# CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 3. 17 Januari 1914. 11e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Derde vergadering van den Raad van het Verbond van Chemische Vereenigingen. — Rapporten der Commissies voor anorganisch- en organisch-chemische nomenclatuur. — Prof. Dr. ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN, De metastabiliteit der metalen, langs galvanischen weg gevormd. — Dr. A. LAM, Vriespuntsbepaling van melk. — Dr. M. C. DEKHUYZEN, Vriespuntsbepaling van melk (antwoord op het gelijknamig artikel van Dr. A. LAM). — Boekaankondigingen. — Personalia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz. — Nederlandsche Bibliografie 1913. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie.

## Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

*Candidaat-Lid:*

A. L. W. DE GEE, chem. cand., Bilderdijkstraat 126, Amsterdam, voorgedragen door Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN en H. P. HEINEKEN.

*Aangenomen als Leden:*

Dr. W. MIDDELVELD VIERSEN, leeraar H. B. S. en Gymn., Singel 13, Deventer.
J. W. A. SMIT, T., Bellamystraat, Utrecht

*Adresveranderingen:*

Dr. TH. F. EGIDIUS, Catharijnekade 4, Utrecht.
Prof. Dr. R. S. TJADEN MODDERMAN, Park Zorgvliet, Johan de Witt-laan 6 's-Gravenhage.
Dr. J. SACK, Emmastraat 14, Haarlem.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

## DERDE VERGADERING VAN DEN RAAD VAN HET VERBOND VAN CHEMISCHE VEREENIGINGEN.

Over deze bijeenkomst is reeds een en ander medegedeeld in de jongste Algemeene Vergadering der Nederl. Chem. Vereeniging.[1]) Ook is in het Chem. Weekbl. opgenomen het rapport van de Internationale Commissie voor het tot stand brengen van eenheid in de physico chemische symbolen,[2]) terwijl daar is vermeld, dat exemplaren van het geheele verslag der vergadering op aanvraag verkrijgbaar zijn bij den Secretaris der Nederl. Chem. Vereeniging (Dr. P. A. MEERBURG, Drift 14, Utrecht).

1) Chem. Weekbl. 10, 1072 (1913). 2) Ibid. 10, 995 (1913).

Op verzoek wordt hier echter nog een kort overzicht gegeven van den inhoud van dit Verslag. [1])

In de eerste plaats dan worden de namen der 42 leden van den Raad genoemd (waaronder voor de Ned. Chem. Ver. de Professoren COHEN, HOLLEMAN en HOOGEWERFF), dan die van de afgevaardigden in het bestuur van het „Institut International de Chimie Solvay", vervolgens die van de leden der verschillende commissies (*a.* in zake de moeilijkheid der veeltaligheid, *b.* voor de anorganische nomenclatuur, *c.* voor de organische nomenclatuur, *d.* voor de physico-chemische symbolen, *e.* voor het voelinghouden met de internat. comm. der „Tables Annuelles", *f.* voor de financiën).

Een statistiek wordt gegeven van de aangesloten vereenigingen en haar ledental, te zamen ongeveer 20.000.

Hierna volgen de korte verslagen der vier zittingen van den Raad. Daaruit wordt hier slechts ontleend, dat de statuten van het „Institut International de Chimie Solvay", van het Verbond van Chemische Vereenigingen en van de Atoomgewichtscommissie werden vastgesteld. Zij zijn afgedrukt in het verslag.

Besproken werd het rapport van Prof. GUYE aangaande het brengen van eenheid in bibliografische afkortingen der chemische tijdschriften. Diens conclusies werden aangenomen, nadat eenige wijziging was aangebracht. Rapport en conclusies zijn opgenomen. Over de bemoeiïngen der commissie, die met de uitvoering is belast, zal later nadere mededeeling geschieden.

Aan de commissie in zake de veeltaligheid is opgedragen rapport uit te brengen over de volgende mogelijkheden: 1°. het uitgeven in drie talen van een internationaal refereerend tijdschrift, 2°. het uitgeven van drie edities (Duitsch, Engelsch en Fransch) van een zoodanig tijdschrift, 3°. het uitgeven van een internationaal tijdschrift, dat in een der genoemde talen vertalingen zal geven van verhandelingen, verschenen in minder bekende talen.

Over eenige andere besluiten en besprekingen raadplege men het verslag zelf.

Naar aanleiding van de rapporten der nationale commissies in zake anorganische nomenclatuur werden de volgende symbolen vastgesteld: I voor jodium, Xe voor xenon, W voor wolfraam, Nb voor niobium. [2])

---

1) International Association of Chemical Societies. Proceedings of the Third Session of the Council Held at the Institut Solvay, Parc Leopold, Brussels, September 19th–23rd, 1913.

2) In „Nature" is onlangs een ernstig protest van F. W. CLARKE tegen dezen naam verschenen.

Het aannemen van het symbool Be voor Beryllium, in plaats van Gl, is met een ernstige aanbeveling overgelaten aan de ingestelde internationale commissie voor anorganische nomenclatuur (waarin voor Nederland Prof. HOOGEWERFF optreedt).

Aanbevolen wordt bij het registreeren van anorganische verbindingen alle elementen, ook de koolstof, in alphabetische volgorde te plaatsen, behalve waterstof en zuurstof, die achteraan worden geplaatst.

Het is wenschelijk, in het geval van stoffen met kristalwater, eerst de formule van de anhydrische verbinding (F.) te geven, daarna de kristalwaterhoudende verbindingen, geschreven als volgt: $F + x\ H_2O$ en ten slotte de formules, waarin de zuurstof- en de waterstofatomen van het kristalwater zijn ingelijfd.

Binaire verbindingen beschouwe men als additie-, niet als substitutie-verbindingen; het negatieve bestanddeel wordt achteraan geplaatst en wijst de klasse der verbinding aan, het positieve bestanddeel levert den naam van de stof.

Het aantal atomen in het molecuul worde in den naam aangegeven, dus $N_2O_5$; di(twee)stikstofpent(vijf)oxyde.

Het is wenschelijk de valenties (1—8) aan te duiden door de achtervoegsels o, a, i, e, -on, -an, -in, -en; de twee kwikchloriden bijv. zouden dus worden: mercuro- en mercurachloride.

De internationale commissie voor anorganische nomenclatuur, voorzitter Prof. WERNER, zal een werkcommissie van zeven leden benoemen.

Tot voorzitter van de internationale organische nomenclatuurcommissie wordt benoemd Prof. FRANKLAND, tot voorzitter van de internationale commissie voor physico-chemische symbolen Prof. RAMSAY. Leden voor de Ned. Chem. Ver. in die commissies zijn resp. Prof. HOLLEMAN en Prof. COHEN.

Ten slotte bevat het verslag nog een kort overzicht van eenige der voorstellen, door de nationale nomenclatuur-commissies gedaan. Daar de rapporten dezer commissies dus niet in hun geheel zijn opgenomen, moge hier een vertaling volgen van de rapporten door de commissies uit de Nederl. Chem. Ver., in het Engelsch, ingezonden.

*Rapport der Commissie voor anorganisch-chemische nomenclatuur.*

Met de regeling der nomenclatuur van anorganische verbindingen hangt nauw samen die van het registreeren dezer verbindingen.

Wellicht is het daarom niet ondienstig hier te herinneren aan eenige pogingen tot registreering in de laatste jaren gepubliceerd. In de eerste plaats zij gewezen op het systeem van EDWIN A. HILL, aangenomen door „the Classification Division of the U. S. Patent Office", dat als volgt kan worden samengevat (Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 480 (1900): „Reject the water of crystallization, and rewrite the empirical formula in the alphabetical order of the chemical symbols, except that in carbon compounds write C first and H second; follow this rewritten formula with the constitutional formula, when given, adding the water of crystallization, if any, but arrange the titles alphabetically by the rewritten formula."

In 1907 kwam M. K. HOFFMANN op de Versaml. deutsch. Naturf. und Aerzte met voorstellen tot registreering voor den dag (Verh. Ges. deutsch. Naturf. und Aerzte 1908), die nader door hem zijn uitgewerkt in zijn bekend Lexikon der anorganischen Verbindungen, waarvan in 1910 twee en in 1912 vier afleveringen zijn verschenen. Oorspronkelijk uitgegeven met ondersteuning van het Königl. Sächs. Ministerium des Kultus und öffentl. Unterr., de Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. en de Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch., geschiedt thans de uitgave in opdracht van den Verein deutscher Chemiker, met ondersteuning der Deutsch. chem. Gesellschaft. Ten slotte is door A. ROSENHEIM en I. KOPPEL een General-Register op de eerste 50 deelen van de Zeitschr. f. anorgan. Chem. samengesteld, waarvan zij het systeem hebben behandeld in de Chemiker-Zeitung 1909, 101 en 110. Verwezen zij hierbij naar de discussie tusschen hen en E. JORDIS, A. STOCK en W. HALLERBACH in hetzelfde tijdschrift (1909, 162, 205, 306, 325).

