

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nr. 15.

12 April 1913.

10^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Lijst van Chemische Fabrieken in Chem. Jaarboekje 1913—'14. — J. J. VAN LAAR, Een bijzonder soort polarisatie (namelijk door onmacht) in verband met zelfveredeling bij concentratiecellen. — Veertionde Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres te Delft, 27—29 Maart 1913 (slot der vergadering van de subsectie voor scheikunde: M. C. BASTET, scheik. ing., Additie bij de reactie van Friedel en Crafts in de reeks C_2H_4 tot C_2Cl_4 . — Tweede sectie, biologische wetenschappen: A. HEKMA, arts, Sol- en geltoestand der fibrine. — A. J. KLUYVER, scheik. ing, Suikerbepalingen langs biologischen weg. — Demonstraties). — Dr. J. J. POLAK, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. — Boekaan- kondigingen. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Aangevraagde octrooien. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

J. C. RUDER, scheik. a/d. Ned. Gist- en Spiritusfabriek te Delft.

De N. V. Chemische Industrie „Amsterdam” te IJmuiden is donatrice geworden der Ned. Chem. Ver.

Candidaat-Leden:

- Dr. E. HITSCHMAN, Directeur van de N. V. Chemische Industrie „Amsterdam” te IJmuiden.
Dr. RUDOLF ADLER, Directeur van de N. V. Hollandsche Proteïne-Maatsch. te Amsterdam, Amsteldijk 46,
A. J. BAKKER, Directeur der firma A. J. Bakker v/h. J. H. L. Thöne en Co., glasfabrikanten, Amsterdam,
voorgedragen door Dr. W. P. JORISSEN en Dr. P. A. MEERBURG.
L. C. C. WILLEKENS, Chef. der chem. afd. bij het Octrooibureau „van der Graaf en Co.”, Laan v. N. Oost-Indië 252, 's-Gravenhage,
voorgedragen door J. H. ABERSON en Dr. P. A. MEERBURG.
P. E. VERKADE, cand. scheik. ing., Buitenwatersloot 23, Delft,
voorgedragen door Dr. H. J. WATERMAN en Dr. P. A. MEERBURG.

Adresveranderingen:

- Jhr. R. J. BODDAERT, scheik. ing., Badhuisweg 62, Scheveningen.
Dr. P. J. H. VAN GINNEKEN, Ginnekenweg 34, Breda.
Dr. G. v. D. SLEEN, Emmastraat 12, Haarlem.
E. J. MINKMAN, T., Driekoningendwarsstraat 28, Arnhem.
J. S. DE HAAN, T., Suikerproefstation, Klaten (Java).
L. HAMBURGER, scheik. ing., Villapark F 135, Stratum bij Eindhoven.
O. C. ESCHAUZIER, Rue de la Croix de Fer 69, Brussel.
Dr. W. J. FRANCK, scheik. ing., tot 15 Mei: Hotel de Wereld, Wageningen; na 15 Mei: Arnhemse Straatweg, Villa Berghem, Wageningen.
J. TIELROOY, T. b/d. Centrale Guanofabrieken te Capelle a/d. IJssel (na 1 Juni); adres tot 1 Juni: Vierambachtstraat 33b, Rotterdam; na 1 Juni: Rozenburglaan 66, Rotterdam.

Verbetering in de lijst der leden-donateurs:

Dr. H. ELION, lid-donateur der Ned. Chem. Ver., woont niet te Rotterdam — zooals door mij op blz. 278 abusievelijk werd vermeld — doch te 's-Gravenhage.

Herdenking van het Tienjarig bestaan der Ned. Chem. Vereeniging.

Gevolg gevende aan den wensch, door een aantal Leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging uitgesproken, heeft het Bestuur besloten het tienjarig bestaan der Vereeniging eenigszins feestelijk te herdenken. Verschillende omstandigheden hebben het wenschelijk doen zijn, dit niet op den datum der oprichting (15 April) te doen plaats vinden, maar op een nader te bepalen dag in de maand Juli. Voorstellen hieromtrent zullen den Leden binnenkort bereiken.

Namens het Algemeen Bestuur,

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,

Drift 14, Utrecht.

Lijst van Chemische Fabrieken in Chem. Jaarboekje 1913-'14.

Ter aanvulling van deze lijst zij hier voorloopig op verzoek het volgende vermeld:

N. V. „Le Ripolin”, Amsterdam (Langestraat 5). Fabriek te Hilversum; technisch directeur: F. J. W. J. RIEP; fabrikaten: ripolin en Riep's huidverf.

De medewerking van de leden der Nederl. Chem. Vereeniging wordt hier nogmaals ingeroepen voor het zooveel mogelijk volledig maken van deze lijst. Eenigen van hen zonden reeds gegevens, waarvan gebruik is gemaakt voor het inwinnen van inlichtingen aangaande de genoemde fabrieken.

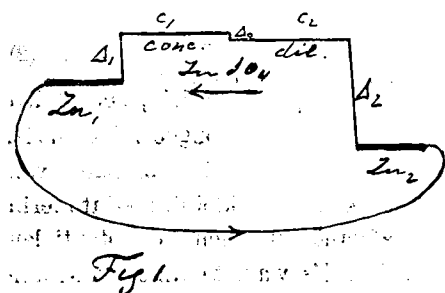
W. P. JORISSEN.

EEN BIJZONDER SOORT POLARISATIE (NAMELIJK DOOR ONMACHT) IN VERBAND MET ZELFVEREDELING BIJ CONCENTRATIECELLEN,

DOOR

J. J. VAN LAAR.

1. Naar aanleiding van den wensch van Dr. CH. M. VAN DEVENTER, uitgedrukt in het „Chemisch Weekblad” van 7 Dec. 1912 (p. 973) — n.l. iets mede te deelen aangaande een omstandigheid, welke mogelijkerwijze van de door hem gevonden gevallen van zelfveredeling¹⁾ eene verklaring zou kunnen geven — zij het mij vergund het volgende op te merken.



Het is bekend dat bij metalen, welke in aanraking met een oplossing van een harer zouten van gewone concentratie, metaal-ionen in de vloeistof uitzenden — d.w.z. bij metalen van het zinktype — de verhoudingen bij concentratiecellen door fig. 1 worden voorgesteld.

Bij verwaarloozing van het (geringe) diffusie-potentiaalverschil tusschen de beide vloeistoffen geldt alsdan de formule

$$\Delta = \Delta_1 - \Delta_2 = \frac{RT}{2\varepsilon} \log. \frac{z_2 c_2}{z_1 c_1} \dots \dots (1)$$

1) Teneinde den lezer het overzicht der opstellen van den Heer VAN DEVENTER over dit onderwerp te vergemakkelijken, zijn hier de titels even gememoreerd.

1) Dr. CH. M. VAN DEVENTER en H. J. VAN LUMMEL, Over de galvanische zelfveredeling van metalen; Ch. Weekbl. 1908, No. 21 (p. 349—356). — 2) Ibid., Over de galvanische veredeling van metalen, en over de theorie der galvanische veredeling; Ch. Weekbl. 1910, No. 7. — 3) Dr. CH. M. VAN DEVENTER, Over de zelfveredeling met een semi-isolator in betrekking tot concentratiecellen; Ch. Weekbl. 1911, No. 24 (p. 468—472). — 4) Ibid., Zelfveredeling en concentratiecel (Verbetering); Ch. Weekbl. 1912, No. 49 (p. 973).

Verg. ook: Dr. CH. M. VAN DEVENTER en H. J. VAN LUMMEL, Ueber galvanische Veredlung von Metallen; Zeitschr. f. physik. Chem. 69, 136—147 (1909). — Ibid., Ueber eine Korrektion für die Bestimmung der galvanischen Veredlung; Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 117—127 (1910).

Hierin is $\Delta_1 = V_1 - M_1$, $\Delta_2 = V_2 - M_2$, zoodat bij gelijkstelling der potentialen van de beide vloeistoffen ($V_1 = V_2$) $\Delta = \Delta_1 - \Delta_2 = M_1 - M_2$ is. De getallenwaarde van den voorfactor $RT : z$ (Δ in Volts, z in Coulombs) is bij $18^\circ \text{ C.} = 0.05773$, wanneer Briggs'sche logarithmen worden genomen. (Zie o.a. mijn Lehrbuch der Elektrochemie¹), p. 98–99).

Wordt door den index 2 de verdunde oplossing aangeduid, dan is – wijl alsdan $\log. \frac{a_2 c_2}{a_1 c_1}$ negatief is – ook $\Delta = M_1 - M_2$ negatief, d.w.z. M_2 lager dan M_1 , zoodat de stroom binnen de cel zal loopen van de verdunde naar de geconcentreerde oplossing.

Wordt het diffusie-potentiaalverschil (zie o.a. Elektrochemie, p. 139):

$$\Delta_0 = V_2 - V_1 = \frac{RT}{2z} \frac{\mu_b - \mu_a}{\mu_b + \mu_a} \log. \frac{a_2 c_2}{a_1 c_1}$$

medegerekend (daar de bewegelijkheid van het negatieve ion $\mu_b = \frac{1}{2} \text{ SO}_4 = 68.14$ grooter is dan die van het positieve ion $\mu_a = \frac{1}{2} \text{ Zn} = 46.57$, zoo is ook Δ_0 negatief), dan verkrijgt men voor $\Delta' = (\Delta_1 - \Delta_2) + \Delta_0 = (V_1 - M_1) - (V_2 - M_2) + (V_2 - V_1) = M_2 - M_1$ de waarde

$$\Delta' = \frac{RT}{2z} \frac{2\mu_b}{\mu_a + \mu_b} \log. \frac{a_2 c_2}{a_1 c_1} = \Delta \times \frac{2\mu_b}{\mu_a + \mu_b} \dots (2)$$

Hierin is bij ZnSO_4 de factor $2\mu_b : (\mu_a + \mu_b) = 1.19$, zoodat het gecorrigeerde potentiaalverschil 1.2 maal het ongecorrigeerde is. In elk geval liggen de feiten zoo, dat het in rekening brengen van Δ_0 het verschil $M_2 - M_1$ vergroot, en niet verkleint, zoodat hierin geen reden kan gelegen zijn dat de afstand tusschen de potentialen van Zn_2 en Zn_1 zich verkleint, ja zelfs van teeken verandert, zooals bij de door VAN DEVENTER waargenomen gevallen van zelfveredeling bij geringe waarden van c_2 het geval moet zijn.

Trouwens, hoe geringer c_2 wordt, hoe grooter theoretisch de afstand tusschen V_2 en M_2 zal moeten worden²). Bij $c_2 = 0$ zou theoretisch $V_2 - M_2$, en dus ook Δ , negatief oneindig worden ($\log. 0 = -\infty$).

Er moet aan die verdunde zinkpool dus wel iets bijzonders gebeuren, waardoor de waargenomen anomalieën kunnen worden verklaard.

Mocht bij herhaling der proeven het verschijnsel worden bevestigd, dan denkt men natuurlijk in de eerste plaats aan „polarisatie”, en

¹) Leipzig en Amsterdam, W. ENGELMANN en S. L. VAN LOOY (1907).

