

# CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Hetauteursrecht van den inhoud van dit blad wordt verzekerd volgens de Wet v. 28 Juni 1881, St. bl. N<sup>o</sup>. 124

Nr. 14.

8 April 1911.

8<sup>e</sup> Jrg.

INHOUD: Prof. Dr. H. A. LORENTZ, J. H. van 't Hoff † en J. M. van Bemmelen. † — Dr. J. J. POLAK, Quantitatieve toepassing van de Indicatorentheorie op de volumetrische analyse. — Dr. W. E. RINGER, Over het snel meten van de waterstofionenconcentraties van vloeistoffen (laboratoriummededeeling). — Boekaankondiging. — Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

J. H. VAN 'T HOFF † EN J. M. VAN BEMMELEN †

DOOR

H. A. LORENTZ. 1)

Op nieuw, weinige maanden slechts na den dood van BURCK en TREUB, hebben wij het droevige verlies te betreuren van twee mannen die de eer van Nederland op wetenschappelijk gebied hoog hebben gehouden en die het ons een voorrecht is geweest onder onze medeleden te tellen.

In JOHANNES HENRICUS VAN 'T HOFF, den 1<sup>sten</sup> Maart te Steglitz bij Berlijn overleden, ontviel ons één dier zeldzaam bevoorrechten, aan wie het gegeven is, dieper dan anderen in het wezen der dingen te zien en op elk vraagstuk dat zij behandelen, den stempel van hun vernuft te drukken. Zoo deed hij met rijpe ervaring in den bloeitijd van zijn werken, maar vroeger ook reeds, met al de stoutmoedigheid en het blijde vertrouwen der jeugd.

Nadat hij op 17-jarigen leeftijd — hij was op 30 Augustus 1852 te Rotterdam geboren — als student aan de Polytechnische School te Delft was ingeschreven en na twee jaren het examen als technoloog had afgelegd, bracht hij een jaar te Leiden door en werkte vervolgens eenigen tijd bij KÉKULÉ te Bonn en bij WURTZ te Parijs. Van daar teruggekeerd, voltooide hij zijne studiën onder leiding van E. MULDER te Utrecht, alwaar hij in 1874 promoveerde met een proefschrift:

1) Toespraak, gehouden in de vergadering van 25 Maart van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

„Bijdrage tot de kennis van cyanazynzuur en malonzuur.” Van meer beteekenis dan dit was echter zijn eenige maanden te voren uitgegeven „Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuurformules in de ruimte; benevens een daarmee samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen”. Het kleine geschrift zal altijd gedenkwaardig blijven, want het bevatte de kiem der thans tot zoo groote ontwikkeling gekomen stereochemie. De theorie van het „asymmetrische koolstofatoom” werd er in uiteengezet, met behulp daarvan de verklaring gegeven van isomerieën, die de oude structuurformules onopgehelderd lieten, en in aansluiting aan de denkbeelden die HERSCHEL, PASTEUR en RAMMELBERG over de draaiing van het polarisatievlak in kristallen hadden uitgesproken, werd het nauwe verband tusschen de optische activiteit en de aanwezigheid van een asymmetrisch koolstofatoom aangewezen. Op grond hiervan voorspelt VAN 'T HOFF de constitutie van de eenvoudigst samengestelde optisch actieve koolstofverbindingen uit verschillende klassen, en leidt hij de structuurformule van eenige lichamen af. Hij paste ook aanstonds zijne theorie op verbindingen met dubbel gebonden koolstofatomen toe, zoo op het maleïne- en fumarzuur, ter verklaring hunner isomerie.

Het ging met deze verhandeling zooals het meer gaat wanneer geheel nieuwe, tegen de heerschende opvattingen indruischende denkbeelden worden uitgesproken — en dit was hier in hooge mate het geval —; zij trok slechts weinig de aandacht. De victorie begon eerst het volgend jaar met de „Chimie dans l'espace”, en vooral met de in 1877 verschenen Duitse vertaling daarvan; VAN 'T HOFF was inmiddels leeraar aan de Veeartsenijschool te Utrecht geworden.

Later, in zijne „Dix années dans l'histoire d'une théorie”, kon hij erop wijzen dat alle tegenstand glansrijk was overwonnen. Hij liet niet na alle recht te laten wedervaren aan LE BEL, die onafhankelijk van hem tot soortgelijke denkbeelden was gekomen, en dankbaar den steun te gedenken, dien WISLICENUS aan de nieuwe theorie had geschonken. En thans, in onze dagen, wij weten allen hoe de stereochemie der koolstof — weldra gevolgd door die der stikstof, waartoe de stoot eveneens van VAN 'T HOFF uitging — een welgevestigd hoofdstuk van groote beteekenis voor de geheele scheikunde is geworden.

Het zijn uit den aard der zaak slecht enkele hoofdzaken, die in dit korte overzicht der helaas nu afgesloten roemrijke wetenschappelijke

loopbaan op den voorgrond kunnen worden gebracht. In de „Etudes de dynamique chimique” van 1884 zien wij VAN 'T HOFF eene geheel nieuwe richting inslaan. Het is de eerste groote stap op het gebied der physische chemie, waaraan hij verder zijn leven zou wijden. Het onderwerp is het vraagstuk van het scheikundig evenwicht. Breed is de opzet, overstelpend bijna de rijkdom aan gedachten, nu eens geheel uitgewerkt, dan weder vluchtig aangeduid. Ik bepaal mij er toe U te herinneren aan de fundamenteele onderscheiding der verschillende soorten van evenwicht, aan de welgeslaagde experimenteële bevestiging van de theoretisch afgeleide evenwichtsvoorwaarden, en bovenal aan de algemeene thermodynamische betrekking tusschen de omzettingwarmte en de verschuiving van het evenwicht bij temperatuursverandering. In woorden drukte VAN 'T HOFF het zóó uit: „tout équilibre entre deux états différens de la matière se déplace par un abaissement de la température, du côté de celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur”.

In nauw verband met de „Etudes” staat de verhandeling van 1886, „L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué”. Wij geven haar eene eereplaats omdat met haar de theorie der verdunde oplossingen begint. Ten einde ook op deze op eene dergelijke wijze als op gasvormige stelsels de wetten der thermodynamica te kunnen toepassen, bedient hij zich hier voortdurend van het begrip van den „osmotischen druk”. Hij toont aan dat deze in genoegzaam verdunde oplossingen evenredig met de concentratie en met de absolute temperatuur moet zijn, dat hij dus door eene formule kan worden voorgesteld, die zich alleen door een zekeren coefficient  $i$  van de formule voor den druk van een gas onderscheidt, een coefficient die nu verder ook in de vergelijkingen voor het chemisch evenwicht voorkomt. Hij bepaalt dezen coefficient op verschillende wijzen, o. a. met behulp van RAOULR'S uitkomsten over de vriespuntsverlaging, van de dampspanning en van de bekende waarnemingen van HUGO DE VRIES. In sommige gevallen wordt  $i = 1$ , zoodat de osmotische druk even groot wordt als de gasdruk bij gelijk aantal molekulen per volume-eenheid; in andere gevallen wordt eene grootere waarde verkregen. Nadat ARRHENIUS hiervan de interpretatie had gegeven, die ik niet nader behoef aan te duiden, was de weg gebaad om zeer uiteenlopende verschijnselen op scheikundig, natuurkundig en biologisch terrein op eene wijze, waaraan men vroeger niet had durven denken, te overzien.