Laatstgenoemd register zal reeds veel dienst hebben gedaan bij het raadplegen van genoemde 50 deelen, zoodat velen een oordeel over zijn bruikbaarheid zullen hebben verkregen.

Dat van HOFFMANN, breed opgezet en gesteund door een subsidie van 30.000 Mark, zal stellig een ruime verspreiding ondergaan.

Beide zullen o. i. bij een eventueele bespreking van een voor te stellen registreering ernstig overwogen dienen te worden.

Wij hebben gemeend uit onze eigen opvattingen slechts de volgende voorstellen naar voren te moeten brengen:

1. Eenstemmigheid in de letterteekens voor de elementen. Dus niet Az naast N, Bo naast B, Gl naast Be, Fl naast F, Tu naast W, Tm naast Tu. (In de Duitsche editie van het rapport der

Internationale Atoomgewichtscommissie bijv. wordt Thulium voorgesteld door Tu, in de Engelsche en Fransche uitgaven door Tm; Beryllium (Glucinium) in de Duitsche door Be, in de andere twee door Gl).

2. Eenstemmigheid in de namen der elementen, ten minste in de internationale namen, waarnaast andere voorloopig in gebruik zouden kunnen blijven.

In de eerste plaats kieze men de namen in overeenstemming met de letterteekens. Dus niet Wismuth naast Bismuth, Azote naast Nitrogène, Tungsten (Tungstène) naast Wolfram, Glucinium naast Beryllium, zooals men in de drie genoemde uitgaven der Internationale Atoomgewichtstabellen aantreft.

3. In de formules worden getallen — die het aantal atomen of atoomgroepen aanduiden, in het molecuul voorkomend — achter het betreffend atoom of atoomcomplex geplaatst en wel onderaan, dus: $Fe_2(SO_4)_3$ en niet $Fe^2(SO^4)^3$.

4. In de formules voor verbindingen van een kation en een anion wordt het kation voorop geplaatst, dus: $ZnSO_4$. In analogie hiermede ook ZnO, enz.

5. Komen meer dan een kation of anion in de verbinding voor, dan worde zekere volgorde van plaatsing in acht genomen. Als mogelijke volgorde dient daarbij, naast die volgens de spanningsreeks, die volgens het iongewicht overweging. (Men vergelijke bijv. de voorstellen van ROSENHEIM en KOPPEL, General-Register der Bde 1—50 der Zeitschr. f. anorg. Chem. p. XIII).

6. Bij het toepassen van dualistische formules worden de indices, die atoomcomplexen aanduiden, welke in de formules worden onderscheiden, vóór de betrokken atoomcomplexen geplaatst, dus: $3\ BeO\ .\ Al_2O_3\ .\ 6\ SiO_2$.

Als volgorde, waarin de atoomcomplexen worden geplaatst, worde gekozen: *a.* basische oxyden, *b.* zure oxyden, *c.* moleculen water en stoffen, die in de verbinding een soortgelijke rol spelen. Komen van deze complexen in dezelfde verbinding meer dan een van dezelfde soort voor, dan worden zij gerangschikt naar het complexgewicht. Voorb.: $3\ (NH_4)_2O\ .\ 4\ CrO_3\ .\ As_2O_5\ .\ H_2O$.

7. Worden complexe verbindingen opgevat volgens de theorie van WERNER, dan moet ook diens schrijfwijze worden gevolgd.

8. In formules voor verbindingen, die uitsluitend uit metalen bestaan, worden deze gerangschikt volgens het atoomgewicht.

9. De namen der verbindingen — ten minste in het internationaal wetenschappelijk verkeer — moeten overeenstemmen met de formules, dus voor $ZnSO_4$ zinc sulfate en niet sulfate of zinc en sulfate de zinc.

10. De verbindingen, die uitsluitend uit metalen bestaan, worden genoemd naar het aantal atomen, dus $Al_2Cu_3$: Aluminium 2 — Koper 3. Ook indien men niet met verbindingen, doch met vaste oplossingen te doen heeft, kan deze aanduiding of benaming blijven gelden.

*Wassenaar, Leiden, Delft*, 14 Maart 1913.

w. g. S. HOOGEWERFF.
„ W. P. JORISSEN.
„ W. REINDERS.

* * *

*Rapport van de Commissie voor organisch-chemische nomenclatuur.*

De Nederlandsche Commissie van organische nomenclatuur is in haar verschillende bijeenkomsten tot de volgende besluiten gekomen:

I. Algemeene besluiten.

1. De Commissie constateert, dat groote werken, als die van BEILSTEIN en van RICHTER verschillende systemen van nomenclatuur hebben aangenomen; dat de te Genève vastgestelde nomenclatuur slechts gedeeltelijk wordt gevolgd, hoofdzakelijk in Frankrijk en in Engeland. Het denkbeeld, aan organische stoffen een officieelen naast den gewonen, naam te geven, zooals door het Congres te Genève werd voorgestaan, is dus gebleken onpraktisch te zijn en behoort te worden verlaten, ofschoon eene geleidelijke verandering van de nomenclatuur in meer rationeelen zin, zooals door genoemd Congres is beproefd, wenschelijk is.

2. Het systeem van het aannemen van een minimum aantal stamworden, voor- en achtervoegsels, en het benoemen van alle organische stoffen met behulp daarvan, teneinde het geheugen zoo weinig mogelijk te bezwaren, heeft zijn bruikbaarheid bewezen aan een groot aantal aliphatische verbindingen, maar behoort te worden verworpen voor cyclische verbindingen, omdat de rationeele namen, die laatstgenoemde in dat systeem zouden verkrijgen, zeer lang en ingewikkeld zijn, vooral in het geval van de heterocyclische ver-

bindingen. Wij halen daartoe den naam 2-4-6-triketohexahydro-1-3-diazine aan, welken door RICHTER aan malonylureïde (barbituurzuur) wordt gegeven.

Wanneer twee of meer cyclische systemen in één verbinding bestaan, wordt de rationeele naam nog meer gecompliceerd. Wanneer de behoefte wordt gevoeld een naam te geven aan systemen met heterocyclische ketens, behoort deze naam zoo eenvoudig mogelijk te worden gekozen, bijv. purine voor de moeder-verbinding van de urinezuur-groep.

3. Indien men een practisch resultaat wil verkrijgen, is het absoluut noodzakelijk zoo behoudend mogelijk op te treden: in in de eerste plaats alle algemeen aangenomen namen onveranderd te laten, of haar slechts zoo weinig mogelijk te veranderen (bijv. door glycerine te veranderen in glycerol). Begrijpelijkerwijs heeft dit het bezwaar, dat vele honderden namen onthouden moeten worden.

Deze namen (bijv. citroenzuur) wijzen echter met volkomen duidelijkheid aan, welke verbinding bedoeld wordt. Men moet niet uit het oog verliezen, dat elk nomenclatuur-systeem, dat namen moet vinden voor ongeveer 150.000 stoffen, noodwendig hooge eischen aan het geheugen stelt, zooals ook het geval is bij de zoölogie, botanie en andere beschrijvende wetenschappen.

Het is waar, dat vele van de bestaande namen geen betrekking hebben op de structuur van de verbinding (bijv. caffeïne, vanilline). Maar het is zeer de vraag, of de structuur de eenige en uitsluitende gids moet zijn voor de nomenclatuur. Van een zuiver wetenschappelijk standpunt is het rationeel te schrijven 1-3-7-trimethyl-2-6-dioxypurine, omdat het de betrekking tusschen caffeïne en purine tot uitdrukking brengt. Maar de naam caffeïne, die aanduidt, dat deze stof in koffie voorkomt, is voor vele doeleinden geschikter.

Hoewel niet twijfelend aan het nut van rationeele namen, mag men wel overwegen, of zij werkelijk belangrijker zijn dan de bestaande namen, en of zij wel verdienen bij voorkeur gebruikt te worden voor registreering of in woordenboeken en handboeken. Men denke er ook aan, dat het uitsluitend of zelfs bij voorkeur gebruiken van rationeele namen in registers en woordenboeken deze absoluut onbruikbaar maken voor het gebruik door andere personen dan wetenschappelijke chemici.

4. Neemt men besluit 3 aan, dan lijkt het door nauwkeurig onderzoek zeer wel mogelijk, dat een aantal namen kunnen vervallen, die in onbruik zijn geraakt; de wensch moge uitgesproken worden, dat een lijst van zulke namen worde gemaakt en dat wetenschappelijke personen deze niet meer gebruiken zullen.