²) Aan de geconcentreerde zinkpool zou bij een (fictieve) concentratie $c_1 > 10^{17}$ een omslag plaats vinden, maar dan zou, wijl het potentiaal van Zn_1 alsdan boven dat der vloeistof zou komen te liggen, deze pool nog edeler t.o.v. de verdunde zinkpool worden.

misschien wel aan de vorming van een uiterst dun oxydhuidje tengevolge van het „wandern” van O'' -ionen naar de verdunde zinkpool. Er zou dus aldaar in plaats van het normale zinkpotentiaal, waarbij $V_2 - M_2$ positief is, een negatief zuurstof (oxyd)-potentiaal kunnen ontstaan, zoodat $\Delta_2 = V_2 - M_2$ een belangrijke vermindering zou kunnen ondergaan, wellicht bij het overwègen van het zuurstof (oxyd)-potentiaal negatief kunnen worden. Misschien zou hierdoor het zink geheel of gedeeltelijk „passief” kunnen worden.

Maar hieromtrent is voorloopig niets met zekerheid te zeggen, en moeten nadere proeven worden afgewacht.

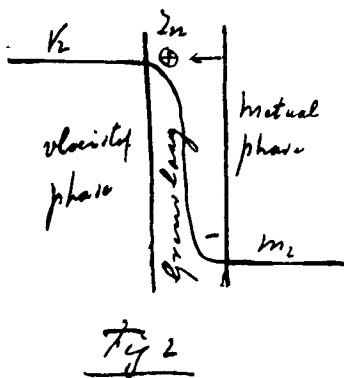
Dat het ontstaan van een gewijzigd diffusie-potentiaalverschil tengevolge van mogelijke hydrolyse is buitengesloten, zal ik in een volgend artikel aantonen. Hier zij reeds vermeld, dat het aantal H- en OH-ionen, die in minimale hoeveelheid tengevolge der electrolytische dissociatie van het water aanwezig zijn, geene verandering ondergaat door het toevoegen van een zout van een sterk zuur.

Eén van beiden dus: Wanneer het waargenomen verschijnsel van veredeling bevestigd wordt, zal men moeten denken of aan de genoemde soort van polarisatie (zuurstof- of oxydhuidje), of aan wat anders.

En wat dat andere is: dit zal thans in de volgende paragraaf nader worden uiteengezet.

2. Polarisation door onmacht.

Wanneer wij dieper ingaan op hetgeen er bij de vorming van een dubbellaag, en hierdoor van een potentiaalverschil, eigenlijk gebeurt, zoo komen wij tot de volgende voorstelling.



Zoodra de metaalstaaf in de vloeistof (verdunde oplossing van een zout van dat metaal) wordt gedompeld, worden ionen van uit het metaal naar de vloeistof gezonden, d. w. z. neutrale (zink)atomen laden zich met (twee) positieve electronen, terwijl de over-eenkomstige negatieve electronen¹⁾ in

¹⁾ Men weet dat in een metaal een groot aantal positieve en negatieve electronen als de moleculen van een gas zich vrij tusschen de metaalatomen bewegen. Bij een ongeladen metaal is het aantal positieve en negatieve electronen natuurlijk even groot. Deze electronen zijn ook de dragers der energie bij de electriciteits- en warmtegeleiding (LORENTZ).

de grenslaag van het metaal achterblijven. Ook de afgestooten zink-ionen dringen niet in de vloeistof door, maar blijven in de grenslaag der vloeistof.

Men moet zich n.l. de zaak zóó denken, dat de metaalphase door een grenslaag van uiterst geringe dikte (zie Fig. 2) in de vloeistofphase overgaat, en dat binnen die grenslaag het vloeistofpotentiaal V_2 wel zeer snel, maar toch continu in het lagere potentiaal M_2 van het metaal overgaat.

Daarvoor is echter een zekere verdeelingsstoestand der electriciteit in de grenslaag noodig. Men moet zich niet voorstellen, dat in de grenslaag in de nabijheid van het metaal alleen negatieve electronen liggen; in de nabijheid van de homogene vloeistofphase alleen positieve zink-ionen — maar liever, dat overal in de grenslaag positieve naast negatieve deeltjes aanwezig zijn; doch zóó, dat er in de nabijheid der metaalphase een overmaat van negatieve deeltjes is (des te meer naarmate men de metaalphase nadert), en in de nabijheid der vloeistofphase een overmaat van positieve deeltjes (des te meer naarmate men de vloeistofphase nadert).

Nu is het de groote vraag: Hoe houdt zich deze aldus genoemde dubbellaag in stand?

Zooals men weet, is er voor de vorming slechts een uiterst gering aantal deeltjes noodig — van wege de enorme ladingen welke die deeltjes dragen — maar toch een eindig aantal. Nu gaat de afstooting van geladen zink-ionen uit de metaalphase zóó lang door, tot het potentiaalverschil tusschen vloeistof en metaal een zoodanige waarde heeft bereikt dat de arbeid, noodig om een deeltje van uit het metaal virtueel in de homogene vloeistofphase te verplaatsen, juist gelijk is aan den arbeid, noodig om bij genoemden overgang het reeds ontstane potentiaal-verschil $V_2 - M_2$ te overwinnen (zie o. a. Elektrochemie, pag. 129—130).

Van dat oogenblik af blijft het potentiaalverschil onveranderd en heeft dit de voor het bijzondere metaal (in de vloeistof van bepaalde concentratie αc aan metaal-ionen) karakteristieke waarde Δ bereikt — gegeven door de thermodynamische formule

$$\Delta = \frac{RT}{ze} \log. \frac{K}{\alpha c}, \dots \dots \dots (3)$$

waarin $\log. K = (\mu_{Zn} - \mu_{Zn}^+):RT$ is; wanneer μ_{Zn} de moleculaire thermodynamische potentiaal van de neutrale zinkatomen in de metaalphase, μ_{Zn}^+ die van de zink-ionen in de vloeistof voorstelt (de laatste grootheid afgescheiden van den term $RT \log. \alpha c$).

Die grootheid K staat in verband met den z.g. NERNST'schen „oplossingsdruk” P , want in plaats van $K : \alpha$ heeft NERNST in zijn (uit de theorie van den osmotischen druk afgeleide) formule de breuk $P : p$, waarin p de „osmotische” druk der metaal-ionen in de vloeistof is. Maar — zooals ik reeds in 1902 en 1903¹⁾ betoogde, en ook in het „Chem. Weekbl. (1905), in mijn „Sechs Vorträge” (1906)²⁾, p. 103–109, 109–119, en in mijn „Electrochemie” (1907), vooral op p. 129–157, uitvoerig aantoonde, verdient het ook bij de behandeling van dergelijke electromotorische vraagstukken de voorkeur de methode van den thermodynamischen potentiaal te gebruiken.

Duidelijk gaf ik toen ook de beteekenis der door mij ingevoerde grootheid K aan, terwijl na het verschijnen van de slotverhandeling van de zoeven geciteerde reeks stukken in het Chem Weekbl. (1905, No. 41) Prof. A. SMITS naar aanleiding dezer beschouwingen een interpretatie gaf der grootheid K als „metaal-ionen-oplosbaarheid”³⁾. Dit was natuurlijk een goed gekozen woord voor de reeds herhaalde malen door mij gegeven beredeneerde interpretatie — waarbij ik vooral de aandacht vestigde op het feit dat er b.v. bij metalen van het zinktype een omslag in het gedrag der electrode zou moeten volgen, wanneer de (fictieve)⁴⁾ concentratie der zink-ionen in de vloeistof $> 10^{17}$ zou worden (zie ook de Noot in § 1). Alsdan

¹⁾ Zie o.a. „De asymmetrie der electro-capillairecurve”, Versl. K. A. v. W. 11 April 1902, p. 753–768 [ook vertaald in de Arch. Néerl. en in het Z. f. ph. Ch. 41, 386–398 (zie ook 42, 128)]; „Het potentiaalverschil, hetwelk ontstaat etc.”, Versl. K. A. v. W. 8 Jan. 1903, p. 485–492 [eveneens vertaald in de Arch. Néerl.]; „Over het electromotorisch gedrag van amalgamen en legeringen”, Versl. K. A. v. W. 11 Febr. 1903, p. 558–576 [wederom in de Arch. Néerl. vertaald].

²⁾ Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. De inhoud van deze Voordrachten is een vertaling en bewerking van een reeks Artikelen, in 1905 in het Chem. Weekbl. gepubliceerd, n.l.: „Over niet-verd. opl., Nr. 1, p. 1–16; Tastb. en ontastb. begrippen, Nr. 9, p. 1–16; Iets over den thermodyn. potentiaal etc., Nr. 19, p. 1–17; Ibid. Nr. 24, p. 1–8; Ibid. Nr. 25, p. 3–11; Ibid. Nr. 28, p. 3–16 (Errata in Nr. 29); Ibid. Nr. 36, p. 3–16; Ibid. No. 41, p. 1–19.

³⁾ Versl. K. A. v. W. 9 Mei 1906, p. 859.

⁴⁾ Fictief, niet omdat $c > 1$ zou zijn (verg. VAN DER WAALS-KOHNSTAMM, Lehrb. d. Thermodynamik II, p. 589, regel 10–6 v.o.), want de concentraties c kunnen altijd worden gemeten in Gr.mol. per Liter water, in plaats van per totale hoeveelheid Gr.mol. — maar fictief, omdat een oplossing, waarin bij 1 L. water 10^{17} Gr.mol. $ZnSO_4$ zou worden gevoegd, extra- oververzadigd zou zijn; en ook omdat K , die alleen bij zeer geringe concentraties van c nagenoeg onafhankelijk is, bij groote concentraties wel een geheel andere waarde zal hebben dan bij de concentraties, waarbij K uit de waargenomen waarden van Δ is berekend. Door K onveranderd te laten, zouden wij hier een waarlijk te ver gaande, geheel ongeoorloofde extrapolatie verrichten — nog afgezien van het feit dat bij groote concentraties het zinksulfaat nagenoeg niet meer electrolytisch gedissocieerd zou zijn!

zouden er n.l. in de vloeistof zooveel ionen aanwezig zijn, dat de uitstootings(oplossings)tendentie der metaal-ionen van uit het metaal even groot was als de neerslagstendentie van uit vloeistof. (Bij metalen van het zilvertyp, waar de verhoudingen juist andersom zijn, volgt er een omslag bij $c = 10^{-18}$; zie de hierna volgende § 3).

In verband hiermede nu gaf SMITS aan de grootheid K den bovengenoemden naam. ¹⁾

Keeren wij na deze uitweiding wederom tot de grenslaag tusschen metaal en electrolyt terug, en stellen wij nu eens de vraag of b.v. aan de electrode in de verdunde oplossing het volle theoretische bedrag van Δ wel altijd zal kunnen bereikt worden.

In normale gevallen, d. w. z. wanneer de concentratie der vloeistof aan metaal-ionen niet te gering is, zal de dikte der grenslaag tusschen metaal en electrolyt — d. w. z. der laag, waarin de elektrische dubbellaag zich bevindt — zóó gering zijn, dat men praktisch mag aannemen dat de potentiaalsprong van V_2 op M_2 niet geleidelijk, al is het dan ook met zeer sterk verval (zie fig. 2) zal plaats hebben, maar nagenoeg plotseling (zie fig. 2a).