In 1896 verwisselde VAN 'T HOFF het hoogleeraarsambt aan de Amsterdamsche Universiteit, dat hij 18 jaren lang bekleed had, met een professoraat te Berlijn, verbonden met het lidmaatschap van de Akademie der Wissenschaften aldaar. Rijpelijk overwoog hij, zooals hij ons in een zijner werken verhaalt, welke richting hij thans, onder omstandigheden, waarin hij zich zoo goed als uitsluitend aan wetenschappelijken arbeid kon wijden, zou volgen. De keus viel op de bestudeering van het ontstaan der oceanische zoutafzettingen, zooals die te Stassfurt en op andere plaatsen gevonden worden. Aan dit omvangrijke vraagstuk, tot welks behandeling zijne onderzoekingen over de vorming van dubbelzouten hem hadden voorbereid, heeft hij, bijgestaan door vele leerlingen en tot 1905 toe in vereeniging met MEYERHOFFER, jaren lang onverpoosd gewerkt. Hij slaagde erin zijn programma, ondanks de groote moeilijkheden die in de vertragingsverschijnselen gelegen waren, geheel tot uitvoering te brengen, en mocht de voldoening hebben, tot het tot stand komen eener goed ingerichte organisatie mede te werken, waardoor het verdere onderzoek op dit gebied verzekerd is. Dit laatste deel van zijn levenswerk zal steeds een merkwaardig voorbeeld blijven van de toepassing der in het laboratorium verkregen of uit theoretische overwegingen afgeleide uitkomsten op werkingen die in de natuur op groote schaal hebben plaats gehad.

VAN 'T HOFF werd in 1885 tot lid dezer Afdeeling gekozen en na zijn vertrek uit Nederland stelden wij er hoogen prijs op, dat hij als corresponderend lid aan onze Akademie verbonden bleef. Wij hebben ons verheugd over den gelukkigen voortgang zijner onderzoekingen, en over de bewijzen van waardeering die hem van vele zijden ten deel vielen. Menigeen onder de Nederlandsche vakgenooten bleef persoonlijke betrekkingen met hem onderhouden, die thans tot de kostbaarste herinneringen behooren. Hij van zijn kant voelde zich bij voortduring nauw met het vaderland verbonden, getuige o. a. zijne bijdrage tot het aan VAN BEMMELEN bij gelegenheid van diens 80sten verjaardag aangeboden Gedenkboek. In dat opstel, een der allerlaatste van zijne hand, geeft hij een overzicht van het te Berlijn verrichte onderzoek. Hij knoopt dat vast aan eene voorspelling door VAN BEMMELEN in 1889 in zijne rectorale rede uitgesproken, treffend eerbetoon voorzeker aan den ouderen vakgenoot. Weemoedig doet ons aan wat hij in het overigens in opgewekte stemming geschreven artikel van zijne in de laatste jaren verzwakte gezondheid zegt; met weemoed ook lezen wij thans van zijn plan om zich, na van het zoutvraagstuk

afscheid genomen te hebben, in zijn nieuwe laboratorium op het domein Dahlem, dat wel zijn laatste zou zijn, met onderzoekingen in geheel andere richting bezig te houden. Deze onderzoekingen, die op de synthetische fermentwerking betrekking zouden hebben, heeft hij helaas nauwelijks mogen ter hand nemen, en thans heeft zijn heengaan de wetenschappelijke wereld in diepen rouw gedompeld. Wij deelen van ganscher harte in dien rouw, maar ook in de dankbaarheid voor het licht dat hij heeft ontstoken, en voor de nieuwe wegen, veelbelovend en vérreikend, die hij heeft ontsloten.

---

Terwijl VAN 'T HOFF werd weggenomen op een leeftijd waarop hij nog veel voor de wetenschap had kunnen doen, bleef JACOB MAARTEN VAN BEMMELEN tot op hoogen ouderdom voor ons gespaard, ons de onvergetelijke herinnering nalatend aan een werkkraft en werklust die ondanks het klimmen der jaren bijna tot aan het einde toe onverflauwd bleven. Te Almelo op den 3<sup>den</sup> November 1830 geboren, bracht hij zijne jeugd te Leiden door, waar hij in 1847 als student werd ingeschreven en 7 jaren later promoveerde met een proefschrift „de Cibotio Cumingii”. Twee jaren te voren was hij als assistent aan het laboratorium van VAN KERCKHOFF te Groningen verbonden. Hij is dat tot in 1860 gebleven en gewaagde in later jaren steeds met groote dankbaarheid en ingenomenheid van den invloed dien VAN KERCKHOFF op zijne vorming als chemicus had gehad.

Intusschen brak weldra een tijd aan, waarin hij zijne krachten tusschen wetenschappelijk werk — dat hij steeds volhield — en andere plichten moest verdeelen. In 1856 werd hij benoemd tot leeraar in natuur- en scheikunde aan de „Akademie Minerva”, kort daarna tot leeraar aan de Landhuishoudkundige School te Groningen, en in 1864 werd hem het directoraat der Hoogere Burgerschool te Groningen opgedragen, welken werkkring hij in 1869 voor een gelijksoortigen te Arnhem verliet.

Na deze voorbereiding mocht men verwachten dat VAN BEMMELEN, toen hij in 1874 als hoogleeraar in de anorganische scheikunde naar de Rijksuniversiteit te Leiden werd beroepen, zich met hart en ziel, niet alleen aan zijne eigen onderzoekingen, maar ook aan de opleiding zijner leerlingen zou wijden. Hoeveel men in dit opzicht aan hem te danken heeft, weet ieder die van nabij met de verhouding tusschen hem en wijlen BAKHUIS ROOZEBOOM bekend is geweest. Door zijn bezielenden invloed op tal van jonge scheikundigen, door de aanmoedi-

ging en ondersteuning die hij hun schonk, heeft VAN BEMMELEN in hooge mate tot den bloei der physische chemie in ons vaderland bijgedragen.

Doorloopen wij de lange lijst zijner eigen geschriften, die zich over meer dan eene halve eeuw uitstrekt, dan treft ons zijne buitengewone vruchtbaarheid en de veelheid der onderwerpen die hij heeft bestudeerd. Uit den rijken voorraad kan slechts hier en daar een greep worden gedaan. Ik laat de onderzoekingen die bovenal zijn naam zullen doen voortleven, voor het oogenblik nog rusten en begin met U eraan te herinneren, hoe VAN BEMMELEN steeds voor de toepassing van zijne wetenschap op vraagstukken van maatschappelijk belang een open oog heeft gehad. Wij vinden het verslag van talrijke onderzoekingen van drinkwater en van de lucht, dit laatste in verband met het ventilatievraagstuk, waarmede hij zich met algemeen bekend goed gevolg heeft beziggehouden. In het bijzonder echter trok de landbouwscheikunde hem aan. Ik wijs op zijne verhandeling „De verbetering der zure gronden in den Haarlemmermeer (1850, in samenwerking met J. BOEKER)”, zijne „Bouwstoffen tot de kennis van de kleigronden in de provincie Groningen (1863)”, zijne opstellen „Over de samenstelling en den aard der grondsoorten, die voor de meekrapcultuur geschikt zijn (1864)”, „Bodenuntersuchungen in den Niederlanden (1866)”, „Scheikundig onderzoek van terpaarde (1868)” en „Oorzaken der nadeelige gevolgen van eene overstrooming van bouw- en weilanden door zout water (1874)”. Door deze onderzoekingen had hij weldra den naam verworven, de beste kenner van de scheikunde der akkerarde te zijn, en herhaaldelijk wendde men zich dan ook tot hem om voorlichting op dit gebied. Nadat hij reeds in 1867 een groot aantal monsters aarde uit de Zuiderzee, verzameld door STIELTJES en BELJERINCK, geanalyseerd had, deed hij later een uitvoerig onderzoek naar de samenstelling der monsters bij nieuwe boringen in 1875 verkregen; de uitkomsten daarvan werden bekend gemaakt in eene bijlage van het Wetsontwerp tot bedijking en droogmaking van het zuidelijk gedeelte der Zuiderzee, in 1877 door den Minister HEEMSKERK ingediend. Ook dergelijke onderzoekingen over den drooggemalen Legmeerpolder, over de aardmonsters uit het Wieringermeer, over de vermoedelijke vruchtbaarheid van den Vinkeveen-Proostdijpolder na de ontvening en droogmaking, en vooral de verslagen over den bodem der IJpolders, van 1873—78 aan het Bestuur der Amsterdamsche Kanaalmaatschappij uitgebracht, moeten hier vermeld worden. De wetenschappelijke in-

zichten tot welke dit alles hem bracht, werden uiteengezet in de „Bijdragen tot de kennis van den alluvialen bodem in Nederland”, in de werken onzer Akademie opgenomen.