II. Bijzondere besluiten.

1. Het achtervoegsel aan (Duitsch an, Fr. en Eng. ane), behoort te worden gegeven aan de verzadigde koolwaterstoffen en aan de cyclische $C_nH_{2n}$, zooals reeds door het Congres te Genève is voorgesteld. Paraffine dient te worden veranderd in paraffaan.

2. Het achtervoegsel een (Duitsch en, Fr. ène, Eng. ene) voor koolwaterstoffen met een dubbele binding. Hier geldt dezelfde opmerking. Olefine te veranderen in olefeen.

3. De koolwaterstoffen met drievoudige binding zouden als gesubstitueerde acetylenen kunnen worden beschouwd. Maar de naam acetyleen is zelf irrationeel; daarom lijkt het, niettegenstaande § 3 van de algemeene conclusies, gewenscht een voorstel te volgen, dat vele jaren geleden door HOFMANN is gedaan, n. l. om het achtervoegsel uun (Duitsch ün, Fr. en Eng. une) te gebruiken, daar de u de eenige eenvoudige klinker is, die nog beschikbaar is (ine wordt reeds voor de bases gebruikt).

4. Het achtervoegsel ol van alcoholen. Daar dit reeds vele jaren in gebruik is in het Engelsch (bijv. mannitol, glycerol), is het duidelijk, dat dit in die taal geen moeilijkheid geeft; evenmin kan men verwachten, dat dit ernstig het geval zal zijn in het Duitsch of het Fransch. Dit achtervoegsel is bovendien reeds op de congressen te Parijs en Genève voorgesteld.

De naam benzol enz. behoort te worden veranderd in benzeen (Duitsch Benzen, Fr. benzène, Eng. benzene). Stikstofverbindingen op ol behooren te eindigen op ine (indol bijv. wordt dan indine), zie § 6. Anisol behoort te worden genoemd methoxybenzeen. Natuurlijk zullen er moeilijkheden rijzen, bijv. door pyrazol, thiazol, indazol te veranderen in pyrazine, thiazine, indazine, daar laatstgenoemde namen reeds aan andere verbindingen zijn gegeven.

5. Het achtervoegsel on voor ketonen.

6. Het achtervoegsel ine (Duitsch in) voor basische stikstofverbindingen. Vele glucosiden bezitten dit achtervoegsel, bijv.

amygdaline. In overeenstemming met den naam glucoside behoort dit te worden veranderd in ide (amygdalide).

7. Het achtervoegsel al voor de aldehyden. Het lijkt wenschelijk de namen der koolwaterstoffen als stamwoorden te gebruiken voor de aldehyden en niet de namen van de zuren, daar de namen van andere klassen van verbindingen ook van de koolwaterstoffen zijn afgeleid; bijv. propanal en niet propional. De acetalen behooren als aethers te worden aangeduid „aethanaldimethylaether".

8. Het voorvoegsel oxy voor hydroxylverbindingen te veranderen in hydroxy. Dit is reeds vele jaren in het Engelsch aangenomen; het is dus bewezen, dat er te dien opzichte geen moeilijkheden bestaan.

9. Chloorhydraat te veranderen in hydrochloride. Hierbij is dezelfde opmerking te maken als bij § 8.

10. Ofschoon het moeilijk schijnt, altijd de namen van substitueerende atomen of groepen vóór het stamwoord te plaatsen en van addeerende er achter, behoort dit principe zooveel mogelijk te worden toegepast. Zooals de namen acetylchloride, acetylcyanide doen zien, behoort in verbindingen, die uit een radicaal bestaan verbonden met een atoom of een groep, de laatste geplaatst te worden achter den naam van het radicaal. Dit behoort ook te worden toegepast bij waterstofverbindingen: naphtaleendihydride in plaats van dihydronaphtaleen.

11. Cyclische verbindingen $C_nH_{2n}$, $C_nH_{2n-2}$, $C_nH_{2n-4}$ en haar afgeleiden behooren te worden aangeduid met het voorvoegsel cyclo. Op deze wijze wordt ook een duidelijk onderscheid tusschen stoffen als trimethyleenbromide (open keten) en dibromo-cyclopropaan (gesloten keten) verkregen.

12. De aethers aan te duiden met het achtervoegsel aether, zooals gebruikelijk, daar de Geneefsche nomenclatuur (bijv. aethaanoxy-aethaan) geen toepassing heeft gevonden.

13. Zuuramiden aan te duiden met het achtervoegsel amide achter den naam van het zuurradicaal: formamide, propionamide, butyramide.

14. De algemeene naam esters behoort te worden behouden is de talen, die het reeds gebruiken. De verbindingen zelf echter behooren te worden benoemd als de anorganische zouten, bijv. aethylbenzoaat.

15. Aetherzuren (Duitsch: Aethersäuren) te vervangen door alkoxyzuren (Duitsch: Alkoxysäuren).

16. Er is een aantal zuren met het aethervoegsel on (Duitsch on, Fr. onique, Eng. onic), ofschoon zij geen ketonzuren zijn, bijv. mannon-, malon-, croton-, tartron-, mucon-, itacon-, mecon-, chelidon-, enz. zuren. Het achtervoegsel on behoort te worden veranderd in ol (olic, olique) voor hydroxyzuren (mannolzuur, Duitsch Mannolsäure, Fr. acide mannolique, Eng. mannolic acid); in an (anic, anique) voor verzadigde zuren (malanzuur, Duitsch Malansäure, Fr. acide malanique, Eng. malanic acid); in een (en, enic, enique) voor onverzadigde zuren (muceenzuur, Duitsch Mucensäure, Fr. acide mucénique, Eng. mucenic acid); of in ine (in, inic, inique) voor zuren, die basische stikstof bevatten (cinchomerinezuur, Duitsch Cinchomerinsäure, Fr. acide cinchomerinique, Eng. cinchomerinic acid).

17. Daar eenige zuren in het Duitsch en het Nederlandsch het achtervoegsel in (ine) hebben (bijv. Elaidinsäure), zonder dat zij basische stikstof bevatten, behoort dit achtervoegsel te worden veranderd in an (aan), wanneer de zuren verzadigd zijn (Stearansäure) en in en (een), wanneer ze onverzadigd zijn (Elaidensäure).

18. Daar het achtervoegsel il of ile gegeven wordt aan zeer uiteenloopende verbindingen, behooren deze laatste zooveel mogelijk door rationeele namen te worden aangeduid, en gebruike men genoemd achtervoegsel alleen bij de nitrilen.

19. Het achtervoegsel ine voor enzymen behoort te worden veranderd, in overeenstemming met het woord enzyme, in yme, bijv. emulzyme, myrosyme.

20. Het achtervoegsel oxyde (oxide) behoort een zuurstofatoom aan te duiden gebonden aan twee verschillende koolstofatomen van dezelfde koolstofketen, bijv. aethyleenoxyde.

w. g. A. P. N. FRANCHIMONT, *Voorzitter.*
„ A. F. HOLLEMAN, *Secretaris.*

---

# DE METASTABILITEIT DER METALEN, LANGS GALVANISCHEN WEG GEVORMD

DOOR

ERNST COHEN EN W. D. HELDERMAN.

In verband met onze onderzoekingen over de metastabiliteit der metalen als gevolg van allotropie, scheen het ons van belang na te gaan, in welken vorm elektrolytisch afgescheiden metalen zoowel als die, welke door elektrische verstuiving worden gevormd (BREDIG), worden neergeslagen. Uitvoerig komen wij daarop later terug in onze meedeeling in de Zeitschrift für physikalische Chemie. Hier worde slechts gewezen op de resultaten, bij het tin verkregen, waarover een van ons beiden een korte meedeeling heeft gedaan [1]).

Gelijk bekend is, gaat het grauwe tin bij 18° op omkeerbare wijze in de witte modifikatie over. De vraag rijst nu: welke modifikatie ontstaat, wanneer men de oplossing van eenig tinzout *beneden* de overgangstemperatuur elektrolyseert.

Voorloopige proeven, reeds 14 jaren geleden genomen, gaven aanwijzing, dat bij $-20°$ *wit* tin uit de oplossing wordt afgezet.

