier” te Dordrecht”. Doel: het fabricceeren en in den handel brengen van een nieuw soort carbolineum glansverf en het fabricceeren van en den handel in aanverwante artikelen. Duur: 29 jaren. Kapitaal f100000. De vennootschap wordt beheerd door 3 directeuren, onder toezicht van ten hoogste 5 commissarissen. Voor de eerste maal zijn benoemd tot commercieel directeur de Heer A. J. J. VAN DER REST, exporteur te Dordrecht, en tot technisch directeur de Heer A. L. H. TEVONDEREN, rentenier te Roermond.

De St.Ct. van 16 Juli bevat de Wet van 30 Juni 1909 tot wijziging en verhooging van het 5e Hoofdstuk der Staatsbegroting voor het dienstjaar 1909. Deze aanvullingen betreffen de uitgaven noodig voor het in dienst stellen van het centraal laboratorium ten behoeve van het Staatstoezicht op de volksgezondheid.

In eene instructie ter uitvoering van het Kon. besluit van 12 Juli l.l., omtrent vrijdom van den accijs op de suiker, wordt o.a. medegedeeld, dat voor een vrijdom reeds dadelijk de zeepfabrieken in aanmerking komen. Niet meer dan 25 kilogram suiker mogen daarvoor tegelijk worden vermeld. De hoeveelheid suiker, die geacht moet worden benoedigd te zijn bij de vervaardiging van 100 kilogram zeep, hangt af van de soort en de kwaliteit der te vervaardigen zeep en wisselt van 2 tot 25 kilogram. In de

beste qualiteiten zeepen wordt slechts 15 pct. suiker gebruikt, welke hoeveelheid grooter wordt naarmate de zeep minder van hoedanigheid is, daar dan de suiker mede tot vulling dient, teneinde vetten (talk) uit te sparen.

Stbl. No. 266 bevat een Kon. Besl. van 12 dezer, tot intrekking van het Kon. Besl. van 9 December 1889 (Stbl. No. 176), laatstelijk gewijzigd bij Kon. Besl. van 3 Februari 1902 (Stbl. No. 15) en tot vaststelling van een algemeen maatregel van bestuur, als bedoeld bij de artikelen 5 en 11 der Arbeidswet.

Art. 1. Voor de hieronder genoemde bedrijven worden de bij ieder vermelde afwijkingen vergund en vrijstellingen verleend van bepalingen der bovenaangehaalde wet onder de voor ieder gestelde voorwaarden, met dien verstande, dat het aantal uren, gedurende welke door personen beneden zestien jaren en door vrouwen arbeid wordt verricht, niet meer dan elf per etmaal bedragen, behoudens het bepaalde bij artikel 5, derde lid, der wet en dat de arbeid van personen beneden zestien jaren en van vrouwen in elk geval worde afgewisseld door een rusttijd van ten minste een uur tusschen 11 uren des voormiddags en 3 uren des namiddags.

II. Glasblazerijen. (Bedrijf uitgeoefend in) 1^o. Het is vergund gedurende één jaar na de afkondiging van dit besluit den arbeid bij smelt- of koelovens van een mannelijk persoon van 14-jarigen leeftijd en gedurende twee jaren na de afkondiging van dit besluit den vermeldden arbeid van een mannelijk persoon van 15-jarigen leeftijd op zoodanige uren te doen aanvangen en te doen eindigen als het bedrijf eischt, onder voorwaarde, indien die uren andere zijn dan de in artikel 5, eerste lid, der wet genoemde, dat na een werktijd van ten hoogste vijf uren hem ten minste een half uur rust worde gegeven en dat, waar met afwisselende dag- en nachtploeg wordt gewerkt, dezelfde personen slechts om de andere week in de nachtploeg arbeid verrichten.

2^o. Wordt vrijstelling verleend van de verplichting om de werkuren te vermelden op de in artikel 11 der wet bedoelde lijst, voor de glasblazerijen, waar met één ploeg wordt gewerkt.

IV. Steenbakkerijen. (Bedrijf uitgeoefend in). Wordt vrijstelling verleend voor het tijdvak van 1 April tot 1 November van de verplichting om de werkuren te vermelden op de in artikel 11 der wet bedoelde lijst voor zooveel betreft die personen beneden zestien jaren, en vrouwen, wier arbeid bestaat in het op den kant zetten en het van de steenplaatsen naar de stapels brengen van de ongebakken steenen, en achter wier namen op die lijst is vermeld, dat zij dien arbeid verrichten.

V. Verduurzaamde levensmiddelen of van vruchtensappen. (Bedrijven uitgeoefend in fabrieken van). 1^o. Het is vergund in het tijdvak van 1 Mei tot 1 November den arbeid van eene vrouwelijke persoon boven zestien jaren te doen eindigen te 9 uren des namiddags, onder voorwaarde dat haar arbeid niet vroeger aanvangt dan te 7 uur des voormiddags en dat na een werktijd van ten hoogste vijf uren haar ten minste een half uur rust worde gegeven.