In de geologie van Nederland, met welke de vermelde werkzaamheden hem in nauwe aanraking brachten, heeft VAN BEMMELEN steeds levendig belang gesteld. Toen in 1886 de vraag van de vervaardiging eener nieuwe aan de eischen van den tijd beantwoordende geologische kaart, waarop reeds STARING in het laatst van zijn leven had aangedrongen, opnieuw aan de orde kwam, maakte hij deel uit van de commissie die geroepen werd hieromtrent te adviseeren. Gij weet dat het plan op te groote bezwaren afstuitte, maar dat aan de geologische commissie werd opgedragen, er voor te waken dat de uitkomsten bij grondboringen en terreininsnijdingen verkregen, niet zouden verloren gaan, en in het algemeen zooveel mogelijk bouwstoffen te verzamelen voor de kaart, die men eenmaal hoopt tot stand te brengen. VAN BEMMELEN is van 1892 af tot in de laatste maanden van zijn leven secretaris der commissie geweest en heeft ook aan hare bemoeiingen met de hem steeds eigene voortvarendheid en ijver deelgenomen.

Mag men reeds op grond van het in herinnering gebrachte het „bene meruit de patria” ten volle op VAN BEMMELEN toepassen, mij rest nu nog dat deel van zijn werk te herdenken, dat uit zuiver wetenschappelijk oogpunt het allerbelangrijkste is. Inderdaad, het was hem gegeven, in zijne oorspronkelijk op practische belangen gerichte studiën het uitgangspunt te vinden voor proefnemingen en beschouwingen die hem een blijvende eereplaats in zijne wetenschap verzekeren. Al vroeg werd zijne aandacht getrokken door het vermogen der akkeraarde om zuren, basen en zouten uit eene oplossing in zich vast te leggen, en kwam hij er toe, deze „absorptie” aan de in de aarde voorkomende colloïdale stoffen toe te schrijven. Zoo werd hij er toe gebracht, van deze colloïden elk afzonderlijk, en ook van vele andere die niet in de aarde worden gevonden, de eigenschappen na te gaan, en de wijze vast te stellen, op welke zij zich met andere zelfstandigheden, inzonderheid ook met water, verbinden. Hoe het colloïdale kiezelzuur, tinzuur, chroomoxyde, koperoxyde, de colloïdale aluinaarde, om van andere niet te spreken, zich gedragen, als zij in water zijn opgelost of als „gels” daaruit worden afgescheiden, heeft hij met onuitputtelijk geduld tot in de kleinste bijzonderheden nagespeurd. Het werd het hoofdwerk van zijn gevorderden leeftijd en het heeft uitkomsten opgeleverd, die van het hoogste belang zijn

voor onze kennis van de materie in dezen raadselachtigen toestand, een toestand, die thans allerwege bij schei- en natuurkundigen, en niet minder bij de biologen de aandacht trekt.

Aan VAN BEMMELEN heeft men het inzicht te danken in die eigenaardige chemische verbindingen, door hem „absorptie-verbindingen” genoemd, die de colloïdale stoffen ons aanbieden, verbindingen die niet naar vaste verhoudingen worden gevormd, maar waarin toch omzetting en vervanging naar bepaalde door hem aan het licht gebrachte regels plaats hebben. Bij de ontwarring der ingewikkelde verschijnselen bewees hem de leer van het scheikundig evenwicht goede diensten en onder de verkregen uitkomsten verdienen vooral ook die omtrent de structuur der gels en de ontdekking der merkwaardige hysteresis bij het opnemen en afstaan van water opzettelijke vermelding.

VAN BEMMELEN werd in 1873 tot lid onzer Afdeeling gekozen en was steeds, ook nadat hij tot de rustende leden was overgegaan, een trouw bezoeker onzer vergaderingen. Alleen in het laatste vijftal jaren moesten wij hem daarin missen. Echter zette hij, zoo lang zijne krachten het maar eenigszins toelieten, zijne onderzoekingen voort, waarin hij troost vond voor het leed dat zijn levensavond verduisterde. Nog op 79-jarigen leeftijd bood hij eene mededeeling over de daling van den bodem van Nederland, de laatste die wij van hem mochten ontvangen, voor het verslag onzer zittingen aan.

Wij allen, in het bijzonder de talrijke vrienden die hij onder ons had, vernamen met blijdschap van de erkenning die zijne denkbeelden allerwege meer en meer vonden. Wij brengen thans eene eerbiedige hulde aan zijne nagedachtenis.

---



## QUANTITATIEVE TOEPASSING VAN DE INDICATORENTHEORIE OP DE VOLUMETRISCHE ANALYSE,

(Bewerkt naar een voordracht en demonstratie over een verhandeling  
van A. A. NOYES, gehouden in den Leidschen Chemischen Kring),

DOOR

J. J. POLAK.

---

Een zeer fraaie verhandeling <sup>1)</sup> over dit onderwerp werd ons in den loop van het vorige jaar door NOYES geleverd. Ze is geplaatst in een niet bijzonder toegankelijk tijdschrift; de gevolgde methode is streng mathematisch, zoodat in de verhandeling niet minder dan een negentigtal formules afgeleid en besproken worden. Eenerzijds verdient ze m. i. dus algemeene belangstelling; anderzijds is de kans zeer groot, dat ze aan de allermeeften ontgaat. Dit was dan ook de reden, dat ik er in een tweetal vergaderingen van den Leidschen Chem. Kring de aandacht op vestigde en dit thans op verzoek van de Redactie in dit weekblad wil doen. Evenals toen zal ik mij ook thans moeten beperken tot het doen van grepen hier en daar. Voorop zij gezegd, dat het te besprekene geenszins een omwenteling teweeg zal brengen in de uitvoering onzer titreermethoden. Maar wel beoogt het aan te toonen, dat voor werkelijk uiterst nauwkeurige titraties met meer factoren dient gerekend te worden, dan gewoonlijk aangenomen wordt. Duidelijk zal worden, dat een apodictisch gestelde regel, als b.v. is: „titreer, met phenolphthaleïne als indicator, een zuur zoover door, tot de roode kleur net zichtbaar is”, ten eenenmale onjuist is, omdat we dikwijls naar gelang van de sterkte van het zuur en andere factoren verder door moeten titreeren. Maar bovenal is de verdienste van NOYES's onderzoek daarin gelegen, dat het ons licht verschaft in het verloop der titratie en ons daardoor in staat stelt den graad van nauwkeurigheid op een andere wijze dan „op één of twee druppels titervloeistof” aan te geven.

Gelijk bekend verondersteld mag worden, is het OSTWALD geweest, die voor het eerst met behulp van de ionentheorie eenig licht heeft gebracht in het wezen der indicatoren. Volgens hem is een indicator een zwak zuur of een zwakke base, waarvan de niet geïoniseerde moleculen een van hun ion verschillende kleur bezitten. Deze opvat-

---

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 815—861 (1910).

ting heeft echter door onderzoekingen van meer recenten datum, in het bijzonder van HANTZSCH, plaats moeten maken voor een andere, die zich, naar ik meen, niet beter laat formuleeren, dan door te zeggen: *Indicatoren zijn pseudozuren (-basen), wier twee vormen in kleur verschillen.* Niet de ionisatie is dus de primaire oorzaak voor het optreden van kleurverschil, maar de intramoleculaire overgang van den eenen in den anderen vorm. Stellen we beide vormen <sup>1)</sup> voor door  $\text{HIn}^{\text{I}}$  en  $\text{HIn}^{\text{II}}$ , waarbij  $\text{HIn}^{\text{I}}$  de weinig of niet geïoniseerde vorm,  $\text{HIn}^{\text{II}}$  de sterk geïoniseerde vorm is, dan brengt dus deze opvatting mee, dat de molekulen  $\text{HIn}^{\text{I}}$  en het  $\text{In}^{\text{I}-}$ -ion een en dezelfde kleur bezitten, eventueel kleurloos zijn, de moleculen  $\text{HIn}^{\text{II}}$  en het  $\text{In}^{\text{II}-}$ -ion *beiden* een daarvan afwijkende kleur bezitten.