Later werden die proeven door ERNST COHEN en E. GOLDSCHMIDT [2]) bij $+15°$ herhaald met hetzelfde resultaat. Of gelijktijdig eenig grauw tin daarbij ontstaat, zal voortgezet onderzoek moeten leeren; eveneens (hiervoor bestaan aanwijzingen), of men door geschikte keuze der elektrolyseersnelheid den bij de heerschende temperatuur stabielen vorm in zuiveren toestand kan afscheiden. Immers, indien de snelheid van afscheiding geringer is dan die, met welke het ontstane metaal zich stabiliseert, zou als resultaat der elektrolyse de *stabiele* vorm kunnen optreden. Daar nu de stabiliseeringssnelheid een temperatuurfunktie is, zal men dan de geschikte kondities kunnen kiezen, zoowel door verandering der stroomsterkte als door variatie der temperatuur, zoomede door toevoeging van geschikte katalysatoren. De onderzoekingen van ERNST COHEN en TH. STRENGERS [3]) over het explosieve antimoon hebben reeds aanwijzingen in dien zin geleverd; in de oudere literatuur vindt men er eveneens, die op het

1) Vergad. Natuurk. Sektie Amst. Genootsch 7 Nov. 1913; ook Vergad. Kon. Akad. v. Wetenschappen 29 Nov. 1913.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 225 (1905). 3) Ibid. **52**, 129 (1905).

lood betrekking hebben. Wij komen daarop later terug, zoodra onze onderzoekingen in die richting geheel zijn afgesloten.

Tevens zal dan de vraag worden behandeld, hoe het gesteld is met de metalen, die langs den natten (chemischen) weg of volgens SABATIER zijn bereid.

*Utrecht*, van 't Hoff-Laboratorium, December 1913.

---

# VRIESPUNTSBEPALING VAN MELK

DOOR

A. LAM.

Bij de vriespuntsbepaling van melk hebben in de eerste plaats de volgende omstandigheden invloed op de uitkomst: de temperatuur van het bad en het bedrag der onderkoeling onmiddellijk vóór de rijzing van den thermometer.

Beide omstandigheden zijn in het voorschrift in den Codex Alimentarius, 1e aflevering [1]) in aanmerking genomen; ten aanzien van het eerste punt is bepaald dat de temperatuur van het bad tusschen $-2°$ en $-4°$ c. moet zijn en ten aanzien van het tweede dat voor een geldende bepaling de onderkoeling niet minder dan 1° en niet meer dan $1^1/_2°$ c. mag bedragen. Onder deze omstandigheden zal de temperatuur na het intreden van de ijsvorming gelijkmatig en snel rijzen tot de constante vriespuntstemperatuur, daarbij aanwijzende dat de ijsvorming regelmatig en in gepaste hoeveelheid heeft plaats gevonden: waarborg tevens dat een eenigszins aanmerkelijke hoeveelheid ijs niet vóór de rijzing aanwezig geweest kan zijn. Als hulpmiddel om te voorkomen dat, tengevolge van de aanvankelijke onderkoeling, niet spoedig een zoodanige hoeveelheid ijs is gevormd, welke de concentratie merkbaar verandert, wordt in de eerste plaats in het genoemde voorschrift verlangd, dat de waarneming wordt verricht aan een niet te geringe hoeveelheid melk (50 c.c.), en in de tweede plaats dat het ijs „nagenoeg geheel" gesmolten is vóór de buis in den luchtmantel wordt geplaatst.

Ten overvloede zij opgemerkt dat voor de richtige uitvoering der bepaling niet meer dan een uiterst geringe hoeveelheid ijs aanwezig

[1]) Zie 2den druk, blz. 7 en 8.

kan zijn, omdat anders onderkoeling na de plaatsing in den luchtmantel niet meer kan optreden. M. a. w. indien de onderkoeling bij de bepaling op het juiste bedrag is gevonden, kan het bezwaar dat door Dr. DEKHUYZEN zoo gewichtig geacht wordt: de aanwezigheid van een onbekende en aanmerkelijke hoeveelheid ijs, niet gelden, omdat in een dergelijk geval van onderkoeling na plaatsing in den luchtmantel geen sprake meer kan zijn. Het bereiken van de juiste mate in deze is een quaestie van mindere of meerdere geoefendheid. Men zal dan ook wel eens te lang kunnen verwarmen, en daardoor het punt overschrijden, waarop nog een spoor ijs aanwezig is; in dit geval kan het noodig zijn de melk op nieuw te doen bevriezen, als in het voorschrift is aangegeven en weer op te smelten, of wel een geringe hoeveelheid melk-ijs (door z.g. enting) toe te voegen. Het is duidelijk dat men in genoegzaam afgekoelde melk steeds de enting kan uitvoeren zonder het eerstgenoemde hulpmiddel te hebben aangewend.

Enting heeft echter het — trouwens niet groote — nadeel dat eenige warme lucht onvermijdelijk bij de enting wordt ingevoerd en dat eenig water in den vorm van ijs wordt ingebracht, wat van eenig belang kan zijn, als de enting nog eens blijkt herhaald te moeten worden, vóór zij voldoende gelukt.

Ook is in het voorschrift nog verlangd, dat de waarneming verricht wordt onder voortdurend gematigd roeren. Bij verschillende door mij gecontrôleerde waarnemers, welke geregeld vriespuntbepalingen uitvoeren met vertrouwbare — d. i. met onderling overeenkomende — uitkomsten, bleek mij de snelheid van roeren te wisselen tusschen 20 en 40 opheffingen en neerdalingen per minuut; een opvoering van dat getal tot 60 per minuut bleek niet van invloed op de uitkomst.

Klaarblijkelijk moet de bij de waarneming gebruikte thermometer met voldoende nauwkeurigheid gegradueerd zijn; in den Codex wordt in dit opzicht verlangd dat de waarde van eene indeeling 1/100ste graad (Celsius) is. Hoe men wil contrôleeren of deze indeeling juist is, blijft — m. i. terecht — overgelaten aan den waarnemer; ten overvloede wordt nog als middel, om zoowel de richtigheid der uitvoering van de methode als om speciaal dat deel der schaal te contrôleeren waar het vriespunt bij melk komt te liggen, medegedeeld dat het vriespunt van eene oplossing van zuiver natriumchloride, welke in 1 L. 10.0 g van het watervrije zout bevat, moet worden gevonden op $-0^{\circ}.589$ c.

Door middel van deze methode zijn in de laatste jaren hier te

lande en elders duizenden waarnemingen verricht aan gewaarborgd zuivere en versche melk, en daarbij waarden verkregen in den regel liggende tusschen $-0°.55$ c. en $-0°.57$ c., enkele malen iets lager tot $-0°.59$ c. of iets hooger (tot $-0°.54$ c.).

Aangezien dus de natuurlijke afwijkingen het verschil tusschen hoogste en laagste waarde voor zuivere melk enkele honderste graaddeelen bedragen, is het voldoende een methode te gebruiken, welke veroorlooft de uitkomsten te geven in 2 decimalen; in overeenstemming hiermede worden de vriespunten voor melk in den Codex steeds tot op 2 decimalen nauwkeurig aangegeven. De zoo verkregen waarde is klaarblijkelijk niet het ware vriespunt der vloeistof; dit is echter ook niet het geval bij de uitvoering volgens DEKHUYZEN. Men moet zich dus behelpen met schijnbare vriespunten of correctietermen aanbrengen.

Het voorschrift in den Codex doet het eerste; DEKHUYZEN tracht het tweede te doen.

Opgaven van en conclusies op grond van schijnbare vriespunten zijn veroorloofd, indien de bepalingen op zoodanige wijze worden uitgevoerd, dat de afwijking van het ware vriespunt blijft binnen de waarnemingsfouten of wel binnen de grenzen der waarnemingsfouten een constante is.

De methode, waarbij door het aanbrengen van correctiën het ware vriespunt benaderd wordt, is alleen veroorloofd, indien de waarneming onder zoodanige omstandigheden geschiedt, dat deze correctie met voldoende nauwkeurigheid is aan te geven.

Volgens DEKHUYZEN [1]) zijn de hiervoor noodige correctiën drieërlei, te weten:

*A.* eene correctie (volgens NERNST) waarmee de vriespuntsdepressie (het verschil van het vriespunt van water en dat van melk, als positief getal beschouwd) moet worden vermeerderd, en welke onder de omstandigheden dezer bepaling ongeveer 0°.001 C. tot 0°.002 C. moet bedragen.

*B.* eene correctie, als gevolg van de concentratie-veranderingen door de ijsvorming bij het bevriezen, waarmee de vriespuntsdepressie moet worden verlaagd, en waarvan de waarde afhankelijk is van de hoeveelheid ijs in de vloeistof gevormd.

*C.* eene correctie, welke noodzakelijk zoude zijn als gevolg van warmtetoevoer als gevolg van het roeren, en waarmee de gewone vriespuntsdepressie ware te vermeerderen.

---

[1]) Bioch. Zeitschr. 1908, 346 e. v.