Is evenwel de concentratie der vloeistof aan metaal-ionen buitengewoon gering, dan zullen tijdens de vorming der dubbellaag de door het zink uitgestooten zink-ionen niet in de grenslaag blijven, maar naar de homogene vloeistofphase diffundeeren, zóólang tot er een zekere stationaire toestand is ingetreden, en er evenwicht is gekomen tusschen

1) En nu is het opvallend, dat mijne beschouwingen van 1905 (die reeds van 1902 en vroeger dateeren) niet genoemd worden in van der Waals-Kohnstamm II en alleen het stukje van SMITS — naar aanleiding dezer beschouwingen geschreven, vermeld is. [Zie aldaar, p. 579 e. v., p. 586 e. v. en de Noot op p. 579 (zie ook p. 589)]. Deze Noot wekt den schijn alsof alle volgende beschouwingen n. b. aan het stukje van SMITS zijn ontleend. Er staat n.l.: „Vergl. zu den folgenden §§ SMITS, Versl. Kon. Ak. Amst. XIV, 859”. Op deze wijze zou de kans worden geloopt, dat een geheel — door mij het eerst bewerkt — Hoofdstuk der Theoretische (Electro)chemie op naam van een ander wordt gesteld, die aan de theoretische ontwikkeling van dat onderwerp nagenoeg geen aandeel heeft gehad.

De Heer KOHNSTAMM kende toch mijne stukken, en kon dus weten dat SMITS op p. 859—863 e. v. mijn afleidingen aan de een half jaar te voren verschenen Slotverhandeling in het Ch. Weekblad [l. c.; zie vooral in Nr. 41 (1905) § 27, p. 11—15 der overdrukken; natuurlijk ook te vinden in de „Sechs Vorträge” (1906), die van de stukken in het Ch. Weekbl. een vertaling zijn, en in het Lehrbuch der Elektrochemie (1907)] heeft ontleend. Ook de tabel op pag. 865, en wat er verder volgt, is identiek aan de mijne op p. 14, alleen met dit verschil dat alle waarden zijn omgerekend in Gr. mol. per Gr. mol. water, in plaats van Gr. mol. per Liter water.

Wel wordt op p. 862 mijn naam (zonder bronvermelding) vermeld, n.l. in den zin: „de Heer VAN LAAR wees er reeds op dat deze vergelijking identiek is met die door NERNST afgeleid, enz.” — maar dit wekt allicht den schijn, alsof ik vroeger terloops naar aanleiding van „deze” (n. b. mijne) vergelijking slechts iets zou hebben „opgemerkt”.

de concentratie der homogene vloeistofphase en die der grenslaag.

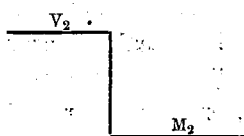


Fig. 2a.

Het duidelijkst komt dit uit, als men zich eens een oogenblik de vloeistof als zuiver water denkt. Alsdan zullen zonder eenigen twijfel de door het zink uitgestooten zink-ionen niet in de grenslaag blijven, maar dadelijk naar de vloeistof gaan, ten einde aldaar de

concentratie van 0 tot op een zekere kritische grenswaarde te verhoogen.

Daar komt bij, dat hoe verdunder de electrolyt aan zink-ionen is, hoe geconcentreerder juist de grenslaag aan deze ionen zal moeten zijn, opdat het theoretische potentiaalverschil Δ zal kunnen optreden. Immers $V_2 - M_2$ nadert alsdan volgens (3) tot ∞ . En voor een oneindig groot potentiaalverschil is een oneindig groote lading noodig!

Gelijktijdig zal de grenslaag voortdurend dikker worden, zoodat bij voortgezette verdunning van den electrolyt steeds meer metaal-ionen door het metaal zullen moeten uitgestooten worden, alvorens het normale theoretische potentiaalverschil zich zal kunnen instellen.

Er heerscht dus bij groote verdunning van den electrolyt een zekere onevenredigheid tusschen de beide concentraties: terwijl die van den electrolyt voortdurend geringer wordt genomen, zal de evenwichtsconcentratie van de grenslaag voortdurend grooter moeten worden (omdat Δ grooter wordt). Nadert de eerste concentratie tot 0, dan zal de ander logaritmisch tot ∞ naderen. En het gevolg hiervan is natuurlijk, dat tusschen de beide concentraties geen evenwicht kan bestaan, en er door diffusie aanhoudend ionen van de grenslaag naar de vloeistofphase zullen gaan; zoodat het theoretische potentiaalverschil zich niet eerder kan vormen vóór de concentratie der vloeistof een zekere grenswaarde heeft bereikt.

Dit kan natuurlijk geruimen tijd duren, en het is dus zeer de vraag of zich tijdens den duur der proefneming het verlangde normale potentiaalverschil wel zal instellen. In elk geval zal — wanneer dit eindelijk is geschied — de concentratie der vloeistof alsdan grooter zijn geworden dan die oorspronkelijk was, en dus grooter dan die, waarmede men wenschte te experimenteren.

Ik beweer niet dat de genoemde storing — welke ik polarisatie door onmacht wensch te noemen, wijl het normale potentiaalverschil door omstandigheden niet bij machte is zich in te stellen — inderdaad de oorzaak is der door VAN DEVENTER waargenomen ver-

schijnselen van zelfveredeling, o. a. in de boven beschouwde concentratiecel; en dat ook niet andere oorzaken daarbij in het spel kunnen zijn (ik noemde boven reeds een dergelijke plausible oorzaak) — maar ik wilde alleen maar doen gevoelen dat de door mij beschouwde soort van polarisatie haar invloed kan doen gelden, en zich zeker zal doen gelden, wanneer de concentratie van den electrolyt beneden een zekere minimale waarde komt.

De vraag is slechts, hoe groot is die minimale waarde. Ik meen dat de Heer VAN DEVENTER reeds veredeling heeft gevonden bij een concentratie van $c = 10^{-4}$ normaal, en nu lijkt mij deze concentratie wel wat hoog. Maar het is mogelijk dat de bijzondere toestand van het zink (immers geamalgameerd) de uitzending van ionen vertraagt, en het dus langeren tijd duurt voor bij deze verdunning het evenwicht zich heeft ingesteld.

3. Vreemd doet het voorwaar op het eerste oog aan, dat bij zilver- of koperelectroden de gang van zaken zelfs bij verdunningen van de orde 10^{-18} nog altijd normaal schijnt te blijven, d. w. z. dat de formule zelfs bij die excessieve verdunningen nog blijft doorgaan.

Maar men zou dan over het hoofd zien, dat de verhoudingen,

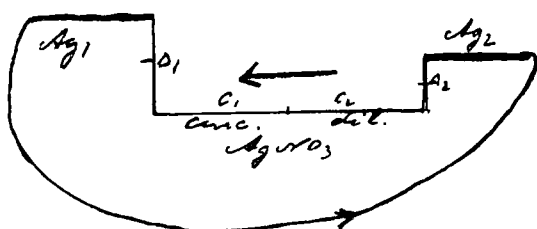


Fig. 3

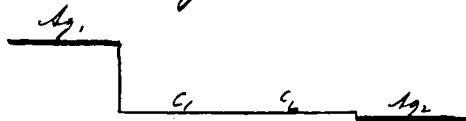


Fig. 3^a

bij zilver b.v., geheel anders liggen. Immers (zie fig. 3) thans is het potentiaal van het metaal bij beide elektroden hoger dan dat der vloeistof, want er slaan thans ionen uit de oplossing op het metaal neer.

En daar het potentiaal van het metaal aan de verdunde elektrode bij voortgezette verdunning altijd lager

wordt — zoowel bij metalen van het zink- als bij die van het zilvertypen — zoo zal de afstand tusschen metaal en electrolyt nu niet als bij zink (waar het metaal reeds een lager potentiaal heeft dan de vloeistof) grooter en grooter worden — maar juist voortdurend afnemen, om eindelijk bij een concentratie van 10^{-18} (bij Ag) = 0 te worden.

Alsdan heeft er omslag plaats, en bij nog geringere concentratie zal het zilverpotentiaal beneden dat der vloeistof komen; er zullen nu — evenals bij zink bij de gewone concentraties — voortaan ionen door het zilver worden uitgestooten, inplaats dat deze uit de vloeistof daarop neerslaan (zie „Electrochemie”, p. 131—132).

En nu ziet men terstond in, dat er thans geen sprake van kan zijn, dat er bij groote verdunningen, tot zelfs 10^{-18} toe, polarisatie door onmacht intreedt. Immers het potentiaalverschil zal dan niet groot, maar klein zijn, en er zijn derhalve slechts zeer weinig Ag-ionen noodig om de elektrische dubbellaag in de grenslaag te formeeren, zoodat het evenwicht niet behoeft verstoord te worden.

Het is dan ook bekend, dat bij Cu b.v. door toevoeging van een KCy-oplossing — waarbij de Cu-ionen bijna alle overgaan in het complexe zout $K_2 \cdot (Cu_2Cy_4)''$, zoodat de oplossing letterlijk bijna geheel van Cu-ionen wordt bevrijd ¹⁾ — de boven in fig. 3a geteekende omslag van de verdunde electrode werkelijk intreedt. De Cu-ionen-concentratie moet alsdan de excessief lage waarde 10^{-21} bereiken hebben. Maar er is thans geen sprake van onmacht, want het potentiaalverschil zelf is ook nagenoeg 0, zoodat er geen onevenredigheid bestaat als bij zink, tusschen $c = 0$ en $V - M = \infty$ — maar volkomen harmonie tusschen $c = 0$ en $V - M = 0$.

Trouwens bij zilver en verwante metalen zou, indien (zie fig. 3) het potentiaalverschil $-\Delta_2 = M_2 - V_2$ zich niet geheel kon vormen, de verdunde metaalpool nog onedeler worden t.o.v. de geconcentreerde pool dan zij reeds was ²⁾ — en er kan dan niet, evenals bij zink e.d. mogelijk is, „veredeling” aan die zijde intreden.

Wij komen dus tot de conclusie, dat de veredeling der verdunde electrode bij concentratiecellen alleen bij metalen van het zinktype mogelijk is; en wij meenen daarvoor in het bovenstaande (§ 2) een mogelijke en aannemelijke oorzaak te hebben aangegeven, al blijft het natuurlijk de vraag of dit de eenige oorzaak zal wezen, en of het verschijnsel reeds bij de betrekkelijk nog groote concentratie 10^{-4} zou kunnen intreden.

Fontanivent sur Clarens, 20 Februari 1913.

¹⁾ Een dergelijke bijna volledige exhaustie heeft ook aan de kleine electrode van den Capillair-Elektrometer plaats (zie „Electrochemie”, p. 285.—286).

²⁾ Wij vestigen er nog de aandacht op, dat bij concentratiecellen, zoowel van het zink- als van het zilvertype, de verdunde pool in normale gevallen altijd onedel is t.o.v. de geconcentreerde pool, zoodat de stroom in beide gevallen binnen de cel (zie fig. 2 en 3) van de verdunde naar de geconcentreerde oplossing gaat.

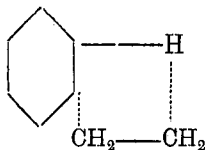
VEERTIENDE NEDERLANDSCH NATUUR- EN
GENEESKUNDIG CONGRES TE DELFT,
27—29 MAART 1913.

(Vervolg ¹.)