Voor het fysisch-chemisch onderzoek der indicatoren is het echter onverschillig, welke dezer theorieën aangenomen wordt. Het valt toch niet moeilijk te bewijzen, dat de nieuwere theorie tot de volgende formule voert: 
$$\frac{(\text{H}^+) [(\text{In}^{\text{I}-}) + (\text{In}^{\text{II}-})]}{(\text{HIn}^{\text{I}}) + (\text{HIn}^{\text{II}})} = \text{constant.} \quad \dots \quad (1)$$

Hierin stelt het (-) teeken eenvoudig de concentratie voor van de daar tusschen genoemde grootheid. Deze formule toch doet zien, dat een stelsel van twee tautomere zuren zich gedraagt als één enkel zuur en we kunnen haar dus vervangen door:

$$\frac{(\text{H}^+) (\text{In}^-)}{(\text{HIn})} = K_{\text{IZ}} \quad \dots \quad (2)$$

De ionisatie-constante van zoo'n stelsel tautomere zuren ( $K_{\text{IZ}}$ ), die gevonden wordt uit geleidbaarheidsbepalingen, wordt voorgesteld door verg. (2), want bij die bepalingen is het juist de *som* van de ionenconcentraties, welke gevonden wordt.

Het eindpunt van een titratie kan nu als volgt gedefinieerd worden <sup>2)</sup>: de hoeveelheden basis en zuur zijn dan zoo groot, dat een bepaalde fractie, die we  $\alpha$  zullen noemen, van het indicatorzuur  $\text{HIn}$  in zijn zout  $\text{BIn}$  getransformeerd is, of mathematisch uitgedrukt:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha} = \frac{(\text{HIn})}{(\text{In}^-) + (\text{BIn})} = \frac{(\text{HIn})}{(\text{In}^-) \gamma} \quad \dots \quad (3)$$

Hierin stelt  $\gamma$  voor de fractie, waarin het zout  $\text{BIn}$  geïoniseerd is, dus  $(\text{BIn}) : (\text{In}^-) = (1 - \gamma) : \gamma$  enz. Combineeren we nu de form. (2) en (3), dan geldt dus bij het titratie-eindpunt de volgende formule:

$$(\text{H}^+) = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{K_{\text{IZ}}}{\gamma} \quad \dots \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Ik zal me in dit overzicht hoofdzakelijk bezighouden met de zure indicatoren. NOYES behandelt steeds naast de zure ook de basische indicatoren.

<sup>2)</sup> Gesteld het geval, dat een zuur met een base getitreerd wordt.

Dit is de formule, die als fundamenteel te beschouwen is voor de theorie der indicatoren <sup>1)</sup>. Ze leert dus, dat het eindpunt van een titratie (correspondeerende met een bepaalde kleursverandering) bereikt is, wanneer de waterstof-ionenconcentratie een bepaalde waarde heeft gekregen. Deze bepaalde waarde varieert derhalve met de ionisatieconstante van den indicator en met de grootte der in zout getransformeerde fractie.

Het verband tusschen kleuromslag van den indicator en zijn ionisatieconstante kan onbesproken blijven: dit heeft OSTWALD al jaren geleden in het licht gesteld <sup>2)</sup>. Ik wil alleen even vermelden, dat NOYES in zijn verhandeling een zeer fraaie demonstratie beschrijft, om aan te toonen, dat de verschillende indicatoren bij verschillende waterstof-ionenconcentraties van kleur omslaan <sup>3)</sup>.

We zullen echter de formule (4) nader moeten bezien ten opzichte van de grootte  $\alpha$ , want het zal blijken, dat de *naauwkeurigheid eener titratie* afhangt van de waarde, die wij aan (H<sup>+</sup>) geven. Vervangen we gemakshalve (H<sup>+</sup>) door  $k$  en schrijven we voor  $\frac{K_{IZ}}{\gamma} = K_I$  <sup>4)</sup>, dan wordt formule (4) dus:

$$k = \frac{1 - \alpha}{\alpha} K_I \dots \dots \dots (4^a)$$

Het is duidelijk, dat theoretisch gesproken, aan  $k$  alle mogelijke waarden gegeven kunnen worden met elken indicator door aan  $\alpha$ , de bij het eindpunt getransformeerde fractie, een geschikte waarde te geven. De practijk stelt echter haar eischen. In de eerste plaats is het duidelijk, dat  $\alpha$  in elk geval zoo'n waarde bezitten moet, *dat het oog een kleine verandering in zijn % scherp waarneemt*.

Hier blijkt een verschil te bestaan tusschen de éénkleur-indicatoren (phenol-, thymol-phtaleïne) en de twee-kleuren-indicatoren (methyl-oranje, methylrood). Het is toch duidelijk, dat bij de laatste groep de grenzen, waartusschen  $\alpha$  gevarieerd kan worden, kleiner zijn dan bij de eerste groep: immers bij de twee-kleuren-indicatoren moet de ge-

<sup>1)</sup> Voor basische indicatoren wordt zij:  $(H^+) = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{\gamma K_w}{K_{IB}}$ , waarin  $K_w = (H^+)(OH^-)$ . Hieruit volgt dus algemeen, dat een basische indicator met de ionisatieconstante  $K_{IB}$  zich als een zure gedraagt, wiens ionisatieconstante  $K_{IA} = \gamma^2 K_w / K_{IB}$ .

<sup>2)</sup> Zie o. a. *Wissensch. Grundlagen der anal. Chemie*.

<sup>3)</sup> Als collegeproef is ze m. i. zeer aan te bevelen, al vereischt ze nogal wat voorbereiding. Uit eigen ervaring kan ik er aan toevoegen, dat ze ook bij kunstlicht zeer fraai uit te voeren is.

<sup>4)</sup>  $K_I$  is, wat NOYES noemt de „apparent” ionisatieconstante van den indicator, waar ze de ionisatieconstante is, berekend, indien men de kleursterkte als maat neemt voor de concentratie van het indicator-ion.

transformeerde fractie zóó groot zijn, dat zijn kleur die van de niet-getransformeerde bedekt. Zoo komt NOYES dan ook tot de volgende grenzen voor  $\alpha$ : bij de één-kleur-indicatoren  $\alpha > 0.1\%$  <sup>1)</sup>, dus  $k < \frac{1000 K_I}{3 K_I}$  terwijl bij de twee-kleur-indicatoren  $\alpha$  wel altijd tusschen 5% en 20% zal moeten liggen, of  $k$  in de buurt van  $10 K_I$  <sup>2)</sup>.

In de tweede plaats moet  $\alpha$  zoo'n waarde hebben, dat  $k$  niet onnoodig gevoelig is voor onvermijdelijke fouten in  $\alpha$ , die gemaakt worden, wanneer we in de practijk een bepaalde waarde verwezenlijken willen. Dat dit niet het geval is in het zoeven begrensde gebied van 0.1% tot 25%, blijkt door differentiatie van de formule (4<sup>a</sup>):

$$\frac{dk}{k} = \frac{dK_I}{K_I} - \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha} \dots \dots \dots (5)$$

Een fout in  $\alpha$ :  $\frac{d\alpha}{\alpha}$  gaat dus  $\frac{1}{1-\alpha} \times$  groeter over als fout in  $k$ .  $\frac{1}{1-\alpha}$  bereikt zijn minimumwaarde 1 voor  $\alpha = 0$ ; bij  $\alpha = 25\%$  is  $\frac{1}{1-\alpha} = 1.33$ , dus nog maar weinig verschillend van 1. Hieruit blijkt dus, dat, wat dezen tweeden eisch betreft,  $\alpha$  gerust tot 25% opgevoerd mag worden.