De eerstgenoemde correctieterm valt evenals de laatste wel binnen de grenzen der waarnemingsfouten; zij mogen dus veilig worden verwaarloosd, omdat zij alleen aanleiding kunnen zijn tot „imaginäre Zahlengenauigkeit". Overigens zijn zij bij een bepaalde werkwijze binnen de waarnemingsfouten constant en komen in mindering van het bedrag der in de tweede plaats genoemde correctie.

De correctie in de 2e plaats genoemd schijnt aanvankelijk van meer belang. Immers zal bij de bevriezing van oplossingen het „ijs" niet in samenstelling overeenkomen met het vloeibaar gebleven deel; het eerste zal betrekkelijk minder opgeloste stof bevatten dan het laatste, waarvan dientengevolge de concentratie is toegenomen. Feitelijk moet voor dit geval het ware vriespunt worden gedefinieerd als de temperatuur, waarbij een oneindig kleine hoeveelheid ijs uit de oplossing uitkristalliseert. Aangezien deze omstandigheid niet vervuld kan worden, moet bij de waarneming een te groote waarde voor de depressie worden verkregen.

Om deze correctie te berekenen voert DEKHUYZEN de veronderstelling in dat uit melk zuiver ijs — d. i. dus ijs zonder opgeloste melk-bestanddeelen — kristalliseert. Op grond dezer veronderstelling berekent hij het bedrag der correctie voor de omstandigheden, waaronder hij de waarnemingen verricht, op ongeveer het 1/66ste van de waarnemingen; zij zou dus bijv. voor 0°.53 c. ongeveer 0°.008 C. bedragen.

Zijne veronderstelling is echter onjuist; het vastgeworden deel der melk bevat wel degelijk opgeloste bestanddeelen. Volgens waarnemingen, door BORDAS en RACZKOWKI [1]) medegedeeld, bevat het randijs nog 2.8 % melksuiker en 0.46 % minerale bestanddeelen. Bij een vriespuntsbepaling van centrifuge melk van 0.1 % vet werd door mij, onmiddellijk na de bepaling, het vloeibare gedeelte van de vast geworden melk afgegoten; beide gedeelten werden, na op kamertemperatuur te zijn gebracht, afzonderlijk op droogrest onderzocht. Terwijl de centrifuge-melk een droogrestcijfer opleverde van 9.20 %, gaf het vloeibare gebleven gedeelte een droogrestcijfer van 9.25 %, alzoo slechts een weinig verhoogd cijfer. Bij een andere proefneming werden circa 60 g melk in een metalen buisje zoo lang in een koudmakend mengsel van −3° c. geplaatst totdat een zeer aanmerkelijk deel was vastgeworden. Er bleek nu ongeveer de helft in vloeibaren staat te kunnen worden afgegoten. Als hier nu inderdaad ijs (d. i. bevroren water) was uitgekristalliseerd, dan moest de concentratie van de overblijvende vloeistof

1) Compt. rend. **133**, 759 (1901).

aanzienlijk zijn toegenomen. De proef leerde, dat de vetvrije droogrest, welke van de oorspronkelijke melk op 8.3 % was bevonden, van het na de bevriezing vloeibaar gebleven gedeelte 8.6 % bedroeg, alzoo slechts weinig was gestegen. Uit deze waarnemingen leid ik af, dat de invloed van de concentratie-vermeerdering bij een vriespuntsbepaling tengevolge van ijsvorming, uitgevoerd volgens het voorschrift van den Codex Alimentarius, niet zeer beduidend kan zijn. Maar zelfs in het geval, dat correctie uit dezen hoofde een meer aanmerkelijk bedrag mocht bereiken, behoeft zij voor de bruikbaarheid van het schijnbare vriespunt geen afbreuk te doen. Immers het bedrag dezer correctie hangt in de eerste plaats af van den graad van onderkoeling en de hoeveelheid vloeistof in bewerking genomen, en voorts, maar in veel geringere mate, van den toestel voor de bepaling gebruikt. Zoodra men dus steeds denzelfden toestel gebruikt, de onderkoeling binnen enge grenzen beperkt en steeds dezelfde hoeveelheid melk in bewerking neemt, is de correctieterm binnen de grenzen der waarnemingsfouten een constante: met andere woorden, wat als vriespuntsdepressie wordt opgegeven zoude een zeker — evenwel constant bedrag — te hoog zijn.

Het is duidelijk, dat zoodanig verkregen waarden onderling goed te vergelijken zijn, en dat dit niet het geval kan zijn met de z.g. „ware" vriespunten berekend volgens DEKHUYZEN, omdat daarbij de correctieterm van den meest overwegenden invloed zelfs niet bij benadering juist is aan te geven. Ik zou haast zeggen, hierin is de Heer DEKHUYZEN het volkomen met mij eens; ik lees op blz. 379 van het aangehaalde artikel:

„Man kann bei den meisten Gefrierpunktsbestimmungen (unweit „0°.6), wenn man nur Wasser und Lösung ganz gleich behandelt, „die scheinbaren Gefrierpunkte anstatt der wahren nehmen."

De daaraan verbonden voorwaarden: overeenkomstig snelle rijzing van den thermometer bij den gang naar het vriespunt, overeenkomstige temperatuur van het koelbad en overeenkomstig bedrag der onderkoeling zijn bij elke goede uitvoering van een vriespuntsbepaling, dus ook volgens het voorschrift van den Codex, vervuld; zij zijn volstrekt niet uitsluitend mogelijk bij aanwending van het toestel van den Heer DEKHUYZEN.

Ik zou het hierbij kunnen laten, ware het niet, dat de mededeeling van den Heer DEKHUYZEN in dit Weekblad nog tot eenige opmerkingen aanleiding geeft, welke ik niet wil verzwijgen.

In de eerste plaats moet mij van het hart, dat het mij volkomen onbegrijpelijk zou zijn, hoe Dr. DEKHUYZEN bij de eerste de beste (toch wel onvervalschte) melk een schijnbaar vriespunt van −0°.529 c. (ongecorrigeerd) kan vinden, ware het niet, dat hij verzuimd had rekening te houden met het voorschrift van den Codex, hetgeen zeer bepaaldelijk aangeeft, dat de bepaling moet worden uitgevoerd aan ontroomde melk. Ook is niet uit zijne mededeeling af te leiden, dat de bepaling is verricht later dan 6 uur na de winning der melk; indien niet met deze omstandigheid is rekening gehouden, kan een meer belangrijke afwijking (van 0°.01 tot 0°.02 c.) van de werkelijke waarde zijn verkregen; er zou tevens verklaard zijn, waarom hij aan dezelfde melk des namiddags bij toepassing der zelfde methode een waarde vindt voor het schijnbare vriespunt, die als alleszins normaal (schijnbaar) vriespunt is aan te nemen. Immers, indien ik zijne mededeelingen goed begrijp, vindt hij 's namiddags bij dezelfde melk (in gedeeltelijk ontroomden toestand) het vriespunt 0°.01 c. lager (de vriespuntsdepressie dus om dit bedrag hooger). Als schijnbaar vriespunt moet hij des namiddags dan gevonden hebben −0°.53 −0°.01 = −0°.54 c.: een waarde, welke valt binnen de grenzen, waartusschen ook volgens andere waarnemers het (schijnbare) vriespunt van melk zich beweegt.

Een tweede opmerking heeft betrekking op een drietal waarnemingen, op blz. 987 vermeld en uitgevoerd volgens de Codex-methode aan dezelfde melk.

De uitkomsten dezer waarnemingen vereenig ik hieronder in een tabelletje:

| temperatuur koelbad | onderkoeling | schijnbaar vriespunt |
|---|---|---|
| −5°.8 | niet | −0°.544 |
| −6°.2 | vermeld | −0°.564 |
| −3°.−4°. | | −0°.561 |

Feitelijk mag, zooals ook DEKHUYZEN zegt, alleen de laatste waarde gelden, omdat alleen daarbij de temperatuur van het koelbad is overeenkomstig de voorschriften van den Codex.

Deze drie waarnemingen zijn onderling niet te verklaren, omdat aan het koelbad van lagere temperatuur, bij vergelijking van de eerste waarneming met de derde, het hoogste vriespunt beantwoordt en, bij vergelijking van de tweede met de derde waarneming, het laagste vriespunt. Zijn de laatste twee tamelijk overeenstemmende waarne-

mingen juist geweest, dan kan tevens hieruit blijken de betrekkelijk geringe invloed van een veel te lage koelbadtemperatuur.