In de vergadering der **subsectie voor scheikunde**, waarvan in de vorige aflevering een verslag is opgenomen, kreeg als laatste spreker het woord de Heer M. C. BASTET, scheik. ing., die over Additie bij de reactie van Friedel en Crafts in de reeks C_2H_4 tot C_2Cl_4 , het volgende mededeelde:

Naar aanleiding van een onderzoek van BÖESEKEN en SIEGER ²) omtrent de inwerking van chlooraethyl en aethyleen op benzol, onder invloed van $AlCl_3$, waarbij deze bewezen, dat we hier met twee geheel afzonderlijk staande reacties te doen hadden, en waarbij aethyleen reeds bij 15° zich momentaan met benzol addeert, trachtte spreker een geheele reeks dezer additiereacties te vinden en koos daarvoor de reeks C_2H_4 , C_2H_3Cl , $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 , C_2Cl_4 , aangezien hier naast de dubbele binding chlooratomen voorkomen, welke de reactie méér op die van C_2H_3Cl en benzol zouden kunnen doen gelijken. Bij aethyleen n.m.l. verdeelt zich het molekule benzol over de dubbele binding en gedraagt zich dus als C_6H_5-H .

H. J. PRINS ³) symboliseert dit door:



Als katalysator werd het zéér actieve en wegens zijn gemakkelijke bereiding zéér aan te bevelen kwikaluminiumkoppel gekozen, waarmee ook SIEGER ⁴) goede resultaten verkreeg bij het aethyleeren van chloorbenzol. Deze katalysator, welke uit $AlCl_3$ in oververzadigden oplossing in benzol bestaat, is te bereiden door 90 Gram $HgCl_2$, met 6 Gram Al -„gries” en 400 Gram benzol op een zandbad te verwarmen, waarbij de reactie onder levendige warmteontwikkeling intreedt en in

¹) Voor de eerste mededeeling zie Chem. Weekbl. van 5 April.

²) dissertatie van W. SIEGER, Delft 1912.

³) „ „ H. J. PRINS „ „

⁴) „ „ W. SIEGER „ „

een uur beëindigd is. De eerste term der reeks, *vinylchloride*, werd bereid door aethyleenchloride door een buis met puimsteen, welke d. m. v. een elektrische oven op 600° wordt gehouden, te leiden, daarbij gebruik makend van een toestel, dat BÖESEKEN¹⁾ reeds beschreven heeft. Aldus viel $C_2H_4Cl_2$ vrijwel quantitatief in HCl en C_2H_5Cl uitéén, welk gasmengsel door wasschen met water van 0° van HCl wordt bevrijd en als dan direct in de benzolische oplossing van den actieven katalysator werd ingeleid. Het gas, dat zijn aanwezigheid direct door zijn typischen geur verraaft, wordt onmiddellijk geabsorbeerd en omgezet. In 3 uur tijd werd 20 Gram $C_2H_4Cl_2$ tot vinylchloride ontleed en dit in de benzol ingeleid. Daarna werd met ijs ontleed, van $Al(OH)_3$ afgefiltreerd door een vouwfilter, de benzolische oplossing gedroogd en de benzol afgedestilleerd, waarna de rest in vacuum werd gefractioneerd. Geïsoleerd werden 2 fracties:

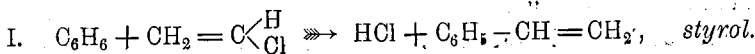
I. Bij 150° en 14 m.m. overgaand, bestaande uit 22 Gr. asym. diphenylaethaan; dit is een rendement van 60 %.

II. Bij 200° een harsachtige massa, waaruit door laten staan onder alcohol enkele kristallen van mesodimethylantraceenhydraur zich afzetten.

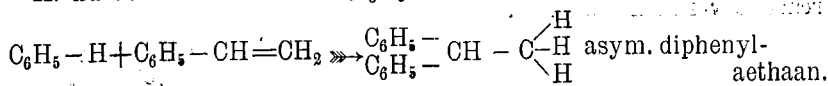
Deze reactie leent zich uitermate om in bijzonderheden het verloop te kunnen volgen:

Beschouwen we de componenten C_6H_6 naast $CH_2=CHCl$, dan kunnen de volgende mogelijkheden zich voordoen:

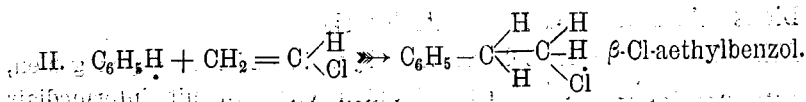
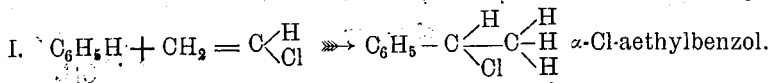
A. Eerst treedt *substitutie* op:



II. nu *additie* met benzol (C_6H_5-H):



B. Eerst treedt *additie* op:



1) BÖESEKEN en VAN SENDEN, Rec. trav. chim. 32, 26.

Daarna *substitutie* met benzol:

I. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHCl} - \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \gg \text{HCl} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$,
asym. diphenylaethaan.

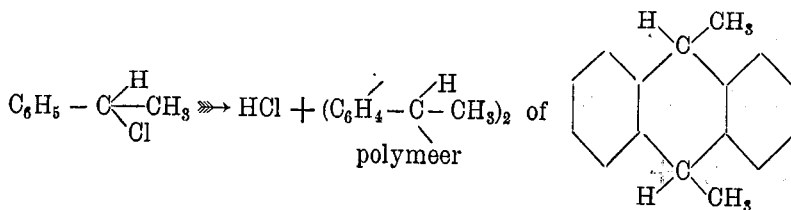
II. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_6 \gg \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
dibenzyl.

Verder kan uit α - en β -Cl-aethylbenzol onder invloed van den katalysator zich *HCl* afsplitsen, zoodat deze tot styrol overgaan.

SCHRAMM ¹⁾ bewijst echter, dat uit styrol en *HCl* alléén α -Cl-aethylbenzol ontstaat en geen β . Dit klopt in zooverre met deze experimenten, dat bij de reactie geen spoor dibenzyl ontstaat. De reactie verloopt dus *niet* volgen B. II. Verder vindt SCHRAMM ²⁾, dat uit α -Cl-aethylbenzol en benzol bij 0° naast wat aethylbenzol en mesodimethylanthraceenhydraur v. n. l. asym. diphenylaethaan ontstaat. Hier neemt hij echter *styrol* als tusschenprodukt aan, hetgeen onjuist is. Dit bewees ik door styrol en benzol onder dezelfde omstandigheden der proef samen te brengen. Daarbij ontstond slechts een weinig polymeer van styrol en géén inwerkingsprodukt met het benzol. SCHRAMM echter vond dit wél. Hij werkte echter bij waterbadtemp. en zag over het hoofd, dat hij α -Cl-aethylbenzol en benzol bij 0° in liet werken. Hieruit volgt, dat de reactie ook niet volgens A. kan verlopen.

Dus rest ons B.I.:

Benzol addeert zich aan vinylchloride en vormt α -Cl-aethylbenzol; dit nu werkt substitueerend in op een nieuw molekule benzol en vormt *HCl* en asym. diphenylaethaan. Bij het vinylchloride heeft dus de *additie* de overhand. Is hierdoor de dubbele binding opgeheven, dan kan pas het chlooratoom substitueerend werken. Het ontstaan van de spoor dimethylanthraceenhydraur kan door de volgende reacties verklaard worden:



Dit is echter van ondergeschikte beteekenis.

N.B. Ten slotte is ook de mogelijkheid onder de oogen gezien, dat het ass. diphenylaethaan zou kunnen ontstaan uit intermediair

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1711.

²⁾ Ibid. 26, 1707.

gevormd aethylideenchloride, dat uit vinychloride en in het reactie mengsel altijd voorkomend HCl kan ontstaan. Aethylideenchloride gaf onder dezelfde omstandigheden wel asym. diphenylaethaan, echter slechts 30 %. Wil de reactie uitsluitend over dit tusschenprodukt verlopen, dan zoude het rendement véél hoger (60 %) moeten zijn. Verder zoude dan inleiden van HCl bevorderend moeten werken. Leidt men vinylchloride naast HCl in het reactiemengsel, dan komt er maar 12,6 % rendement aan ass. diphenylaethaan.

Inwerking van $C_2H_2Cl_2$ op benzol:

Het produkt uit den handel (langs electrolytischen weg bereid) werd door zorgvuldige gefractioneerde destillatie met hoogen opzet (VIGREUX) in een mengsel der 2 stereoisomeeren (cis en trans; k.p.t. 48°—49° en 59°—60°) gescheiden. Bij onze proefneming bleek, dat cis en trans een zelfde resultaat gaven, hetgeen wel te verwachten was, aangezien de actieve katalysator de omzetting cis $\rightleftharpoons$ trans wel zal vergemakkelijken. Er werd daarom verder slechts met het mengsel (kpt. 50°—60°) geëxperimenteerd. Bij kamertemp. bleek de reactie van geringe intensiteit; er trad een geringe warmte-ontwikkeling, echter geen HCl ontwikkeling op. Na 3 uur werd het mengsel ontleed en werden geïsoleerd 3 fracties, bij 18 m.m. druk. Uitgaand van 43 Gram $C_2H_2Cl_2$, verkreeg ik een fractie I. 148°—185°, een lichtgele olie, welke vast werd en dibenzyl bleek te zijn. Gewicht 7 Gram; of een rendement van 8.7 %.

Fractie II. 185°—235°, een iets gekleurde olie, welke vast werd en door herhaalde omkristallisaties (laten staan onder alcohol enz.) als

triphenylaethaan:
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{---} \quad \text{C} \quad \text{---} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$$
 werd geïdentificeerd.
Smpt. 54°

Gewicht 12 Gram of een rendement van 10.5 %.

In de warmte bij 80° ontwikkelde de reactie wel HCl. Uit 88 Gram werden verkregen:

I. kleine voorloop.

II. 64 Gram dibenzyl (kpt. 140°—180° bij 14 m.m.) of 38.8% rendement.

III. 74 Gram van een mengsel, dat zéér lastig te scheiden is, door gefractioneerde omkristallisaties uit véél alcohol, in 70 Gram triphenylaethaan of 30 % rendement en 4 Gram symm. tetraphenylaethaan of 1.3 % rendement.

Inwerking C_2HCl_3 op benzol:

Ook dit product werd eerst zorgvuldig gereinigd. (kpt. 88°, zie boven).

Bij kamertemp. was geen reactie-warmte te bespeuren. Uit: 80 Gr. C_2Cl_6H werd in 3 uur verkregen:

druk 14 m. m.

fr. I. $145^\circ-180^\circ$: 2 à 3 gram asymm. diphenylaethaan of een rendement van 1.8 %.

fr. II. $180^\circ-235^\circ$: 28 Gram van een mengsel van tetra- en triphenylaethaan.

fr. III. boven 235° : een dikke olie, waaruit nog een kleine hoeveelheid tetraphenylaethaan te halen is. Zoo werd verzameld:

6 gr. triphenylaethaan of 3.8 % rendement.

33 gr. tetra " " 16.8 % "

Bij kooktemp. gedurende 3 uur werd verkregen:

fr. I. $145^\circ-180^\circ$.

fr. II. $180^\circ-235^\circ$.

fr. III. boven 235° .

fr. IV. kleine zwarte rest.