2^o. Wordt vrijstelling verleend voor het tijdvak van 1 Mei tot 1 November van de verplichting om de werkuren te vermelden op de in artikel 11 der wet bedoelde lijst, onder voorwaarde, dat op die lijst vermeld worden de tijden, gedurende welke in gewone omstandigheden rust wordt gegeven.

Art. 2. Het is vergund voor elk bedrijf, waarin het reinigen van werktuigen, toestellen of gereedschappen, of van werklokalen en toebehooren bezwaarlijk kan geschieden gedurende de gewone bedrijfswerkzaamheden, die reiniging door eene vrouw, die haar 23^{ste} jaar voleind heeft, te doen geschieden tusschen 7 en 10 uur des namiddags onder voorwaarde, dat de vrouw geen andere werkzaamheden in of vóór de onderneming verricht.

Stbl. No. 270 bevat een Kon. Besl. van 13 Juli, houdende wijziging van de bepalingen omtrent de azijnmakerijen, waarin waterhoudend calciumacetaat als grondstof gebruikt wordt.

Stbl. No. 207 bevat een besluit van de 30sten Juni 1909, waarbij met in-trekking van het Kon. Besl. van 11 Mei 1907 (Stbl. No. 100) worden aangewezen de buitenlandsche instellingen en technische hoogeschoolen, bedoeld in art. 120 der hooger-onderwijswet, alsmede diploma's en getuigenschappen, bedoeld in dat wetsartikel, en de daaraan verbonden vrijstellingen (van verschillende examina) worden omschreven.

* *

Aan het verslag van den hoofdingenieur voor het Stoomwezen over 1908 is het volgende ontleend.

Op 1 Jan. 1909 stonden 14,170 stoomketels en 2961 stoomtoestellen, andere dan ketels, onder toezicht der ambtenaren voor het Stoomwezen; op 1 Jan. 1908 waren de cijfers resp. 374 en 192 lager. Ter beantwoording van de wel gedane vraag, welk soort ketels het meest hier te lande voorkomt, en ook tot vergelijking met den toestand in het buitenland, voor zoover die bekend is, zijn de ketels in het verslag in zeven rubrieken ondergebracht: 1. scheepsketels met één of meer vuurgangen en met vlampijpen 2901; 2. staande ketels met inwendige vuurkist en met water- of vlampijpen 3086; 3. waterpijpketels (met uitwendige vuurplaats) 307; 4. ketels van het locomobiel- of locomotief-type 1389; 5. fabrieksketel met of zonder kook- of warmbuizen en met uitwendige vuurplaats 479; 6. fabrieksketels met een of meer stookbuizen 5377; 7. geslagen of gegoten ijzeren laagdrukketoets tot verwarming 440; 8. kalkbluschketels, waarbij de stoomvorming niet plaats vindt door inwerking van vuur, doch langs scheikundigen weg, zijn niet onder een der 7 rubrieken te brengen.

In 1908 werden beproefd 936 oude en 683 nieuwe stoomketels, 442 nieuwe 178 oude stoomtoestellen andere dan ketels, en werden inwendig onderzocht 8367 stoomketels en 322 stoomtoestellen, andere dan ketels. Het aantal andere onderzoekingen aan ketels bedroeg 24,212 en aan stoomtoestellen 3345.

Na inspectie bleken dadelijk gevaar op te leveren 85 stoomketels, 2 stoomtoestellen, indirect gevaar 366 stoomketels, 7 stoomtoestellen, kleine gebreken te hebben 6491 stoomketels, 213 stoomtoestellen; zonder gebreken te zijn 1586 stoomketels, 2825 stoomtoestellen a. d. k.

De klachten over onvoldoende reiniging zijn minder dan in vorige jaren. De reiniging geschiedt in sommige groote fabrieken meer en meer vóór het voedingswater in den ketel wordt gebracht, bijv. door toevoeging van kalk en soda, ook wel wordt soda met het voedingswater in den ketel gebracht en werkt zulks ook goed, wanneer het op deskundige wijze geschiedt en behoorlijk voor spuien wordt gezorgd. Soms wordt daarbij te wild omgesprongen met bijtende soda, zoodat de koperen kranen worden aangetast en de ketel ook wel gaat opkoken.