In elk geval, er is dus een tegenspraak tusschen deze waarnemingen, die ik niet kan verklaren, en die mij zeer wantrouwig maakt haar als juist aangevoerd te aanvaarden. Het maakt den indruk — maar ik mag niet aannemen dat deze veronderstelling juist is — dat Dr. DEKHUYZEN zich bij deze waarnemingen niet heeft gehouden aan den in het Codex-voorschrift gestelden eisch, dat de onderkoeling niet minder dan 1° en niet meer dan $1^1/_2$° c. mag hebben bedragen.

Ten slotte wil ik mij niet ontveinzen, dat de mededeeling van Dr. DEKHUYZEN op zichzelf beschouwd, zoowel als in verband met de voorafgaande mededeeling van den Heer PLIESTER, mij den indruk heeft gegeven dat Dr. D. niet kalm en objectief genoeg is geweest bij zijne inlichtingen aan den Rechter. Het verhaal van den „complaisanten" waarnemer, die uitkomsten zou kunnen verkrijgen overeenkomstig de bedoeling van zijn chef, door roeren en aanwending van een koelbad van inconstante en vrij lage temperatuur (terwijl de Codex uitdrukkelijk een koelbad van een binnen enge grenzen vervatte en niet lage temperatuur voorschrijft), moet, waarschijnlijk wel tegen de bedoeling van Dr. D., den Rechter een valschen indruk van de Codex-methode hebben gegeven. Niet minder vreemden indruk maakt de verklaring van het gebruik van het woord „kakografie", vooral in vergelijking met de mededeeling van den Heer PLIESTER daaromtrent.

Wellicht blijkt reeds uit deze verklaringen, maar in elk geval op de meest overtuigende wijze uit de mededeeling omtrent het bedrag der correctie op blz. 988, dat Dr. D. niet zoo kalm is gebleven, als bij dergelijke voorlichting onafwijsbare eisch is.

*Rotterdam*, December 1913.

# VRIESPUNTSBEPALING VAN MELK

## Antwoord op het gelijknamig artikel van Dr. A. Lam

DOOR

M. C. DEKHUYZEN.

---

De vriendelijkheid van Dr. JORISSEN stelt mij op nieuw in staat, in hetzelfde nummer van dit Weekblad, waarin ik word aangevallen, te antwoorden. Mijn oprechte dank hiervoor.

Er zijn in de wetenschap kwesties, waarover men in gevoelen kan verschillen, waarover men kan discussieeren, elkander desnoods bestrijden. Hier gaat het niet om iets van dien aard. Ik acht het mijn plicht te verklaren, dat wat in den Codex alimentarius over het vriespunt van de melk staat, moet worden omgewerkt, omdat het *fout* is. Fout is de grondgedachte, waarvan het vage voorschrift nu blijkt uit te gaan, fout de methode, fout zijn de cijfers.

Dadelijk moet ik mijn verontschuldigingen aanbieden aan den lezer, dat ik den toon, die bij doceeren en examineeren somtijds moet gevoerd worden, hier aansla. Het spijt mij; ik hoop dat men mij noch voor een strijdlustig, noch voor een heerschzuchtig man, noch voor een schoolmeester zal aanzien, maar ik moet duidelijk zijn, want ook niet-scheikundigen zullen dit lezen.

Wanneer de Codex schrijft (l. c. p. 24):

„De aanwezigheid van toegevoegd water (bij melk) moet worden aangenomen, indien het vriespunt hooger is dan $-0.54°$",

dan mag het woord vriespunt niets anders beteekenen dan het *wetenschappelijk juiste* vriespunt, maar niet een *conventioneel* punt, verkregen door een onverdedigbare methode, en waaraan niet eens de correcties, die *de wetenschap* (de physici van de Physikalisch Technische Reichsanstalt en BECKMANN, n.l. de correctie voor de vermeerdering der concentratie door de ijsvorming) voorschrijft, zijn aangebracht, een punt, hetwelk onderzoekers, die met ongeijkte thermometers gewerkt hebben, elkander hebben aangesuggereerd.

In dit najaar voldoen van de 11 monsters volle melk, stalmelk, waarvan ik de overtuiging heb, dat ze onvervalscht waren, 9 *niet* aan den eisch van den Codex: vriespunt verder van 0° dan $-0.540°$.

Laat ik beginnen met de cijfers te geven: bij elk is ondersteld $\pm$ 0.001°, omdat men daarvan toch niet zeker is. Het zuurgetal is

niet bij alle bepaald, maar er is geen enkele reden om te onderstellen dat het abnorm hoog of laag was. Als er niets naders bij is opgegeven, is bedoeld: gemengde onontroomde melk van de gezonde runderen van 's Rijks Veeartsenijschool, gemolken ongeveer te half zes des morgens, en onderzocht tusschen 11 en 12 u. van denzelfden dag. Elk vriespunt is tweemaal bepaald: slechts zelden verschillen de beide metingen 0.001°.

| Datum | S.G. $\frac{15}{15}$ | % Vet volgens GERBER | Waar vriespunt pl.m. 0.001° | Zuurgetal |
|---|---|---|---|---|
| 14 Oct. '13 | 1.028 | 2.8 | −0.502° | |
| 21 „ | 1.0275 | 3.1 | −0.561° | |
| 28 „ | 1.0275 | 3.95 | −0.537° (avondmelk van 27 Oct.) | |
| 29 „ | 1.0270 | 3.4 | −0.543° | |
| 4 Nov. | 1.0285 | 3.1 | −0.527° | |
| 11 „ | 1.028 | 3.3 | −0.529° | |
| 18 „ | 1.0274 | 3.5 | −0.535° | |
| 24 „ | — | 3.9 | −0.541° | 6.6 |
| 25 „ | 1.028 | 2.9 | −0.535° | 5.4 |
| 9 Dec. | 1.030 | 2.9 | −0.530° | 6.7 |
| 16 „ | 1.031 | 3.5 | −0.536° | 6.1 |
| Amsterdamsche melk door Dr. REICHER meegebracht[1]) . . . | | | −0.511° | |
| Leidsche melk, door Dr. VAN ECK meegebracht . . . . . | | | −0.528° | |
| Dezelfde ontroomd . . . . . | | | −0.526° | |

Voegen we hierbij de melk, waarvan in mijn vorig stukje sprake was, dan moet even een kleine vergissing worden hersteld. Bij de berekening van de kalibercorrectie was afgetrokken in plaats van opgeteld: −0.516 moet daardoor −0.524° zijn.

Het gemiddelde cijfer voor het ware vriespunt van onontroomde, onvervalschte najaarsmelk in 1913 wordt −0.531°, wat vrijwel

[1]) Dr. REICHER schreef mij sedert dat hij het monster niet voor volle melk gehouden had, maar op grond van het te Amsterdam hiervoor gevonden vriespunt −0.537° voor eenigszins gedoopte slijtersmelk. Aan het slot van dit stuk komt deze melk weer ter sprake. De lezer gelieve de drie laatste cijfers buiten de zaak te houden: het gemiddelde verandert er maar weinig door. Ik vermeld den toedracht van het gebeurde liever dan de drie cijfers te schrappen, omdat er nu ten minste één cijfer is vastgelegd $-0.537°_{A/dam} = -0.511°_{Utrecht}$. Het verschil van 0.026° is niet uit de Beckmann-correctie te verklaren.

het midden houdt tusschen de twee meest afwijkende cijfers: 0.502 en 0.561.

Zoo staat de zaak. Daarom moet ik zoo optreden.

Vormt zich bij een vriespuntsbepaling van melk zuiver ijs of niet? Hier gaat het om. Dr. LAM zegt uitdrukkelijk „dat het vastgeworden deel der melk wel degelijk opgeloste bestanddeelen bevat". Uit een mondelinge mededeeling van Dr. LAM is mij gebleken dat de grondgedachte van het Codex-voorschrift is: het vermijden van het enten! Immers dan voeren we een kiempje van zuiver ijs in, terwijl het hem te doen is om melkijs.

Nooit zou ik zóó iets uit het Codex-voorschrift hebben kunnen en durven lezen. En dat kan geen enkel bevoegd deskundige ook geweten hebben, d. w. z. goed tot zich hebben laten doordringen, want dan zou hij een krachtig protest hebben moeten laten hooren. Want als Dr. LAM gelijk heeft, dan is de geheele grondslag van de vriespuntsbepaling van melk weggenomen en door niets bruikbaars vervangen.

Wat zou men dan eigenlijk bepalen? Welke gevolgtrekkingen zou men dan mogen maken uit het afgelezen cijfer? *Niemand* is in staat, die vragen te beantwoorden. Het is geen vriespunt, geen schijnbaar vriespunt, geen stolpunt, geen eutektisch punt, niets, waarmee de kryoskopie zich heeft beziggehouden.