Hieruit was te verzamelen:

14 Gram asymm. diphenylaethaan of 12.6 % rendement.

14 " tri- " " " 8.9 % "

13 " tetra- " " " 6.4 % "

Inwerking tetrachlooraethyleen op benzol:

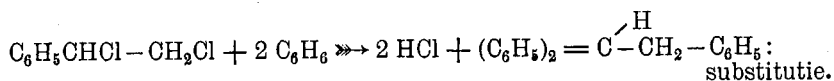
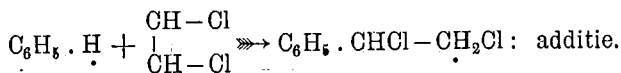
Het handelsprodukt is te onzuiver. Beter resultaat krijgt men uitgaande van C_2Cl_6H , door dit te fractioneeren en dit met alcoholische kali om te zetten in C_2Cl_4 , dat weer wordt gefractioneerd. De zuiverheid is van het grootste belang, aangezien sporen van andere halogeenvverbindingen het resultaat der reactie aanmerkelijk beïnvloeden.

Bij inwerking gedurende 3 uur bij kamertemperatuur ontstaat uit 50 Gram slechts sporen ass. diphenylaethaan. Bij kooktemp. iets meer. Een groote quantiteit onveranderd C_2Cl_4 is, door zéér zorgvuldige gefractioneerde destillatie er weder uit terug te winnen (80 Gram). Verder komt er een zéér kleine hoeveelheid verharsing.

Samenvatting:

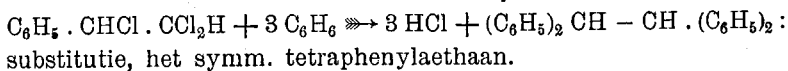
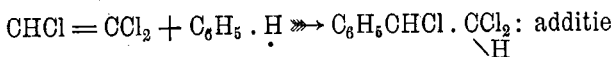
1^o. Wanneer we van C_2H_4 tot C_2Cl_4 de reacties beschouwen, dan is de reactie als *additiereactie* bij het C_2H_3Cl evenals bij het C_2H_4 bewezen, bij de andere chlooraethyleenverbindingen waarschijnlijk gemaakt. In deze andere gevallen neemt echter de reactie een gecompliceerder verloop, vooral in de warmte. Immers bij het $C_2H_2Cl_2$ ontstaan in de koude 10.5 % triphenylaethaan (smpt. 54°).

Dit nu kunnen we verklaren analoog de reactie bij vinylchloride en benzol:



Het dibenzil (8.7 %) moet ontstaan zijn door H-onttrekking aan andere molekulen. Daardoor moeten er dan ook polyphenylverbindingen ontstaan, hetgeen inderdaad is geconstateerd; zoo ontstond het symm. tetraphenylaethaan bij kookhitte voor 1.3 %; echter nog lang niet genoeg om de 38.8 % dibenzyl te verklaren.

Bij $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$ ontstaat volgens de reacties:



In de koude treedt dan ook dit produkt op den voorgrond (16.3 %); in de warmte verplaatst zich de reactie weder naar de andere zijde (64 % tetra).

2°. De totaalreactie wordt hoe langer hoe trager; terwijl bij het vinylchloride, evenals bij het C_2H_4 , de reactie bij 0° met groote energie verloopt, was zij bij $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2$ bij gewone temp. nog onbelangrijk (19.2 % totaal); er moest gekookt worden om een vrij goede omzetting te bewerken (70.1 % totaal). Bij $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$ was de reactie ook bij kookhitte nog zeer onvolledig (27.9 %). Bij C_2Cl_4 werd bij kookhitte slechts sporen omgezet, evenals BÖESEKEN ¹⁾ bij gebruik van een wat minder actieven katalysator constateerde.

Resumeerende kunnen we hieruit het besluit trekken, dat de reactiviteit van de dubbele binding in de reeks $\text{C}_2\text{H}_4 \gg \text{C}_2\text{Cl}_4$ steeds afneemt naar den kant van het C_2Cl_4 en dat van een direct activeeren van de chlooratomen tot en met het C_2Cl_4 geen sprake is.

¹⁾ Rec. trav. chim. 30, 389.

Overzicht der resultaten v.d. inwerking der reeks $C_2H_4 \rightleftharpoons C_2Cl_4$
op benzol (kwik-aluminium-koppel).

Stof in- werkend op benzol.	Intensiteit der reactie.	Rendement		Produkten bij de reactie ontstaan.
		koud.	warm.	
C_2H_4	momentaan	-15° quantitatief	—	aethylbenzol.
C_2H_5Cl	momentaan	0°. 60 %	—	asym. diphenylae- thaan.
$C_2H_2Cl_2$	onder warmte- ontwikkeling	kamertemp. 87 %	kooktemp. 38.8 %	dibenzyl.
		" 10.5 %	" 30 %	triphenylaethaan smpt. 54°.
		—	" 1.3 %	symm. tetraphenyl- aethaan.
		<u>totaal 19.2 %</u>	<u>totaal 70.1 %</u>	
C_2HCl_3	zonder warmte- ontwikkeling	kamertemp. 1.8 %	kooktemp. 12.6 %	asym. diphenyl- aethaan.
		" 3.8 %	" 8.9 %	triphenylaethaan.
		" 16.3 %	" 6.4 %	tetraphenylaethaan (symm.).
		<u>totaal 21.9 %</u>	<u>totaal 27.9 %</u>	
C_2Cl_4	onmerkbaar	koud 0.	kooktemp. 0.1 %	asym. diphenyl- aethaan.

Van de voordrachten, gehouden in de **tweede sectie (biologische wetenschappen)**, vermelden wij die van de Heeren HEKMA, KLUYVER en KATZ.

De Heer A. HEKMA, arts, behandelde een sol- en geltoestand der fibrine.

Het was spr. gebleken, dat gewone fibrine, zooals deze wordt verkregen door kloppen van bloed, bij oplossen in verdund alkali of zuur niet wordt ontleed, zooals men meende, maar overgaat in een soltoestand. Door proefnemingen met zuivere fibrine werd deze uitkomst bevestigd, waaruit volgt, dat het de fibrine zelf—en niet een stof afkomstig van nevenbestanddeelen der ruwe fibrine—moet zijn, welke, in oplossing gebracht, door verschillende invloeden, ook zonder medewerking van fibrine-ferment, tot stolling kan worden gebracht. Nader bleek, dat een oplossing van fibrine in zeer verdunde natronloog dezelfde eigenschappen bezit, wat voorwaarden van stolling betreft, als natuurlijke fibrinageenoplossingen. Fibrine in soltoestand moet dus worden beschouwd als te zijn identiek met bloedfibrinageen in oplossing, zoodat bloedfibrinageen te beschouwen is als een alkali-adsorptieverbinding van fibrine. De vraag, of bij den overgang van fibrinageen in fibrine, zooals dit bij de bloedstolling plaats

heeft, een fibrineferment werkzaam is, zooals tot nu toe als vaststaande werd aangenomen, werd door spr. in twijfel getrokken.

Terwijl spr., in overeenstemming met de leer van PEKELHARING, meent, dat nucleoproteiden, afkomstig van celmateriaal, bij de totstandkoming van de bloedstolling een rol spelen, stelt hij de vraag, of de bloedstolling-veroorzakende werking dezer stoffen niet zou behooren te worden toegeschreven aan het zuurkarakter, dat aan deze stoffen eigen is. Daarmee zou dan het schijnbaar zoo ingewikkeld vraagstuk der bloedstolling een bevredigende verklaring kunnen vinden in den zin van een colloid-chemisch proces van eenvoudigen aard.

De Heer A. J. KLUYVER, scheik. ing., sprak over suikerbepalingen langs biologischen weg.

Doel van het verrichte onderzoek was een zoo weinig mogelijk tijdroovende methode te vinden, waarbij uit door gistingen verkregen en langs volumetrischen weg bepaald koolzuur een besluit zou kunnen worden getrokken omtrent de quantiteiten van verschillende in kleine hoeveelheden naast elkaar aanwezige suikers.

Hiertoe werd allereerst een vijftigtal verschillende gistsoorten kwalitatief op hun vermogen, verschillende suikers te vergisten, onderzocht. Daarna werden de voorwaarden vastgesteld, waaraan een gistingsapparaat moet voldoen, teneinde geschikt te zijn voor quantitative vergistingen met behulp van gistreinculturen, waarbij vooral gewezen werd op de noodzakelijkheid van rekening te houden met het feit, dat het assimilatievermogen en het vergistingsvermogen voor een zelfde suiker dikwijls allerminst parallel gaan.

Tenslotte werd een zestal verschillende gisten gedemonstreerd, met behulp waarvan men langs betrekkelijk eenvoudigen weg een mengsel van verschillende suikers kan analyseeren. Vooral om een mengsel van monosen, rietsuiker en maltose te onderzoeken, biedt deze methode voordeelen aan boven de gebruikelijke chemische bepalingswijze. Voor de bestudeering van de koolhydraatstofwisseling bij verschillende plantaardige en dierlijke organismen, evenals bij de studie van vele enzymwerkingen, kan zij daarom van belang zijn.

Van de voordracht van den Heer J. R. KATZ, chem. docts. en arts, over de oorzaken van het oudbakken worden van brood, hopen wij spoedig datgene te kunnen opnemen, hetwelk als een aanvulling mag worden beschouwd van zijn in dit Weekblad vroeger opgenomen rapport (zie 1912, 531, 1023).

Aangaande de **demonstraties**, die ter gelegenheid van het Congres konden worden bijgewoond, kunnen wij van die, welke in het rubberlaboratorium werden gehouden, het volgende mededeelen.

De *Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den Rubberhandel en de Rubbernijverheid* had op Vrijdagmiddag zijne nieuw ingerichte laboratoria opengesteld, teneinde door demonstratie van verschillende onderzoekingsmethoden op rubbergebied den Congresleden een denkbeeld te geven van de taak, die dezen Dienst te vervullen heeft.

Het gedemonstreerde laat zich splitsen in twee rubrieken : *a.* chemisch en physisch onderzoek van ruwe en ge vulcaniseerde rubber ; *b.* mechanisch onderzoek van ge vulcaniseerde rubber.

Chemisch en physisch onderzoek van ruwe en ge vulcaniseerde rubber.

Achtereenvolgens werd de wijze van bepalen der voornaamste bestanddeelen der ruwe rubber gedemonstreerd. Vóór het uitvoeren der verschillende bepalingen moet men een gemiddeld rubbermonster nemen en dit met eene scherpe schaar tot kleine stukjes knippen. In sommige gevallen, bijv. bij zeer pekkige rubbersoorten, levert dit moeilijkheden op, doordat de rubber aan de schaar blijft kleven. Heeft men in een dergelijk geval de beschikking over eene niet te kleine hoeveelheid vloeibare lucht, dan kan men de rubber hierin afkoelen, ten gevolge waarvan zij hard en broos wordt. In dezen toestand is zij in een gewonen laboratoriumnolen, mits onder voortdurende afkoeling met vloeibare lucht, tot een fijn poeder te malen, dat zich uitstekend laat analyseeren. Beide hierboven omschreven wijzen van voorbereiding van het monster werden gedemonstreerd.