Behalve deze twee eischen, die het practisch onmogelijk maken, om aan  $\alpha$  elke mogelijke waarde toe te kennen, is er nog een derde, die van zelf spreekt, n.l. dat de totaalconcentratie van den indicator natuurlijk klein moet zijn ten opzichte van de concentratie der te titreeren stof. Ook deze eisch laat zich mathematisch formuleeren: ik zal hier echter niet op ingaan.

De formule 4<sup>a</sup> is hiermee voldoende onderzocht, om tot de bespreking der verschillende gevallen uit de volumetrische analyse over te gaan. NOYES onderzocht uitvoerig de titratie van éénbasische zuren en éénzurige bases, die van twee éénbasische zuren en éénzurige bases naast elkaar en die van tweebasische zuren en tweezurige bases. Om een denkbeeld te geven van dit onderzoek, wil ik het eerste en eenvoudigste geval in het kort uiteenzetten.

We stellen het geval, dat een base BOH getitreerd wordt met een zuur HA. Laat nu bij het titratie-eindpunt aanwezig zijn ( $\Sigma B$ ) aan base en ( $\Sigma A$ ) aan zuur. Was de titratie ideaal, dan moest bij het

1) De minimumwaarde is dikwijls niet te bereiken door de te kleine oplosbaarheid van den indicator. Zoo ligt bij phenolphthaleïne de minimumwaarde bij 4%.

2) Deze waarde geldt voor den overgang zuur  $\rightleftharpoons$  alkali. Voor den tegenovergestelden overgang wordt  $k = \frac{1}{10} K_I$ .

eindpunt natuurlijk  $(\Sigma B) - (\Sigma A) = 0$  zijn. Het is duidelijk, dat de uitdrukking  $\frac{(\Sigma B) - (\Sigma A)}{(\Sigma B)}$  de fout voorstelt, die bij de titratie gemaakt wordt. Deze fout ( $f$ ) laat zich nu als volgt formuleeren:

$$f = \frac{\gamma K_W}{k K_B} \left( 1 + \frac{K_B}{\gamma C} \right) - \frac{\gamma k}{K_A} \left( 1 + \frac{K_A}{\gamma C} \right) \dots \dots (6)$$

$k$  heeft hierin dezelfde beteekenis als vroeger,  $K_A$  en  $K_B$  zijn de ionisatieconstanten van zuur en base;  $K_W = (H^+)(OH^-)$ , terwijl  $C$  de concentratie is van het gevormde zout  $AB$ , dat een ionisatiegraad  $\gamma$  in de oplossing bezit. Ter toelichting van deze formule diene het volgende voorbeeld. Wordt 0.1 N. ammoniak getitreerd met 0.1 N. zoutzuur, dan bedraagt  $f$  niet minder dan 25 %, wanneer phenolphthaleïne als indicator gebruikt wordt ( $\alpha = 10$  % genomen), daarentegen slechts 0.05 % bij toepassing van p-nitrophenol ( $\alpha = 1$  % genomen).

Zooals we zien, treedt  $k$ , de H-ionenconcentratie bij het titratie-eindpunt, twee maal in deze formule op en het is nu wel duidelijk, dat we  $k$  die waarde moeten toekennen, waardoor de titratiefout zoo klein mogelijk wordt. Stellen we dus  $f = 0$  en lossen we  $k$  op, dan wordt gevonden voor  $k$ , die ik als beste daaraan toe te kennen waarde door  $k_{opt}$  zal voorstellen:

$$k_{opt} = \sqrt{\frac{K_W K_A}{K_B} \frac{1 + K_B/\gamma C}{1 + K_B/\gamma C}} \dots \dots (7) ^1$$

Deze formule stelt ons dus in staat  $k_{opt}$  te berekenen.

Het nadere onderzoek betreffende de kwestie, in hoeverre deze  $k_{opt}$  te realiseeren is, wil ik onbesproken laten. Het leert, dat fouten onvermijdelijk zijn. Zoo leidt NOYES dan ook formules af, voor het geval een bepaalde fout toelaatbaar is, m.a.w.  $f$  varieeren mag tusschen  $+\rho$  en  $-\rho$ . En deze leeren, dat bij een nauwkeurigheid van 0.3 %, die toch wel altijd gewenscht is,  $k$  bij 25° noodwendig tusschen  $10^{-3}$  en  $10^{-11}$  moet liggen. Vervolgens mag het product  $K_A K_B$  niet kleiner zijn dan  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$ , wil de nauwkeurigheid resp.  $1/10$ ,  $1/3$  en 1 % zijn. Een zuur, waarvan  $K_A = 10^{-6}$  kunnen we dus met KOH, waarvan  $K_B$  maximaal, n.l. = 1 is, hoogstens tot op  $1/10$  % nauwkeurig titreeren; een zuur, waarvan  $K_A = 10^{-8}$  hoogstens tot op 1 %.

Bij de andere genoemde gevallen, die in de volumetrische analyse voorkomen, als het titreeren van meerbasische zuren etc., gaat NOYES analoog te werk met zijn onderzoek: steeds komt hij tot praktische resultaten als de zoeven genoemde. Zoo blijkt het dan ook, waarom

<sup>1)</sup> Wordt NaOH met HCl getitreerd, dan is dus  $K_A = K_B = 1$ , m.a.w.  $k_{opt} = \sqrt{K_W} = 10^{-7}$ .

het bij koolzuur niet, bij phosphorzuur wel mogelijk is, het eerste H-ion nauwkeurig te titreeren. Om niet te uitvoerig te worden, moet ik hiervoor echter belangstellenden naar NOYES's verhandeling verwijzen.

Het lijkt me echter wel geschikt tot slot een voorbeeld uit te werken, hoe in een bepaald geval gehandeld moet worden. NOYES kiest hiervoor 'het boterzuur, dat met NaOH getitreerd moet worden. De formule (7) laat zich voor het geval we met een niet al te sterk zuur te doen hebben, belangrijk vereenvoudigen en vervangen door:

$$k_{\text{opt}} = \sqrt{10 K_W K_A} \dots \dots \dots (8) \text{ } ^1$$

$K_W = 10^{-14}$ ,  $K_A$  (boterzuur)  $= 1.5 \times 10^{-5}$  bij  $25^\circ$ , m.a.w.  $k_{\text{opt}}$  wordt in dit geval  $= 1.2 \times 10^{-9}$ .

Dit leert dus volgens form. 4<sup>a</sup>, dat  $k = \frac{1-\alpha}{\alpha} K_I = 1.2 \times 10^{-9}$ .

Deze waarde stelt ons in staat de indicator-keuze te doen. Deze is in dit geval phenolphthaleïne, waarvan  $K_I = 2 \times 10^{-10}$  en waar  $k$  door variatie van  $\alpha$  tusschen 4 en 25 % te varieeren is van  $4 \times 10^{-9}$  tot  $6 \times 10^{-10}$ . De gevonden waarde:  $1.2 \times 10^{-9}$  ligt tusschen deze beide waarden in. Voor  $K_I$  de waarde  $2 \times 10^{-10}$  substitueerend, vinden we  $\alpha = 14\%$ . De conclusie is dus, dat in het onderhavige geval phenolphthaleïne de geschikte indicator is en dat moet worden doorgetitreerd, tot 14 % van de totale hoeveelheid indicator in zijn zout getransformeerd is. <sup>2)</sup>

Hiermee hoop ik, zij het dan ook beknopt, de belangrijkheid van NOYES's onderzoek in het licht gesteld te hebben.