Het gemis van een reserveketel is nog dikwijls oorzaak, dat de reiniging overhaast moet geschieden in veel te warme en vochtige ketels, waarin de werklieden het niet lang kunnen uithouden; waar bij het onderzoek het reinigen nog te wenschen bleek over te laten, moest zulks dikwijls binnen korteren termijn worden herhaald. In verschillende groote inrichtingen bleek men allengs het nut van een reserveketel in te zien, doch deed zich herhaaldelijk het geval voor, dat vrij spoedig het bedrijf overeenkomstig werd uitgebreid en de toestand dus weder werd als vroeger. Waar oordeelkundige reiniging plaats vond langs chemischen en mechanischen weg, bleek het echter soms mogelijk het inwendig onderzoek van meerdere ketels in eenzelfde inrichting tegelijk op een Maandag te doen geschieden, wanneer die Zaterdagmiddags waren afgeblazen. Behalve het haastig schoonmaken, brengt het gemis van een reserveketel dikwijls mede, dat de ketel te vlug wordt opgestookt, tot groot nadeel van den levensduur, daar zulks aanleiding kan geven tot het kraken der frontlenzen en het afspringen van nagelkoppen der (eventueele) hoeksteunen. Verwaarloosde ketels werden in den laatsten tijd wel eens afdoende gereinigd door speciaal daartoe opgeleide werklieden eener Amsterdamsche firma, die den ketelsteen weten te verwijderen zelfs op plaatsen van den ketel, ontoegankelijk voor de gewone ketelbikers of sjouwerlieden.

Waar daartoe beweegkracht voorhanden is, geschiedt het ketelbikken ook met succes door pneumatische bikhamers, al is daarbij de stofont-

wikkeling zoo hevig, dat de werklieden niet lang in den ketel kunnen vertoeven en met aspirators moeten gewapend zijn.

Gewezen wordt in het verslag op de electricische en (of) autogene lassching, waarvan reeds spraak was in het vorig verslag. Van groot belang mag daarbij heeten dat de herstelling door bekwame werklieden en met goede gereedschappen geschiedt: de ingenieur in het 3e district, waar de meeste der bedoelde herstellingen werden uitgevoerd, vermeldt een geval, waarbij genomen proeven met het gelaschte materiaal geheel onvoldoende uitkomsten opleverden. Ook deed zich het geval voor, dat een opgelascht (of opgesmolten) gedeelte materiaal niet goed vasthechtte, doch na afloop der herstelling weder uitviel en een der districtshoofden vermeldt een geval, waarbij een bootketel in Duitschland door autogene lassching was hersteld op den bodem, ter plaatse van diepe uiteringen, welke volgens de lengte vrijwel aaneengeschakeld waren. Van het uiterst gewicht is de materiaalkwestie bij stoomketels. Het betrekkelijk hooge phosphor- en (of) zwavelgehalte, dat wel wordt aangetroffen, maakt het vloeijzer ongeschikt tot verwerken in de ketelmakerij. Was de ramp te Eygelshoven te wijten aan vloeijzer met veel te hoog phosphorgehalte, een hoog zwavelpercentage bleek de vermoedelijke oorzaak te wezen van scheuren in de volle plaat bij een ketel met onderliggende vuurplaats; toevallig werden deze scheuren intijds ontdekt tusschen een herbeproeving door de gebruikers van den ketel zelf verricht en is dientengevolge de ketel in tijds hersteld en een ongeluk voorkomen. Ofschoon vooral de ramp te Eygelshoven tengevolge zal hebben (en wellicht reeds heeft), dat aan de staalwerken nog nauwkeuriger dan vroeger de chemische analyse wordt nagegaan en metallografische proeven genomen, zoo is het voorzeker te betreuren, dat nog geen voldoende maatstaf is aan te geven om van een reeds gereed zijnden ketel op eene eenvoudige en vooral vlugge wijze na te gaan of het gebruikt materiaal voldoende betrouwbaar mag heeten. In een rapport van de commissie uit het Kon. Inst. van ingenieurs, benoemd tot herziening der alg. voorschriften voor ijzer, en op 1 Maart 1909 aan de leden toegezonden, wordt de wenschelijkheid uitgesproken, dat zooveel mogelijk proeven genomen en gegevens verzameld worden aangaande de nieuwere wijzen van keuring; meent de commissie, dat nog geen bepaalde cijfers of andere eischen als minima kunnen worden voorgeschreven, doch acht zij het mogelijk, dat binnen eenige jaren die beproevingswijzen, als daar zijn slagproeven met ingekepte staven, metallografisch onderzoek en chemische analyse, op den voorgrond zullen treden.