Nadat het monster in fijnverdeelden toestand gebracht is, kan tot de bepaling der verschillende bestanddeelen in de ruwe rubber worden overgegaan. De bepalingen van de belangrijkste bestanddeelen werden uitgevoerd, zooals : de vochtbepaling door drogen in de droogstoof bij 100° of in vacuum boven zwavelzuur bij gewone temperatuur ; de harsbepaling door extractie met aceton ; de vuilbepaling door oplossen der rubber in xylol en afcentrifugeeren van het niet opgeloste vuil ; voorts twee methoden ter bepaling van het rubbergehalte langs directen weg, waarbij de caoutchouc bepaald wordt als tetrabromide of als nitrosiet.

In aansluiting met dit chemisch gedeelte van het ruwe-rubberonderzoek, werden de methoden ter bepaling der viscositeit van oplossingen van ruwe rubber met den viscosimeter van FRANK en met dien van OSTWALD verklaard en het belang dezer bepalingen als hulpmiddel

bij de kwaliteitsbeoordeeling van ruwe rubber uiteengezet. Met behulp van een kwarts-kwikbooglamp kon de invloed van ultraviolet licht, door welks inwerking de viscositeit der rubberoplossingen sterk terugloopt, worden bestudeerd.

Bij de demonstratie op het gebied der analyse van ge vulcaniseerde rubber trad vooral het chemisch onderzoek van het isolatie-materiaal van normaal gummi-aderleidingen op den voorgrond. Achtereenvolgens zag men eenige kwalitatieve reacties op de aanwezigheid van niet geoorloofde minerale oliën en asfalt in bovengenoemd materiaal, de bepaling der zoogenaamde vrije zwavel, de bepaling der in de gummi-isolatie aanwezige paraffinekoolwaterstoffen en de bepaling van het vulstofgehalte (d.i. het gehalte aan anorganische toevoëgingen), dit laatste door koken van de stof met petroleum, waarbij de rubber in oplossing gaat en de onoplosbare vulstoffen door centrifugeeren gemakkelijk uit de oplossing zijn af te scheiden.

Het onderzoek naar de deugdelijkheid der vertinning van den koperdraad in de gummi-aderleiding volgens de methode van GLOWER sloot zich bij het voorafgaande aan.

Mechanisch-technisch onderzoek van ge vulcaniseerde rubber.

In het mechanisch-technisch laboratorium van den Dienst werden de verschillende bewerkingen uitgevoerd, die noodig zijn om de rubber geschikt te maken voor mechanisch onderzoek. Hiertoe is het noodzakelijk, dat de rubber in ge vulcaniseerden toestand wordt overgevoerd, wat de volgende bewerkingen vereischt: wasschen en drogen der ruwe rubber, mengen met vulstoffen en zwavel, kalanderen, maken van de proefplaatjes en vulcaniseeren in de vulcaniseerpers of den vulcaniseerketel. De hiervoor benoodigde machineriën, die in bovengenoemd laboratorium zijn opgesteld, zijn eene reproductie op kleine schaal van de in de rubberfabrieken gebruikte machines.

De langs den hierboven omschreven weg verkregen proefplaatjes dienen nu voor het mechanisch onderzoek, waarbij de bepaling der rekbaarheid en breukbelasting een voornamelijke rol speelt. Deze grootheden worden bepaald met den dynamometer, systeem PIERRE BREUIL of met den „Kautschukprüfer”, systeem SCHOPPER-DALÉN. Met het eerste toestel wordt het materiaal in den vorm van smalle strooken gekeurd, terwijl bij het laatstgenoemde instrument het proefstuk den vorm van eenen ring heeft. Deze ringen worden met behulp van een daartoe geconstrueerde machine uit de rubberplaten geponst.

De bepaling van de elasticiteit werd gedemonstreerd met den

elastometer, systeem PIERRE BREUIL; het beginsel, waarop deze bepaling berust, is het meten hoe hoog een stalen kogeltje terugspringt, wanneer dit van eene constante hoogte op het rubber-proefplaatje valt. Op den invloed, die de temperatuur bij deze metingen heeft, werd met nadruk gewezen.

De dynamometer volgens PIERRE BREUIL, welke toestel zich, door de verwisselbaarheid van enkele zijner onderdeelen, tot verschillende mechanische caoutchouc-onderzoekingen, zooals trek-, druk-, buig-, afslijtproeven, enz. leent, was voor deze demonstratie ingericht ter bepaling van den weerstand tegen wrijving van door den Dienst ge vulcaniseerd rubbermateriaal. Hiertoe wordt een strook rubber door eene bekende, regelbare kracht tegen een met schuurpapier beplakt wiel gedrukt en het gewichtsverlies van het proefstaafje na een bepaald aantal omwentelingen van het wiel vastgesteld.

Ten slotte zij nog vermeld, dat eene uitgebreide collectie ruwe rubber, vulstoffen, rubbersurrogaten en geregenereerde rubber de aandacht van de congresleden vroeg. Ook eenige stukjes synthetische rubber waren aanwezig.

Van de **fabrieken**, die den congresleden ter bezichtiging waren opengesteld, was voor de chemici wel het meest belangwekkend die van de N. V. van Deventer's Glasfabrieken, Schiedam - Delft. Het bezoek vond plaats in twee groepen, elk van ongeveer 80 bezoekers, die, telkens in 4 afdelingen verdeeld, werden rondgeleid. Na een inleiding door den ingenieur der fabriek, den Heer J. F. H. KOOPMAN, w. i., waarbij voornamelijk een inzicht werd gegeven in de inwendige constructie van een glasoven en de machinale flesschenfabricage in groote trekken werd beschreven, werden achtereenvolgens bezocht: gemengkamer, waar de grondstoffen vermengd worden; een glashut voor handbedrijf, waarbij het blazen van zeer groote flesschen, z.g. demijohns, zeer de aandacht trok, de electrohangbaan, die het gemeng naar de machinale fabriek voert, de machinale flesschenfabriek met Owens machine en toebehooren, de potkamer, waar vuurvaste voorwerpen worden gemaakt, de mandenmakerij, waar o.a. de zooveel genoemde demijohns bemand worden, de graveerkamer, waar door een zandstraal-blaastoestel inschriften op de flesschen worden aangebracht, en ten slotte de smederij-bankwerkerij.¹⁾

¹⁾ Voor verdere gegevens kunnen wij verwijzen naar een fraai geïllustreerd artikel in „De Week” van 12 October 1912.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

Verslag van de Vergadering van Zaterdag 22 Februari 1913.

P. VAN ROMBURGH, „Over het hexatriëen 1.3.5.”

Hextriëen, hetwelk gedurende 5 jaar in toegesmolten flesschen bewaard was, werd aan een nader onderzoek onderworpen. Er bleek zich een vrij belangrijke hoeveelheid van een dimeer $C_{12}H_{16}$ gevormd te hebben. Van het hexatriëen zelf werd door MULLER een fraai kristalliseerend dibroomadditieproduct verkregen. Door LE HEUX werd volgens FOURNIER's voorschrift (inwerking van allylbromide, zinkdraaisel en absoluten aether op acroleïne) het hexadiëen 1.5-ol 4 bereid, waaruit MULLER door inwerking van $KHSO_4$ of phtaalzuuranhydride een koolwaterstof verkreeg, die waarschijnlijk hexatriëen is. Hexatriëen werd door afkoeling in een mengsel van vast koolzuur en alcohol gekristalliseerd verkregen.

F. A. H. SCHREINEMAKERS, „Evenwichten in ternaire stelsels V”.

Deze verhandeling leent zich niet tot een kort referaat.

H. KAMERLINGH ONNES en MEVR. A. BECKMAN, „Over piëzo-electrische en pyro-electrische eigenschappen van kwarts bij lage temperaturen tot die van vloeibare waterstof”.

Het dalen van $290^\circ K$ tot $80^\circ K$ heeft een vermindering van 1.2% in den piëzo-electrischen modulus van kwarts tengevolge; bij een verdere daling van $80^\circ K$ tot $20^\circ K$ is de vermindering veel geringer. De pyro-electrische lading werd in het gebied der temperaturen van vloeibare zuurstof en waterstof gemeten: de ontwikkelde pyro-electriciteit is nagenoeg evenredig met de absolute temperatuur.

BENGT BECKMAN, „Metingen over den galvanischen weerstand van pyriet bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof”.

De resultaten der metingen tusschen $+100^\circ$ en -258° laten zich goed voorstellen door de formule:

$$W = W_0 e^{at},$$

waarin W de weerstand bij de temperatuur t , W_0 de weerstand bij 0° en a gelijk 3.59×10^{-3} is. Een weerstandsminimum, hetwelk andere onderzoekers bij -10° gevonden hebben, werd niet waargenomen.

H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST, „*Verdere proeven met vloeibaar helium. VI. Over den galvanischen weerstand van zuivere metalen enz. VII. Het spanningsverschil noodig voor het stroomen der electriciteit door kwik beneden $4^{\circ}.19\text{ K}$* ”.

De nagenoeg sprongsgewijze verandering van den weerstand van kwik, die bij $4^{\circ}.21\text{ K}$ begint en binnen $0^{\circ}.02$ daling afloopt, wordt nader bestudeerd. Het blijkt verder, dat bij elke temperatuur beneden $4^{\circ}.19\text{ K}$ een *drempelwaarde* der stroomdichtheid kan worden aangegeven in dien zin, dat bij stroomdichtheden, zwakker dan deze drempelwaarde, de electriciteit door een in een glazen capillair opgesloten kwikdraad overgaat, zonder dat daarvoor aan de uiteinden van den draad een merkbaar potentiaalverschil noodig is. Zoodra de stroomdichtheid boven haar drempelwaarde komt, treedt een met de stroomsterkte versneld aangroeiend potentiaalverschil op. Bij $4^{\circ}.19\text{ K}$ is de drempelwaarde 14 milli-ampère, bij $3^{\circ}.65\text{ K}$ 0.72 ampère, bij $2^{\circ}.45\text{ K}$ ongeveer 1000 ampère per mm^2 .

J. J. P.

Boekaankondigingen.

Grondbeginselen der chemie door Dr. J. E. ENKLAAR en Dr. C. J. ENKLAAR, leeraren aan de R. H. B. S. te Utrecht en de H. B. S. met 5-j. c. te 's-Gravenhage. 1^e Deel, Anorganische chemie. 2^e geheel omgewerkte uitgave. P. NOORDHOFF, 1913, Groningen. Prijs f 2.50, geb. f 2.90.

In dezen tweeden druk zijn veel meer uitleggingen en verklaringen opgenomen dan in den eersten, tevens is het feitenmateriaal uitgebreid. Toch is de omvang van het boek niet veel vergroot en wel omdat vele der verklaringen, vooral die, waarbij van de nieuwere chemische theorieën is gebruik gemaakt en die wellicht niet door elken leeraar behandeld worden, met kleinen letter zijn gedrukt. Met dezen letter is ook het meerendeel der behandelde fabriekmatige bereidingswijzen van stoffen gedrukt.