<sup>1)</sup> In form (7) wordt  $K_B$  voor NaOH = 1, de noemer  $1 + K_A/\gamma C$  is voor een niet te sterk zuur ( $K_A$  dus klein) eveneens = 1 stellen, terwijl de teller  $1 + \frac{1}{\gamma C} = 10$  te stellen is, waar deze varieert van 3 tot 21, naar gelang de te titreeren oplossing varieert van 0.5 tot 0.05 normaal.

<sup>2)</sup> De totale hoeveelheid toe te voegen indicator moet natuurlijk zóó gekozen worden, dat de omgezette fractie  $\alpha$  een voldoende kleursterkte vertoont. Het is duidelijk, dat men, om tot de kleursterkte van  $\alpha = 14\%$  door te kunnen titreeren, van een vergelijkingsvloeistof gebruik moet maken. Gesteld, dat men bij de titratie a druppels phenolphthaleïne-oplossing toevoegt en het totaal volume op het einde der titratie b c.c. bedraagt (of daarop gebracht wordt door toevoeging van water). Men gaat dan als volgt te werk: aan a druppels phenolphth.-opl. worden eenige c.c. NaOH-oplossing — een zóó groote overmaat, dat  $\alpha$  practisch 100% is — toegevoegd en vervolgens het volume met water tot b c.c. gebracht. Deze oplossing geeft dus de kleursterkte voor a druppels in b c.c. met  $\alpha = 100\%$ . Neemt men nu hiervan  $0.14 \times b$  cc en vult deze weer met water aan tot b cc, dan geeft de thans verkregen oplossing de kleursterkte aan, die ook de te titreeren oplossing bereiken moet.

## LABORATORIUMMEDEDELING.

*Over het snel meten van de waterstofionenconcentraties van vloeistoffen.*

Een mededeeling van HASSELBALCH <sup>1)</sup> over de bepaling der H-ionenconcentratie in koolzuurhoudende vloeistoffen geeft mij aanleiding onze ervaringen over de methode van hem kort mee te deelen. Twee moeilijkheden had H. te overwinnen, ten eerste moest gezorgd worden, dat de te onderzoeken vloeistof zonder verlies van koolzuur ter onderzoek kwam en ten tweede moest de bepaling vlug afloopen. De eerste moeilijkheid was door HÖBER <sup>2)</sup> bij metingen met bloed zoodanig opgelost, dat door de elektrode geen zuivere waterstof maar met een koolzuurgehalte, dat beantwoordde aan de koolzuurspanning van bloed, geleid werd. HAMBURGER <sup>3)</sup> laat geen gas doorstroomen, maar laat evenwicht intreden met een enkele vulling met waterstof. Deze methode hebben wij toegepast bij zeewater. Men kan hierbij de waterstof van te voren boven zeewater van dezelfde soort laten staan tot het koolzuur de spanning, die het zeewater daaraan bezit, heeft aangenomen. Brengt men deze waterstof in de elektrode, zoo verliest het water in de elektrode in 't geheel geen koolzuur meer. De zeer kleine verontreiniging van de waterstof met koolzuur heeft geen merkbaaren invloed op de elektromotorische kracht. <sup>4)</sup>

De tweede moeilijkheid, om snel evenwicht te krijgen, scheen grooter. Bij doorleiden van waterstof wordt opgegeven, dat men steeds eenige uren moet wachten en bij niet doorleiden duurt het veel langer. Men moet daarbij wel 12 uren wachten. Door MICHAËLIS en RONA <sup>5)</sup> was aangegeven, dat men zeer snel kan werken, door de vloeistof slechts door middel van een schuimblaasje te laten raken aan de elektrode. Het aldus verkregen evenwicht is evenwel slechts schijnbaar, bij geringe bewegingen verandert de E. K.

HASSELBALCH vindt nu, dat men in enkele minuten kon meten, wanneer men het vaatje in beweging brengt; daartoe is voldoende om het 200 maal met de hand van den vertikalen in den horizontalen stand te brengen.

Wij kunnen dit bevestigen en willen enkele desbetreffende metingen

<sup>1)</sup> Elektrometrische Reaktionsbestimmung Kohlensäurehaltiger Flüssigkeiten, *Biochem. Zeitschr.* **30**, 317 (1910).

<sup>2)</sup> *Pflüger's Arch.* **81**, 522 (1200); **99**, 572 (1903).

<sup>3)</sup> Osmotischer Druck in der medizin. *Wissensch.* **II**, 346. (1904).

<sup>4)</sup> Die Alkalinität des Meereswassers, Verhandelingen uit het Rijksinstituut v. h. onderzoek der zee, 1908, Tweede deel, 3.

<sup>5)</sup> *Biochem. Zeitschr.* **18**, 317 (1909).

meedeelen. Wij maakten daarvoor gebruik van een oplossing van keukenzout, phosphorzuur en NaOH, van zwak zure reactie, welke oplossing zeer geschikt is voor kontrôle van gaselektroden <sup>1)</sup> Als elektroden gebruikten wij drie kleine met een inhoud van ongeveer 15 c. c. Deze waren zoo ingericht, dat men met zeer kleine vloeistofhoeveelheden kon werken, waarbij dan de elektrode slechts even aan de vloeistof raakte, of ook met grootere hoeveelheden. De gebruikte standaardvloeistof gaf op onze gewone wijze in de oude grootere elektrodevaatjes gemeten tegen kwik-kalomel-elektroden met normaal KCl een potentiaalverschil van 0.62514 volt.

Werden nu de kleine elektrodevaatjes met zeer weinig vloeistof gevuld, zoodat de geplatineerde platinaelektrode slechts even aan de vloeistof raakt, dan kregen wij vrij spoedig, zonder bewegen, goede metingen:

bijv. in 4 uren 0.62581 volt, na nog 3 uren 0.62553 volt.

Dit bevestigt dus de opgaven van MICHAELIS en RONA, dat bij een even raken der elektrode het evenwicht zich (schijnbaar) vlug instelt. <sup>2)</sup>

Wij vulden nu de drie kleine vaatjes geheel met waterstof en lieten ze daarmee 24 uren staan. Dan werden ze alle drie met de vloeistof beladen en in de thermostaat 200 maal bewogen. De metingen gaven

I. 0.62542 volt, II. 0.62561 volt, III. 0.62529 volt.

Hierbij staken de elektroden voor ongeveer  $\frac{1}{4}$  deel in de vloeistof. Wij behandelden dan drie van onze oude grootere elektroden op geheel dezelfde wijze en vonden

I. 0.62490 volt, II. 0.62520 volt, III. 0.62520 volt; daarna lieten wij ze 4 uren staan en vonden toen:

I. 0.62490 volt, II. 0.62528 volt, III. 0.62528 volt.

Wij hebben een groot aantal bepalingen op deze wijze gedaan en steeds gevonden, dat men door de beweging in enkele minuten voldoende evenwicht krijgt. De aangevoerde metingen mogen echter voldoende zijn.

Het langzaam zich instellen van een waterstofelektrode, die niet geroerd wordt, berust dus op het niet spoedig bereiken van evenwicht in de vloeistof. In het platina wordt ook slechts zeer langzaam volledig evenwicht met de waterstof bereikt. HELMHOLTZ <sup>3)</sup> geeft aan,

<sup>1)</sup> Men zie over deze oplossingen: S. P. L. SÖRENSEN, *Etudes enzymatiques*, Compt. rend. d. trav. du Lab. de Carlsberg VIII, 1<sup>re</sup> livr. (1909).

<sup>2)</sup> Reeds DOLEZALEK wil zoo weinig mogelijk vloeistof om de elektrode brengen, om spoedig een konstante elektromotorische kracht te bereiken. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 533.