Op 1 Jan. 1909 waren in het geheel 14170 stoomketels in 4937 fabrieken, 510 watergemalen, 323 inrichtingen (met laagdrukverwarmingsketels), 247 passagiers- en goederenbooten (buitenlandsche vaart), 920 idem (binnenl. vaart), 965 sleepbooten, 812 vaartuigen voor de visscherij, 2034 locomotieven, locomotieven enz. (waaronder niet de stoomketels der locomotieven bij de spoorwegdiensten). Het verwarmingsoppervlak in M². was in het geheel 609257,0. Onder de 14170 ketels zijn 9141 van binnenl. en 5029 van buitenl. fabriek. De vermeerdering der ketels bedroeg in 1908: 2.71 tegen 2.57 in 1907; de vermeerdering van het verwarmd oppervlak was in 1908: 5.02 tegen 3.39 pct. in 1907. Het aantal stoomketels is van 1 Jan. 1884 tot 1 Jan. 1909 verdubbeld, het verwarmd oppervlak verdubbelde van 1 Jan. 1883 tot 1 Jan. 1909.

In 1908 werden 14 processen-verbaal opgemaakt en wel 9 krachtens art. 22 der stoomwet; de meeste wegens overbelasting of vastzetten van veiligheidskleppen, al dan niet gepaard aan overschrijding der bij de akte van vergunning toegestane stoomspanning.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Congrès international de l'alimentation, tenu à Gand du 7 au 9 Novembre 1908. Compte-rendu publié par le Bureau. 2^e Fascicule: Suite des Rapports et Procès-verbaux des Séances. Gand, Imprimerie I. VANDERPOORTEN, Rue de la cuiller 18.

- M^{lle} I. IOTAYKO et M^{lle} V. KIPIANI, Le Végétarisme et son influence sur la santé publique, le commerce, l'industrie et l'économie de la nature. Suppl. au 2^e Fascicule du Compte rendu du Congrès international de l'alimentation. Bruxelles, Imp. L. PATERNOTTE, Rue de la Montagne 90.
- A. VAN RAALTE, Rapport over 1909, 2^e kwartaal, van den Gemeentelijken Keuringsdienst te Dordrecht.

Ingekomen verhandelingen.

- P. C. ROMKES, De beteekenis van de bestanddeelen onzer voeding voor het menscheijk lichaam.
- ERNST COHEN, Een nieuwe besmettelijke ziekte van het Tin: de Forceerziekte.
- H. A. LORENTZ, De beschouwingenswijzen van de theorie der gassen, op ander gebied toegepast.
- W. STORTENBEKER, Dr. W. F. Koppeschaar (in memoriam).
- J. OLIE JR., Over den invloed van bestraling met kathodestrallen op de activiteit van metallisch uraan.
- M. J. VAN 'T KRUYLS, De bepaling van BaSO₄ bij aanwezigheid van stoffen, die de uitkomst beïnvloeden.
- R. S. TJADEN MODDERMAN, Een photochemisch onderzoek van het jaar 1736.
- J. J. BLANKSMA, De nitroderivaten van het 3.5-dibroomtoluol.
- J. J. BLANKSMA, Acetylering met azijnzuuranhydride en zwavelzuur.
- N. H. COHEN, Vet uit dadapzaad (van Erythrina Hypaphorus).

Correspondentie.



Het adres van ondergeteekende is vanaf 2 Augustus weer Leiden, Burg. Wasstraat 37.

W. P. JORISSEN.

C. te W. vraagt: I. Bij diepboringen verkrijgt men soms water, waarvan de helderheid te wenschen overlaat (melkachtig), doch dat helder wordt als de pomp eenige dagen of weken (maanden) gebruikt is geworden. Wat is de oorzaak van deze verandering en verandert het altijd?

II. Als men weten wil of op zekere diepte goed drinkwater te verkrijgen is en het proefpompen levert water, dat (overigens goed), niet helder is, hoe dient men dan te werk te gaan?

III. Als het water ook als waschwater dienst moet doen, welke hardheid en welk ijzergehalte (als ook chloorkalk gebruikt zal worden) kan men dan toestaan?

Antw.: In overeenstemming met een van bevriende deskundige zijde ontvangen antwoord kunnen wij U het volgende mededeelen:

I en II. Een nieuwe pijp wel kan water leveren, dat troebel is door klei en fijn zand. Een goed filter kan dit echter verhelpen. Ook kan de troebeling worden veroorzaakt door oxydatie van ferrohydrocarbonaat; kort na het oppompen is de kleur dan wel witachtig. (Maar dit kan niet het door den Heer C. vermelde verschijnsel verklaren, want het later helder worden zou er op wijzen, dat het water dan ijzer vrij zou zijn geworden.) Is de buis slecht geasphalteerd, dan kan het water troebel zijn door asphalt. Een onderzoek naar den aard van de stof, die de troebeling veroorzaakt, is noodig. Eveneens is het wenschelijk te onderzoeken, of de samenstelling van het water na eenige dagen of weken veranderd is.

III. Men wast zich in allerlei plaatsen met water van zeer verschillende hardheid. Een wasscherij zal goed doen met de hardheid weg te nemen door middel van soda of (en) natriumhydroxyde en te ontijzeren.