De oplossingen zijn ook in dezen druk behandeld als een overgang van het physisch op het chemisch gebied, tevens is hierbij op eenvoudige wijze het bewegelijk evenwicht ter sprake gebracht. De eenvoudigste oxydatie- en reductie-verschijnselen zijn meer op den voorgrond geschoven. De volgorde bij de behandeling der elementen is thans de meer gebruikelijke, zij begint met de halogenen. De hoogere zuurstofverbindingen der halogenen staan thans in den kleinen letter en kunnen bijv. eerst bij een latere repetitie aan de orde komen. Het homogeen en heterogeen evenwicht, resp. bij HI , NO_2 en CaCO_3 , wordt weder op de meer aanschouwelijke kinetische wijze behandeld. Ook zijn vele moderne electrische bereidingswijzen opgenomen (in den kleinen letter). Bij de behandeling der metalen is de spanningsreeks als leiddraad genomen. De electrolytische dissociatie komt evenals

vroeger eerst bij de metalen aan de orde als het begrip van bewegelijk evenwicht ontwikkeld en herhaaldelijk toegepast is. Enkele hoofdbeginselen der thermo- en electrochemie en van de ionenleer worden in afzonderlijke hoofdstukken gegeven. Het aantal figuren is aanmerkelijk vermeerderd.

Men kan zeggen, dat de schrijvers in hun moeilijke taak, om bij hun behandeling van de beginselen der chemie geheel aan de moderne inzichten aan te sluiten zonder voor den leerling onduidelijk te worden, goed zijn geslaagd. Ook de voor den beginnening zoo moeilijke punten uit de ionenleer, het chemisch evenwicht en dergelijke zijn op heldere wijze behandeld. De intelligente leerling zal in dit boek veel vinden wat hem bij voortgezette studie later een goede basis zal leveren.

W. E. R.

The Mechanistic Conception of Life. Biological Essays by JACQUES LOEB.
The University of Chicago Press, Chicago, Illinois, 1912, 227 bladz.

The essays contained in this volume were written on different occasions mostly in response to requests for a popular presentation of the results of the author's investigations. The title of the volume characterizes their general tendency as an attempt to analyze life from a purely physico-chemical view-point, zegt de schrijver in zijn voorrede. De onderzoekingen van J. LOEB hebben reeds tal van jaren de aandacht van alle natuuronderzoekers in hooge mate tot zich getrokken; voor velen, die niet in de gelegenheid waren zijne talrijke publicaties te volgen, zal het dus niet onwelkom zijn de belangrijkste uitkomsten der onderzoekingen van den schrijver en zijne medewerkers in een reeks van tien „essays” bijeen te hebben. Behalve de zoo bekende en hoogst belangrijke onderzoekingen van LOEB op het gebied van het bevruchtings-proces, die zooals vanzelf spreekt uitvoerig behandeld worden, (VI. On the Nature of the Process of Fertilization; VII. On the Nature of Formative Stimulation (Artificial Parthenogenesis); VIII. The Prevention of the Death of the Egg through the Act of Fertilization) vindt men ook in de andere hoofdstukken tal van zeer de aandacht trekkende beschouwingen, bijna steeds voor een groot deel steunend op eigen onderzoekingen. De chemicus zal het hoofdstuk over „The Rôle of Salts in the Preservation of Life” zeker met bijzondere aandacht lezen. Hierin worden de uitkomsten van onderzoekingen van LOEB en zijne medewerkers van de laatste jaren over de werking van anorganische zouten, vooral NaCl, KCl en CaCl_2 , op eieren en organismen besproken. Deze onderzoekingen, die de beteekenis van deze zouten en van de verhouding waarin zij in zee-water en in bloedserum voorkomen, in een helder daglicht stellen, zijn ook voor de studie van de permeabiliteit van cellen van groot belang. Tevens kan men hierbij zien, hoe de physisch-chemische beschouwingen, toegepast op eiwitstoffen, reeds tal van verschijnselen kunnen verklaren. Zeer de aandacht waard is ook de laatste Essay over the Influence of Environment on Animals.

Het geheel is uitermate helder en boeiend geschreven en vol oorspronkelijke gedachten, zooals wij dat bij JACQUES LOEB gewoon zijn.

W. E. R.

Traité de chimie minérale, par H. ERDMANN. Ouvrage traduit sur la 5^e édition allemande par A. CORVISY. Tome premier. Introduction à la chimie et métalloïdes. Avec 243 figures et 2 planches spectrales coloriées. Paris, Librairie scientifique A. HERMANN et fils, 1913, 559 p.p., frs. 12.—

Zooals blijkt uit het voorwoord van den vertaler, sluit deze Fransche vertaling zich geheel aan bij de nieuwste Duitsche uitgave (zie Chem. Weekbl. 1911, 166). Door de vele goede eigenschappen, waaronder vooral de talrijke experimenten genoemd mogen worden, zal het ook in Frankrijk wel in den smaak vallen. De zeer korte aanstipping van theoretische zaken doet hier en daar een beetje dwaas aan. Waarom wordt de thermochemie geheel niet genoemd in de „Introduction”? Mogelijk wordt die later in het nog te verschijnen deel ter sprake gebracht.

A. M.

Physico-Chemical Calculations by JOHN KNOX, D. Sc., Lecturer on Inorganic Chemistry, University of Aberdeen. METHUEN & Co., Ltd., London, 1911, 183 p.p., 2 s. 6 d.

Voor hen, die eenige vaardigheid wenschen te bezitten in het zelf uitrekenen van vraagstukken op allerlei gebieden der physische chemie, is dit boekje zeer geschikt. Het is te beschouwen als een uitgebreide vertaling van ABEGG und SACKUR's „Physikalisch-Chemische Rechen-Aufgaben" (Sammlung-Götschen).

De algemeene inrichting is aldus: eerst wordt bij het begin van ieder hoofdstuk een beredeneerd overzicht gegeven van de noodige formules; dan worden eenige vraagstukken behandeld, waarbij de uitwerking uitvoerig wordt weergegeven; ten slotte volgen dan tal van op te lossen vraagstukken, waarbij het antwoord opgegeven wordt. Zoo worden in 11 hoofdstukken nagenoeg alle gebieden der physische chemie doorloopen.

A. M.

E. KEDESZY, Einführung in die chemische Laboratoriumspraxis. Hilfsbuch für Techniker und Laboranten. Mit 67 in den Text gedruckten Abbildungen. Druck und Verlag von WILHELM KNAPP, Halle a. S., 1913, M. 6.80.

Uit den aard der zaak zal dit boek in hoofdzaak in Duitsch sprekende landen zijn lezers moeten vinden. Hier te lande althans zal men niet veel laboranten vinden, die een Duitsch studieboek ter hand zullen nemen. Vooral niet, als men met den Schr. van dit boek aan den laborant geen hogere eischen stelt, dan goed lager onderwijs genoten te hebben. De eerste helft van het boek behandelt de meest gebruikelijke werkzaamheden in het laboratorium als wegen, meten, s.gew. bepalen, destilleeren, monster nemen enz. Zeer zorgvuldig en juist wordt alles beschreven op een prettig te lezen wijze. Soms gaat Schr. wel wat te ver: een geheele bladzijde figuren en een dito tekst, enkel en alleen, om den laborant een vouwfilter te leeren maken! Jammer, dat polarimeter en refractometer onbesproken blijven.

De tweede helft van het werk is gewijd aan de grondbeginselen der chemie. Ook hier toont zich Schr. een goed paedagoog. Slechts bestede hij bij een volgenden druk wat meer zorg aan de correctie der formules: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuSO}_5 + 5 \text{H}_2$, $\text{Al}_2\text{S}_3\text{SO}_4$, K_2CrO_7 , PtCl_3 , enz. Ten slotte: mag in het jaar 1913 nog als motief gelden, om chemie zonder ionentheorie te behandelen, „dasz vielen Chemikern, die dem Laboranten als Erklärer und Lehrer zur Seite stehen, die Ionentheorie nicht geläufig genug ist”? J. J. P.

J. POST et B. NEUMANN, *Traité complet d'Analyse Chimique appliquée aux Essais industriels*. Deuxième édition française par G. CHENU et M. PELLET. Tome troisième — Second Fascicule. Goudron de houille. Matières colorantes. Paris, 1913, A. HERMANN et fils. Prix 15 frs.

Met deze 900 pagina's dikke aflevering is de nieuwe Fransche „Post” compleet geworden. Het is niet anders dan toe te juichen, dat de Fransche chemici weer beschikken over een nieuwe uitgave van dit uitnemend werk. Over de slot-aflevering in het bijzonder laat zich niet veel zeggen: toevoegingen van Fransche zijde schijnen ditmaal niet plaats gevonden te hebben. Noodig is dit ook niet: Rec. althans heeft bij meer dan een gelegenheid het hoofdstuk kleurstoffen in Post leeren waardeeren om zijn volledigheid.

J. J. P.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de artsenijbereikdkunde, op proefschrift „Bijdrage tot de kennis van cumarine en cumarinehoudende planten”, de Heer H. WUIRE, geboren te Zwolle.

Uit Karlsruhe meldt men aan „Het Gas”, dat de Heer D. N. ZIJLSTRA uit Amersfoort geslaagd is voor het eindexamen in de chemie aan de Technische Hoogeschool aldaar.

Bij beschikkingen van den Minister van Binnenlandsche Zaken, zijn, voor het tijdvak van 1 April tot en met 31 December, aan de Rijksuniversiteit te Groningen benoemd tot 1^{en} assistent bij de anorganische chemie, Dr. H. S. VAN KLOOSTER, thans assistent bij de anorganische chemie, en tot assistent bij de anorganische chemie, de Heer M. J. SMIT, chem. doct., te Utrecht.

De Gemeenteraad te Utrecht heeft tot directeur van den gemeentelijken keuringsdienst voor eet- en drinkwaren benoemd Dr. F. H. VAN DER LAAN, directeur van den gemeentelijken keuringsdienst voor eet- en drinkwaren te Groningen, met 24 stemmen. Op Dr. W. H. BLOEMENDAL, apotheker te Velp, werden 5 stemmen uitgebracht.

De Heer J. VERMEULEN, chem. doct., heeft, met ingang van 1 April ontslag gevraagd als assistent van den hoogleeraar Dr. A. F. HOLLEMAN aan het organisch-chemisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

De Directeur-Generaal van den Landbouw brengt ter kennis van belanghebbenden, dat bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations te vervullen zijn de betrekkingen van assistent voor contrôle- en voor landbouwkundige

onderzoekingen, aanvankelijk met standplaats te Wageningen, op eene aanvangsjaarwedde van f 1400.—.

Slechts zij, die met gunstigen uitslag de studie voor doctor in de scheikunde, die voor doctor in de artseneijbereidkunde, die voor apotheker, scheikundig ingenieur of landbouwkundige hebben volbracht, kunnen voor deze betrekkingen in aanmerking komen.

Sollicitanten gelieven zich vóór 20 April a.s. bij gezegeld, tot voornoemden Directeur-Generaal gericht, adres onder overlegging hunner stukken en opgave van hunnen leeftijd te wenden tot den Directeur van het Rijkslandbouwproefstation te Wageningen, bij wien nadere inlichtingen zijn te bekomen.

Leidsche Chemische Kring. Vergadering van 3 April 1913. Dr. J. J. van Eck houdt een voordracht over het gebruik van Seignettezout bij de zuurstofbepaling in water. Deze zal eerstdaags in dit Weekblad verschijnen. Daarna spreekt de Heer A. MASSINK, chem. doct., over het verband tusschen atoom- (of molecuul-) procenten en gewichtsprocenten in binaire en ternaire systemen.

Doel van deze voordracht was het weergeven van, en het vestigen van de aandacht op den inhoud van een verhandeling van FRITZ HOFFMANN¹⁾, die ook afzonderlijk is verschenen²⁾.