<sup>3)</sup> *Gesammelte Abhandlungen I*, 823; *Pogg. Ann.* 150, 485.



hoe langzaam bij elektrolyse waterstof in het platina doordringt en hoe bij depolarisatie de waterstof aan de oppervlakte wel weggenomen kan worden, maar bij het ophouden van den depolarisatiestroom weer langzaam te voorschijn komt. Verder kan een platinaelektrode gelijktijdig een waterstof- en een zuurstofpolarisatie bezitten, die langzaam achter elkaar te voorschijn komen. HITTORF<sup>2)</sup> geeft aan, hoe moeilijk het is, om platina geheel van waterstof te bevrijden. Evenwel schijnt het, dat de oppervlakte der platinaelektrode zich wel met waterstof verzadigt en dan de diffusie naar dieper gelegen lagen zoo klein is, dat daardoor het oppervlakkig evenwicht niet merkbaar gestoord wordt. HASSELBALCH behandelt zelfs zijn gaselektroden slechts  $\frac{1}{2}$  uur van te voren met waterstof, waardoor een voor het doel voldoende verzadiging van het elektrodenmetaal aan de oppervlakte tot stand komt. Waar men dus, door slechts voor voldoende roering zorg te dragen met de waterstofelektrode zoo vlug metingen kan verrichten, zoo biedt het bepalen der waterstofionenconcentratie niet meer moeilijkheden dan bijv. het bepalen van het geleidingsvermogen van een vloeistof<sup>1)</sup> Een voordeel van het kortere verblijf der vloeistoffen in de elektroden is nog, dat mogelijke veranderingen onder den invloed van het geplatineerde platina niet of slechts zeer weinig tot stand kunnen komen.

*Utrecht*, physiologisch chemische afdeling van het physiologisch laboratorium der universiteit, Januari 1911.

W. E. RINGER.

---

#### Boekaankondiging.

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre von Dr. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, weiland Professor an der Universität Amsterdam. Drittes Heft: Die ternären Gleichgewichte. Erster Theil: Systeme mit nur einer Flüssigkeit ohne Mischkristalle und ohne Dampf von Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS, Professor an der Universität Leiden. Mit 112 in den Text eingedruckten Abbildungen. Deutsch von Dr. J. J. B. DEUSS. Braunschweig, FRIED. VIEWEG & Sohn, 1911, 312 p.p., M. 10.—

Kort na het overlijden van Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM werden de handen

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 593 (1892).

2) Wij verrichten de metingen steeds tegen kwik-kalomel-normaal KCl-elektroden, die in den door ons gebruikten vorm langen tijd (bijv. 4 maanden) slechts veranderingen van een paar tiende millivolt vertoonen, welke veranderingen voor de metingen der gaselektroden niet storend zijn.

in een geslagen ter voortzetting van de publicatie van diens bekend en belangrijk werk. Het eerste stuk van het aangekondigde vervolg is nu verschenen. Het omvat het eerste gedeelte van de behandeling der ternaire evenwichten.

Dat deze hier bewerkt worden door Prof. SCHREINEMAKERS ligt voor de hand; de belangrijkste onderzoekingen toch op dit gebied zijn door hem verricht.

De behandeling van het voor ons liggende stuk is zoodanig, dat men — na het verschijnen van de volgende drie stukken — mag verwachten in het bezit te zijn van een standaardwerk over de ternaire evenwichten.

Dat de helderheid niets te wenschen overlaat, zal hen, die de duidelijke colleges van Prof. SCHREINEMAKERS hebben bijgewoond, niet verwonderen.

Ten slotte moge de hoop worden uitgesproken, dat de overige stukken binnen niet te langen tijd zullen verschijnen.

W. P. J.

#### Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Het gedenkteecken ter nagedachtenis van VAN 'T HOFF, dat te Utrecht in het fysisch-chemisch laboratorium aldaar zal worden aangebracht, zal, naar wij vernemen, door PIER PANDER te Rome worden uitgevoerd.

Het Veterinair Studenten-Maandblad van April 1911 bevat een opstel over wijlen Prof. VAN 'T HOFF door Dr. J. D. VAN DER PLAATS.

„Eigen Haard” van 1 April bevat een herdruk van een karakteristieke schets van Dr. CH. M. VAN DEVENTER over VAN 'T HOFF, dateerend uit 1891, met eenige inleidende zinnen en een slotwoord door W. P. J.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de artsenijsbereidkunde, op proefschrift Onderzoekingen over blauwzuur-benzaldehydoplossingen, in verband met laurierkerswater, de Heer P. H. WIRTH, militair apotheker 2e kl. Oost-Indisch leger, geboren te Utrecht.

Bij Kon. besluit van 1 April zijn, met ingang van dien datum, bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations benoemd tot afdeelingsschef Dr. W. VAN DAM, thans hoofdassistent en tot hoofdassistent Dr. K. ZIJLSTRA, thans tijdelijk hoofdassistent.

*Internationale Mitteilungen für Bodenkunde.* In den loop van 1911 zullen de Internationale Mitteilungen für Bodenkunde, in opdracht van de 2de bodenkundige Conferentie (Stockholm, 1910), onder hoofdredactie van Prof. Dr. F. WAHNSCHAFFE, Berlijn, verschijnen.

Aan verschillende personen in Nederland is een prospectus toegezonden; meerdere exemplaren worden op aanvraag verstrekt door Dr. D. J. HISSINK te Wageningen.

Naar in het „Nieuwsblad voor Friesland” wordt medegedeeld, zijn te Haulerwijk in een stuk land op 1 M. diepte buizen gevuld met een zwarte brandbare massa aangetroffen. Deze buizen liggen in ongestoorde zandlagen

en zijn dus van natuurlijke oorsprong. De lengte der buizen is vrij aanzienlijk, doch niet met nauwkeurigheid vast te stellen. Een nader onderzoek leerde, dat het mineraal Doppleriet of turfaspalt was.

Deze stof komt slechts op één plaats in Drenthe voor, terwijl verder geen enkele plaats in Nederland wordt opgegeven. In Zwitserland en Beieren echter is het herhaaldelijk bij turfgravingen gevonden.

• •

*Agar agar.* Over de bereiding van agar agar uit zeewier wordt in de „Korte Berichten voor Landbouw, Nijverheid en Handel” het volgende medegedeeld:

In Japan wordt de geleï, die ontstaat door het uitkoken der wieren, blootgesteld aan de vorst. Na het uitvriezen wordt het product in repen gesneden, die in de zon verder van water worden bevrijd. De bereiding van agar-agar in een tropisch land wordt onuitvoerbaar geacht.

Van de in Nederlandsch-Indië voorkomende agar-agar leverende algen wordt tot heden op Java weinig partij getrokken. Naar men beweert, houdt de bevolking van Djapara en de Duizendeilanden zich met het visschen van die wieren bezig en dat zou ook het geval zijn in de nabijheid van Banka en Billiton. Van veel beteekenis kan echter dat bedrijf niet zijn.

Ter oostkust van Celebes is het evenwel anders. Makassar voerde in de jaren 1907-'09 naar Oost-Azië uit respectievelijk 469, 314 en 714 ton, hetgeen in aanmerking nemende, dat het een zeer volumineus artikel is, eene belangrijke hoeveelheid mag worden genoemd. Op Java's Noordkust zou men kunnen trachten het voorbeeld van Makassar te volgen.

De bereiding der wieren voor de markt is zeer eenvoudig. Zoodra het wier uit zee is verzameld, wordt het op het strand gedurende twee dagen gedroogd, waarbij de kleur bruin-rood wordt. Daarna worden de algen goed uitgewasschen in krandjans in de zee (op Celebes schijnt men niet, zooals elders aangegeven wordt, daarna ook in zoet water uit te spoelen) en vervolgens weer op het strand gedroogd, totdat zij eene gele kleur aannemen en goed droog zijn. Wordt de massa na een dag of drie drogens niet geel, dan wordt het wasschen herhaald. Zijn er na het drogen roode draden in, afkomstig van doode algen, dan worden die uitgezocht.

De handelswaarde van het product te Makassar bedraagt van 1 tot 2½ gulden per pikol, naar gelang van de qualiteit.