Het is natuurlijk geoorloofd, de grondstellingen aan een hernieuwd onderzoek te onderwerpen. Maar wie dat waagt, mag wel zeer goed beslagen ten ijs komen, moet zich niet beroepen op enkele, hoogst onvolledig medegedeelde feiten.

Ik ben overtuigd dat Dr. LAM over de consequenties van z'n opvatting niet heeft doorgedacht. Immers hij is overtuigd voorstander van de waarde der vriespuntsbepaling van melk ter onderkenning van vervalsching met water. En dan zal hij toch zonder twijfel gebruik maken van de formule voor de berekening van de hoeveelheid toegevoegd water (p. 26 van den aangehaalden Codex).

„Zij het vriespunt van de stalproef T° c. (lees $-T°$ C.), dat van de vervalschte melk $T_1$° c. ($-T_1$° C.), dan wordt de hoeveelheid water (W) (lees het volumen water), gevoegd bij 100 deelen (lees volumina) melk, gegeven door:

$$W = 100 \frac{T - T_1}{T_1}.$$

Welnu, die formule berust op de grondgedachte, dat de wet van BLAGDEN (althans in eerste benadering, dus afgezien van de ionisatie-

veranderingen enz.) juist is, dat de vriespunts*verlaging* van het oplosmiddel recht evenredig is met de *concentratie:* de hoeveelheid opgeloste stof in een bepaald volumen van de oplossing aanwezig. En daarin is implicite de gangbare leer van de kryoskopie begrepen: ieder opgelost deeltje (molecuul of ion) werkt evenveel mede tot het tegenwerken van de uitscheiding van het oplosmiddel in zuiveren staat: de ijsvorming.

Ieder, die de theorie kent, gelieve zich eens duidelijk voor den geest te halen, welke enormiteiten van hypothesen men zou moeten maken om de volgende feiten te verklaren:

we nemen een willekeurig aantal n monsters stalmelk van allerlei herkomst, met uiteenloopend vet-, melksuiker-, eiwit-, zoutgehalte, met „Codex-vriespunten" $-t_1$, $-t_2 \ldots -t_n$, verdunnen van elk monster eenige porties met willekeurige hoeveelheden water ${}_1w_1$, ${}_2w_1 \ldots$ ${}_1w_2 \ldots {}_xw_2$, ${}_1w_n \ldots {}_yw_n$, bepalen weer de „Codex-vriespunten" $-{}_1t_1$, $-{}_2t_1 \ldots$, $-{}_1t_2$ enz. enz.

en kunnen nu steeds met de verdunningsformule òf ${}_1t_1$ enz. voorspellen, òf ${}_1w_1$ enz. als die voor ons geheim gehouden zijn, uit ${}_1t_1$ enz. berekenen.

*En toch gelukt zulks met melk.*

Dat is niet te verwonderen, als men ware vriespunten bepaalt, en daaruit de conclusies trekt, waartoe de theorie ons wettigt.

Maar als zich nu melkijs vormt? Dan mist de verdunningsformule iederen rationeelen grond. Dr. LAM mag die formule niet toepassen. Andere onderzoekers, die ongecorrigeerde vriespunten met ongecontroleerde thermometers hebben laten uitvoeren, hebben de verdunningsformule wèl toegepast, waartoe iedereen het recht heeft, die maar niet aan de grondbeginselen tornt, en hebben ondanks verkeerde cijfers, toch wel onderling vergelijkbare uitkomsten (n.l. de resultaten van eenzelfden waarnemer, met dezelfde methode en handgrepen en dezelfde instrumenten) gekregen, waaraan ik niet alle waarde mag ontzeggen. Hoe komt het, dat men niet heeft gemerkt, hoe onjuist de cijfers waren?

Dit ligt aan een eigenaardigheid van de formule: een niet te groote *constante* fout $\delta^\circ$ in de vriespunten geeft een gering verschil in de uitkomst W.

Wanneer we bij 100 c.cm. melk (die we voor de eenvoudigheid van de redeneering, voorloopig als ontroomd denken) 10 c.cm. water toevoegen, dan neemt de concentratie van de opgeloste stoffen af

tot op $\frac{100}{110}$ van de oorspronkelijke. Het ware vriespunt $-T_1°$ is dus $= -\frac{10}{11}T°$. Welnu

$$W = 10 = 100 \frac{T - \frac{10}{11}T}{\frac{10}{11}T}$$

is een identieke vergelijking als de formule juist is. Wat precies uitkomt.

Nu onontroomde melk: daarvan is 100 c.cm. ongeveer = 97 c.cm. ontroomde. De concentratie daalt bij toevoeging van 10 c.cm. zuiver water op $\frac{97}{107}$. Nu is, als $T = -0.53$ is, $T_1 = -\frac{97}{107} \times 0.53 = -0.480°$ terwijl $T_1 = \frac{-10}{11} \times 0.53 = -0.482°$. De keurmeesters ronden de vriespunten op 0.01° af, dus merken ze van dit verschil niets.

Gesteld dat er een constante fout van $\delta°$ in alle vriespuntsbepalingen van een bepaalden waarnemer ware ingeslopen, welken invloed zou zulks op W hebben? De foutieve waarde voor W, die we $W_s$ zullen noemen, wordt

$$W_s = 100 \frac{T - \delta - (T_1 - \delta)}{T_1 - \delta} = 100 \frac{T - T_1}{T_1 - \delta} \text{ of } (T_1 - \delta)\, W_s = W T_1$$

$$\delta = T_1 \frac{W_s - W}{W_s}$$

Nu is $T_1$ nagenoeg $= \frac{1}{2}°$, dus $\delta = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{W}{W_s}\right)$

dus voor $\delta = 0.01°$ is $W = 0.98\, W_s$
$\delta = 0.02°$ „ „ $= 0.96\, W_s$
$\delta = 0.035°$ „ „ $= 0.93\, W_s$

Het laatstgenoemde cijfer kan bereikt worden als de thermometer een fout van 0.025° geeft (wat kan voorkomen) en de correcties van 0.010° niet worden aangebrecht. (Eigenlijk zijn er 2 $\delta$'s, voor het vriespunt van onvervalschte en vervalschte melk, maar die verschillen niet genoeg om ook dit punt in 't oog te vatten).

Laat nu een onderzoeker bevroeden dat er 6 % water toegevoegd was, dus $W_s = 6$, dan is $W = 5.6$ en dan kan het zeer wel voorkomen, dat er géén water toegevoegd was, maar dat de onvervalschte

mengmelk toevallig een zoodanige samenstelling had, dat het vriespunt $\frac{1000}{1056}$ van de overige vriespunten van dien dag was.

Het medegedeelde moge dienen 1e. om duidelijk te maken, hoe het mogelijk geweest is, dat constante fouten in de vriespuntsbepalingen in de praktijk, bij de toepassing van de verdunningsformule, niet zijn opgemerkt en 2e. om te waarschuwen, voortaan geen zoodanige fouten meer te laten maken, omdat grensgevallen anders lichtelijk verkeerd beoordeeld zouden kunnen worden.

Op welke waaraemingen beroept Dr. LAM zich voor z'n meening? Op proeven, waarbij men melk *rustig* heeft laten bevriezen.

Maar dat heeft al heel weinig overeenkomst met een vriespuntsbepaling. Bij laatstgenoemde ontstaan plotseling zéér vele, uiterst fijne ijskristalletjes, door de geheele vloeistof heen: bij *gestoorde* kristallisatie dus, niet de bij de chemici zoo terecht beruchte rustige vorming van mooie, groote kristallen met hun insluitsels van moederloog. We zijn toch immers RETGERS met z'n bepalingen van het soortelijk gewicht van kristallen door middel van de zweefmethode niet vergeten?

Ook bij mijn methode, ondanks het spaarzame roeren, is de vorming der ijskristallen een plotselinge, gestoorde. Zie p. 371 van „Ein Kryoskop". Slechts die waarnemingen worden geldig verklaard, waarbij de thermometer snel rijst en de enting dus gelukt is: d. i. dat de kleine roerder snel op den bodem van de bevriesbuis is gebracht, z'n ijskiempjes door de geheele hoogte van de vloeistof verspreidende en *niet* z'n pakketje rijp verliezende zoodra hij de oppervlakte van de onderkoelde vloeistof raakt.

Verder geldt voor de waarnemingen, waarop Dr. LAM zich beroept, dat ze hoogst onvolledig zijn beschreven: zóó, dat iemand, die zich op het standpunt stelt van de algemeen aangenomene, welgefundeerde theorie, er maar heel weinig conclusies uit kan trekken en zich slechts een globale voorstelling kan vormen van hetgeen er werkelijk gebeurd is, terwijl Dr. LAM, die de grondbeginselen verwerpt, er nog veel minder uit kan afleiden.