Er zijn 3 methoden om van atoomprocenten tot gewichtsprocenten, of omgekeerd, over te gaan: 1o. de zuiver berekenende methode; 2o. een gedeeltelijk berekenende, gedeeltelijk grafische methode; 3o. een zuiver grafische methode.

De eerste methode behoeft niet nader te worden toegelicht. De tweede methode is gedeeltelijk van BORNEMANN afkomstig, toegepast op binaire systemen³⁾. Voor ternaire systemen wordt zij uiterlijk ingewikkelder, maar door de mooie eigenschappen, die de figuur bezit, wordt de practische toepassing allereenvoudigst.

De afleiding der constructie zou te lang duren, daarom zij alleen de uitvoering vermeld. Gegeven is een systeem van 3 componenten (metalen bijv.) A_1 , A_2 en A_3 . Alle mengsels worden voorgesteld in een gelijkzijdigen driehoek, met een coördinatennet evenwijdig aan de zijden, en uitgedrukt in atoomprocenten. Om nu voor een mengsel van gegeven samenstelling deze uit te drukken in gewichtsprocenten, gaan we als volgt te werk:

A_1 , A_2 en A_3 zijn de hoekpunten van den driehoek; a_1 , a_2 en a_3 zijn de atoomgewichten der metalen, en wel $a_1 > a_2 > a_3$. Noemen we de lengte van de zijde van den driehoek d ($= 100$). Verleng A_1A_2 naar de zijde van A_2 met een stuk van de lengte: $\frac{d \times a_2}{a_1 - a_2}$ tot het punt P. Verleng A_2A_3

naar de zijde van A_3 met een stuk van de lengte $\frac{d \times a_3}{a_1 - a_3}$ tot Q. Trek de lijn PQ, en de lijn QA_2 . Trek uit een willekeurig punt B van QA_2 een lijn // PQ tot ze QA_3A_1 snijdt in een punt C. Verdeel BC in een aantal gelijke deelen, bijvoorbeeld 100. Ieder der deelpunten wordt nu met Q verbonden.

Deze verbindingslijnen verdeelen nu ook de zijden A_1A_2 en A_2A_3 in honderd stukken, maar deze stukken zijn dan niet onderling gelijk.

Op de genoemde verbindingslijnen liggen dan mengsels met gelijke gewichtspercentages van den component A_2 .

Het is duidelijk, dat men, door een soortgelijke constructie nog eens toe te passen, in den driehoek drie lijnenbundels kan teekenen, waarop men dan direct de samenstelling in gewichtsprocenten kan aflezen.

Voor de eigenschappen, waarop deze constructie berust, zij naar de oorspronkelijke verhandeling verwezen, evenals voor de toepassing van de

1) Metallurgie 1912, 133.

2) „Atomprocente und Gewichtsprocente, sowie die Methoden zu ihrer gegenseitigen Umwandlung. Ein metallographischer Beitrag zur grafischen Technik der physikalischen Chemie von FRITZ HOFFMANN, Dipl. Ing. Halle a. S., 1912, WILHELM KNAPP, 20 S., Mk. 1.80.

3) Metallurgie 1909, 237.

zuiver grafische methode, die, zonder hier al te uitvoerig te worden, moeilijk kan worden beschreven.

JÄNECKE heeft de tweede methode verder uitgebreid voor systemen van reciproke zoutparen¹⁾.

In 't algemeen kan gezegd worden, dat de half grafisch en de geheel grafische methoden veel voor hebben boven de zuiver berekenende methode, die pas na veel gecijfer en veel langeren tijd de gewenschte resultaten oplevert.

Ten slotte wijst Dr. P. A. DRIESSEN op een geval, waarbij de toepassing van den „Dionic“-meter hem goede diensten heeft bewezen.

Aan een in „Handelsberichten“ opgenomen verslag ontleenen wij, dat in 1911 in Nederl. Oost-Indië o.a. werden opgericht: een papierfabriek te Meester-Cornelis (Batavia), die zich voorloopig alleen zou bezighouden met de fabricage van bordpapier en als grondstof zou gebruik maken van de ampas eener aetherische-olie-fabriek, een lucifersfabriek te Gempol (Soerabaja), een zwavelzuurfabriek te Sepandjen (Soerabaja), een machinale leerlooierij en fabriek voor de lederbereiding te Wonotjolo (Soerabaja) en een portlandcementfabriek te Indaroeng (Sumatra's Westkust). Ook kwamen te Soerabaja en Kediri machinale olie-fabrieken in werking, die in hoofdzaak producten als copra, aardnooten en ricinus verwerken. Wij maken van deze gelegenheid gebruik de aandacht van onze lezers in Nederl. Oost-Indië op de fabriekslijst, voorkomend in Chemisch Jaarboekje 1913-'14, te vestigen en dringend om opgaaf van aanvullingen en verbeteringen te verzoeken, die in dit Weekblad zullen worden vermeld.

In de Februari-afl. van „Mededeelingen van het Deli-Proefstation te Medan“ publiceert Dr. S. TIJMSMA Bz. het einde van zijn verhandeling over Tabaksfermentatie.

Als No. 1 van Deel IV van „Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie“ doen J. J. HAZEWINDEL en P. L. LOHR een mededeeling verschijnen over de bereiding van verharde melasse.

Wij ontvingen een „Spezial-Liste für garantiert reine Reagenzien etc.“ van E. de Haën Chemische Fabrik „List“ G.m.b.H. te Seelze bij Hannover. Zij vermeldt gegarandeerd zuivere reagentia; de zuivere reagentia van het „Deutsche Arzneibuch“; een groot aantal speciale reagentia, gerangschikt volgens hen, naar wien zij zijn genoemd; titreervloeistoffen; indicatoren en kleurstoffen voor analytisch en mikroskopisch onderzoek; tal van vloeistoffen in gebruik bij mikroskopisch onderzoek; reageerpapieren; stoffen en oplossingen tot het scheiden van mineraalmengsels; vloeistoffen met bepaalde brekingsindices. Men ziet: het wordt den onderzoeker wel gemakkelijk gemaakt.

Aangevraagde Octrooien²⁾.

(Openbaarmakingen van 25 Maart 1913).

Klasse 12l, No. 741 Ned., ingediend 12 Juli 1912. Werkwijze voor het zuiveren van verontreinigde oplossingen van bijtende alkaliën. La Soie Artificielle S.é. A.me, Parijs.

Bijtende loogen, die gediend hebben voor het zuiveren van cellulose (katoen, houtsljpp), nemen in zich op de uit de cellulose ontstane oplosbare producten, b.v. hemicellulose, hydrocellulose enz. Gevonden is, dat deze verontreinigingen weer neergeslagen kunnen worden met behulp van zouten van zware metalen, bij voorkeur met koperzouten.

Klasse 17d, No. 63 Ned., ingediend 1 Juni 1912. Condensor voor stoommachines. Dr. H. W. SCHMIDT, te Cassel-Willhelmshöhe.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 82 (1913).

²⁾ Bewerkt door E. C. SUTHERLAND.

Klasse 22h, No. 507 Ned., ingediend 21 Juni 1912. Werkwijze voor de bereiding van snel, hard, veerkrachtig- en glanzend-opdrogende vernissen uit houtolie. Firma S. H. COHN, te Berlin-Neukölln.

Voor het verkrijgen van glanzend en veerkrachtig opdrogende vernissen uit Chineesche houtolie, wordt deze gemengd met terpenen of afleidingsproducten daarvan, wier kookpunt boven 170° C. ligt.

Klasse 22h, No. 913 Ned., ingediend 3 Augustus 1912. Werkwijze ter bereiding van lakken uit celluloseësters. Badische Anilin- & Sodafabrik te Ludwigshafen a. R.

Ter bereiding van lakken uit celluloseësters, worden als gemakkelijk te verkrijgen en weinig kostbare oplosmiddelen gebruikt esters van de volledig gehydrateerde phenolen of van cyclopentanolen.

Klasse 30i, No. 640 Ned., ingediend 1 Juli 1912. Werkwijze voor het verhoogen van de bacteriëdoodende kracht van sommige ontsmettingsmiddelen. Dr. KNUT HILMER CEDERBERG, Hagastrom Gefle (Zweden).

Ter verhooging van de bacteriëdoodende kracht van ontsmettingsmiddelen, bestaande uit phenolen, terpenen of derivaten daarvan, worden deze gemengd met esters (met uitzondering van phenolesters). Het antisepticum maakt uit de esters het zuur vrij, doch slechts in zulke geringe hoeveelheden, dat de oplossingen van de desinfectiemiddelen praktisch neutraal blijven reageeren.

Klasse 45f, No. 724 Ned., ingediend 10 Juli 1912. Tuit voor het aftappen van caoutchoucboomen. NOEL FISHER, te Selangor (Malay States).

Klasse 50b, No. 966 Ned., ingediend 12 Aug. 1912. Werkwijze tot het malen van granen. HEINRICH BACKHAUS, te Oberhausen.

Klasse 53b, No. 915 Ned., ingediend 3 Aug. 1912. Steriliseertoestel met waterruimte en stolp. L. A. J. M. JANSEN, te Arnhem.

Klasse 64a, No. 958 Ned., ingediend 9 Aug. 1912. Zelfwerkende luchtdruk-flesschenafsluiting. Maatschappij tot exploitatie van chemische en technische uitvindingen, voorheen J. Th. Westerman, te Bussum.

Klasse 80b, No. 80 Ned., ingediend 1 Juni 1912. Werkwijze tot het vervaardigen van kunststeen. N. V. Handelmaatschappij de Bas & Co., te Batavia.

Klasse 82b, No. 1055 Ned., ingediend 23 Aug. 1912. Veerend halslager voor centrifuges van allerlei soort. Dr. FRANS HELD, te Nürnberg.

Klasse 89c, No. 1 Ned.-Ind., ingediend 1 Juni 1912. Werkwijze tot het zuiveren van ruwsap bij de rietsuikerfabricage volgens het carbonatatie-procédé. J. S. DE HAAN, te Klaten (Java).

Aan het op 40° à 50° C. verwarmde ruwsap wordt in langzamen stroom kalkmelk toegevoegd. Gelijktijdig wordt koolzuur ingeleid en wel zodanig, dat de alkaliteit van het sap niet hooger wordt dan 0.25 à 0.30 gr. CaO per liter. Nadat de voor de zuivering noodige hoeveelheid kalk toegevoegd is, wordt nog even doorgecarbonateerd. Het aldus gevormde calciumcarbonaat is grof kristallijn, waardoor de filtreerbaarheid van het sap aanmerkelijk verbeterd. Volgens deze werkwijze krijgt men lichtgekleurd dunsap, met zeer gering kalkgehalte, terwijl tegenover andere werkwijzen een kalkbesparing tot 50% toe verkregen kan worden.

Erratum. *Klasse 16, No. 12S.* De naam van den aanvrager van dit octrooi, welke bij de opgave in No. 12 van dit Weekblad ontbreekt, is: HENRY VAIL DUNHAM te Bainbridge (New-York).

Ingekomen verhandeling.

J. J. VAN ECK, Over het gebruik van Seignettezout bij de zuurstofbepaling in water.

Correspondentie.

Men vraagt, wie hier te lande nicotinesulfaat gebruiken.