De waarde als grondstof voor de bereiding van agar-agar wordt natuurlijk sterk beïnvloed door de verhouding, waarmede zij met water een geleï geeft. Van het Japansche product is de kleinste hoeveelheid noodig; bij de verschillende Indische algen loopt de hoeveelheid nog al sterk uiteen en dit zal dus ook het geval zijn met de waarde, afgezien van andere qualiteitsmerken, als zuiverheid en neutraliteit van smaak.

---

### Ingekomen verhandelingen.

J. P. KUENEN, Distillatie van mengsels.

F. H. EYDMAN JR., Het herkennen van eenige kuipverfstoffen met den spectroscop.

F. LIEBERT, Eenvoudig zuigperspompje voor het laboratorium.

TH. WURTH, De cultuur van *ficus elastica*.

A. J. ULTÉE, Bereiding en samenstelling van de caoutchouc van *ficus elastica*.

K. SCHERINGA, Iets over de plaats der meest voorkomende elementen in het Periodiek Systeem.

---

### Vraag en aanbod.

#### *Ter overname gevraagd:*

Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 1907-'08 tot en met 1909-'10.  
Een gebruikte doch deugdelijke polarimeter.  
Een gebruikte doch goed onderhouden refractometer.

#### *Ter overname aangeboden:*

W. OSTWALD, Die Forderung des Tages, 1910, 603 blz. (voor f 2.50).  
Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894 tot en met 1902 I geb. (half leder), rest van 1902 in afl.  
Hygiënische Bladen I-V (1898-1902), geb. (voor f 7.50).  
Tijdschr. d. Maatsch. v. Nijverheid 1906-1910, in afl. (voor f 5.-).  
Lux, Geill. tijdschr. v. fotografie 1906 tot en met 1910, in afl. (voor f 5.-).  
*Brieven aan de Redactie te zenden.*

### Correspondentie.

De bij de redactie nog berustende talrijke losse afleveringen van het Chemisch Weekblad, waarbij eenige der op blz. 242 genoemde (n.l. 1903-'04, afl. 26 en 52; 1906, afl. 20, 33, 36, 45; 1907, afl. 20 en 1910, afl. 6, 8 en 11) zijn nu aan den uitgever, den Heer D. B. CENTEN, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam, gezonden. Aanvragen om ontbrekende afleveringen kunnen tot hem worden gericht.

\* \*

De contributie voor het lidmaatschap der Nederlandsche Chemische Vereeniging bedraagt voor 1911 f 7.50, het entreegeld f 2.50. De leden ontvangen het *Chemisch Weekblad*, het *Chemisch Jaarboekje* 1910-1911, de *Statuten*, het *Huishoudelijk Reglement* en verdere publicaties der Vereeniging *gratis*.

Om lid te worden moet men door 2 gewone leden worden voorgedragen. Deze voordracht wordt aan den Secretaris toegezonden. De naam van het candidaat-lid wordt in het Chemisch Weekblad aan de leden bekend gemaakt. Binnen drie weken na deze bekendmaking kunnen bezwaren tegen de toelating van het candidaat-lid aan den Secretaris worden toegezonden. Het Algemeen Bestuur beslist over de toelating, waarbij het candidaat-lid minstens 5 stemmen (van de 8) op zich moet vereenigen.

Adreslijsten der 450 leden zijn op aanvraag verkrijgbaar bij den secretaris den Heer J. RUTTEN, Trekvlietplein 1, 's-Gravenhage.

\* \*

Met het oog op het vermijden van extra-correctiekosten is het noodig de manuskripten (op aan één zijde beschreven bladen) geheel gereed voor den zetter te zenden en die woorden, welke voor den zetter als vreemd kunnen worden verondersteld, duidelijk te schrijven. Het gebruiken van een schrijfmachine is zeer aan te bevelen.

Men ontvangt steeds een drukproef en — indien gewenscht — ook een revisie. Hoewel de proeven ook door den redacteur worden nagezien, dragen de schrijvers de verantwoordelijkheid van niet-opgemerkte drukfouten.

De schrijvers ontvangen gratis 25 afdrukjes hunner verhandelingen met niet-bedrukt omslag.

Wenschen zij voor hun kosten een grooter aantal afdrukjes, ander papier, een bedrukt omslag, enz., dan gelieven zij dit op te geven aan den drukker, den Heer C. DE BOER JR., te Helder.

Op de drukproef — als drukwerk verzonden — worden mededeelingen over de afdrukjes door de post niet toegelaten.

Van verslagen en laboratoriummededeelingen worden ongevraagd geen afdrukjes gemaakt.

# Chamottesteen

voldoende aan de hoogste eischen van

## Vuur- en Zuurvastheid

voor de Chemische en Electrochemische Industrie.

### Kaolin. Glashafenthon. Kwarts.

Pfälzische Chamotte- und Thonwerke A. G., Grünstadt (Rheinpfalz).

# Jena'sch Glas



**Kolven Bekerglazen**

**Retorten Reageerbuizen**

**BUIZEN van**

**Verbonden glas - Durax glas**

Zeer goed bestand tegen groote en plotse-  
linge temperatuursverandering en tegen de  
inwerking van chemicaliën.

## Glaswerk Schott & Gen., Jena.

In Nederland verkrijgbaar:

In AMSTERDAM bij J. B. DELIUS & Co.

- > > > Instrumenthandel v/h G. B. SALM, Keizersgracht 644.
- > DELFT > P. J. KIPP & ZONEN, J. W. GILTAY, opvolger, Voorstraat 73.
- > UTRECHT > N.V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instru-  
menten, v/h. J. C. Th. MARIUS.

# F. SCHMIDT, Stoomketelfabriek, Halle a. S., Duitschland.

Filiaal van Sangerhäuser Akt.-Masch. Fabrik und Eisengiess. vorm. Hornung & Rabe.

## Homogene Loodbekleeding.

**Homogeen met loodbekleede toestellen, slangen, buizen, enz.,**

*voor de Chemische Industrie.*

Referentiën van den eersten rang.

PHARMACIA'S STERIELE VOEDINGSBODEMS VOOR BACTERIOLOGIE.  
PHARMACIA'S OPLOSSINGEN VOOR BACTERIOLOGISCH ONDERZOEK.

**Koninklijke**

**Pharmaceutische Handelsvereniging**

Fabriek van Chemische en Pharmaceutische Producten.

— AMSTERDAM

**Reageerbuisen**  
**met witten achtergrond**  
**speciaal voor kleurreacties,**  
**per 10 stuks . . . . . f 0.90**

**N. V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instrumenten**  
**1/2 J. C. Th. MARIUS, Ganzenmarkt 4-10, UTRECHT.**

**GEDENKBOEK VAN BEMMELEN.**

Den 3<sup>den</sup> November 1910 is aan Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN, ter gelegenheid van zijn 80<sup>sten</sup> verjaardag een Gedenkboek aangeboden, bevattend — behalve een biografie van dezen geleerde en eene bibliografie van zijne geschriften (beiden door Dr. W. P. JORISSEN) — een 60-tal verhandelingen, waarvan de titels zijn vermeld op blz. 953—955 (Jaargang 1910 van dit Weekblad.

Van dit boek wordt slechts een ZEER BEPERKT aantal in den handel gebracht.

Het werk is gedrukt in royaal 8<sup>o</sup> formaat, op zwaar papier en bevat 490 bladzijden (voorzien van een portret (reproductie naar een schilderij van M. KAMERLINGH ONNES).

Prijs: f 7.50 ingenaaid en f 8.25 gebonden in linnen stempelband.

Franco per post met 20 cent verhooging.

Helder.

C. DE BOER J

**Consistenzmesser**

**Dr. WEISS**

**aangeboden, zoo goed als nieuw.**

Brieven franco onder letter C. W. 15  
aan het Bureau van dit Blad te

Amsterdam

**Vliegenlijm-Recepten**

tevens verschillende goede

**Fabricatie-Methoden**

stelt billijk beschikbaar

R. H. KUNZE, Leuben-Dresden