BORDAS en DE RASZKOWSKI [1]) hebben 2 liter melk 48 uren rustig laten bevriezen in een ruimte van $-10°$. Ze kregen een blok, waaraan 4 deelen te onderscheiden waren, die zoo goed mogelijk

[1]) Compt. rend. **133**, 750 (1901).

van elkaar werden losgemaakt en die zij toen voorzichtig lieten ontdooien. Dat smeltwater werd, evenals de melk, geanalyseerd.

De vorm van het blok, de stof, waaruit hun bokaal bestond, de manier, hoe die —10° verkregen en onderhouden werden, worden niet opgegeven. Stond de bokaal in een koelkamer op een houten plank? Of was zij in een koelbad gedompeld? Hoe verliep het proces? Hebben de heeren er die 2 etmalen niet naar omgekeken? Het uitgangspunt was dat zij benieuwd waren, hoe melk zich zou gedragen in de kou. Immers uit vuil Seine-water kregen ze zuiver ijs en de onreinheden concentreerden zich in het middenste, vloeibaar gebleven deel. Het is werkelijk moeilijk, hier zijn spotlust niet bot te vieren! Laten we den inhoud van het schoone stuk ten minste even verder meedeelen.

Het bovenste deel van het blok was zacht, scheen vooral uit room te bestaan. Inderdaad blijkt, zooals we uit de analyses zien zullen, dat de melk zich rustig heeft kunnen ontdoen van het meerendeel der boterbolletjes. Het randijs was bladerig van structuur. Het midden en het onderste stuk schenen vooral uit „caseïne". te bestaan. Hoeveel elk deel woog, welken vorm het had, wordt opgegeven.

De melk had oorspronkelijk de volgende samenstelling: op 100 ccm. was de droogrest bij 100°: 13.97 gr., asch 0.83, vet 4,80, melksuiker 4.60, eiwit („caseïne") 3.72. Dit laatste cijfer was N.B. verkregen door de som van asch, vet en melksuiker af te trekken van de droogrest.

De samenstelling van de deelen van 't blok was, op 100 ccm. van elk smeltvocht: (de spatieeringen zijn van mij)

| | randijs. | bovenstuk. | midden | onderstuk. |
|---|---|---|---|---|
| droogrest . . . | 6.53 | 32.21 | 26.75 | 41.53 |
| asch . . . . . | 0.46 | 0.61 | **2.10** | **2.78** |
| vet . . . . . | 1.54 | **21.68** | 1.58 | 0.79 |
| melksuiker . . . | 2.81 | 3.52 | **10.64** | **18.65** |
| eiwit . . . . . | 1.72 | 6.40 | **12.43** | **19.31** |

Bewijzen doet dit *niets*. Men zou zich kunnen amuseeren met het oplossen van eenige raadseltjes. Hoe is het mogelijk geweest, dat in het onderstuk zooveel is opgehoopt? Heeft men een laag vat op een houten plank, toegedekt in een koelkamer laten staan? Vanwaar die ontrooming? Waarom geen dun ijslaagje aan het oppervlak? Het warmteverlies heeft blijkbaar aan de randen plaats gehad. Eerst is 't bevriezen vrij snel gegaan: anders zou er moeilijk

zooveel vet tusschen de ijskristallen gevangen zijn gehouden. Dat randijs is eigenlijk een soort banketbakkersijs. Dit heeft dan een beschuttende laag gevormd, waardoor het midden en de onderste melk langzaam zich hebben kunnen ontroomen en indikken, terwijl de randlaag aangroeide. Er is ingedikte melk tusschen de ijskristallen van 't randijs ingesloten: de verhouding van de oplosbare bestanddeelen in het smeltwater van het randijs tot die in de oorspronkelijke melk is 0.55 voor de zouten, 0.61 voor de melksuiker, 0.46 voor de eiwitten. Hoe sterk die melk ingedikt was in het randijs, wie zal dat, aan de hand van de theorie, durven ramen?

We weten, dat het ijs uit de poolzee zouten ingesloten houdt, maar dat is toch geen beletsel om *vriespunten* van nog veel geconcentreerdere zoutoplossingen te bepalen? Ik heb met den kryoskoop bij keukenzoutoplossingen tot aan het eutektische punt: 30 op$_{os}$ NaCl de vriespunten kunnen bepalen: ze vormen een zeer regelmatige kromme lijn, waarover ik nader hoop te berichten.

Zooals de mededeeling van Bordas en Raczkowski voor ons ligt, heeft niemand er iets aan: de fabrikant van ijs niets, de banketbakker niets, de koeltechnicus niets, niemands iets.

Nu de twee proeven van Dr. Lam zelf. Van een centrifugemelk van 9.2 % droogrest, waarvan 0.1 % vet, dus 9.1 % opgeloste en gesuspendeerde stof, werd het vriespunt bepaald (maar niet opgegeven), het vloeibaar gebleven deel afgegoten en op droogrest onderzocht: 9.25 %, dus 9.15 % opgeloste en gesuspendeerde stof. De concentratie is $\frac{915}{910} = 1.0055$ maal zoo groot geworden. Verder valt er *niets* te concludeeren. Men zou ondeugende onderstellingen kunnen maken, b.v. dat er na het ontdooien met de hand genoeg ijskiempjes in over waren gebleven om reeds bij 0°.3 onderkoeling spontane bevriezing te geven. Ik zal me echter wel hoeden iets anders *vast* te stellen, dan dat niemand aan zoo'n vage mededeeling iets heeft.

Tweede verhaal: Van ± 60 gr. melk, in een metalen buisje bij —3° rustig bevroren, bleek ongeveer de helft te kunnen worden afgeschonken. De vetvrije droogrest was van 8.3 op 8.6 % gestegen, de concentratie $\frac{86}{83} = 1.036$ maal zoo groot geworden.

'n Leekedichtje, geen wetenschappelijke mededeeling. Als men wil bestudeeren wat er gebeurt, wanneer ontroomde melk in een koelbad van —3° geplaatst wordt, dan neemt men toch vaten,

waarvan men vorm grootte, wanddikte, materiaal beschrijft, vaten waarin ruimte is om een aantal kleine thermometers of andere meetinstrumentjes voor de locale temperatuur te plaatsen. Dan zorgt men toch, dat de vloeistof kan afgezogen worden uit de kristalbrij. Dan noteert men toch den tijd.

Er stond misschien niet eens een thermometer in het buisje. Jammer, want al kan iedereen aan de hand van de theorie zeggen, dat zoo'n thermometer onmogelijk $-3°$ kan hebben aangewezen, Dr. LAM verwerpt die theorie.

Als men zich buiten en tegenover de wetenschappelijke wereld wil plaatsen, dan moet men aankomen met talrijke, goed geconstateerde, met voldoende uitvoerigheid beschreven feiten. In plaats daarvan oppert de Heer LAM een onvoldoend gemotiveerden twijfel aan de grondslagen van de kryoskopie, 'n twijfel, die hij niet in ernst kan meenen, want uit zijn verhandelingen blijkt dat hij daaraan hooge waarde toekent. Protestatio actui contraria is de technische term voor zoo iets.

Nog een woord van polemiek moet me van 't hart. Wat Dr. LAM doet, als hij mijn uitlating op p. 379 van „Ein Kryoskop" citeert, is een *absoluut onverdedigbare* wijze van strijden: een zin uit zijn verband rukken en geïsoleerd aanhalen. De schijnbare vriespunten van de geciteerde zin zijn geheel andere schijnbare vriespunten, dan bedoeld zijn in het verband, waarin hij dat woord gebruikte. Het afgelezen punt is het 1e schijnbare vriespunt, de kalibercorrectie geeft het 2e, de graadwaarde het 3e, de BECKMANN-sche concentratiecorrectie eindelijk het ware vriespunt, behoudens streng genomen een laatste kleine correctie, waarop de geciteerde zin doelt: de correctie, die het feit in rekening brengt, dat het nulpunt op 2.5° afstand van de convergentietemperatuur gemeten wordt, het vriespunt op ongeveer 2° afstand. Ik breng die kleine correctie van 0.001° *niet* aan, omdat ze binnen de grenzen van de waarnemingsfout ligt en identifieer dus eigenlijk 't 4e schijnbare vriespunt met het ware. Voilà tout. En dat staat even vóór den geciteerden zin, op p. 378 l. c. „abgesehen von der Erhöhung der Konzentration durch die Eisbildung". In 't oorspronkelijke stuk staat dit niet gecursiveerd. Dr. LAM's citaat doet niets ter zake.

Mijn bezwaar tegen het Codex-voorschrift, dat gegrond was op de meening, dat er een onbekende hoeveelheid ijs in de melk is terug gebleven, moet ik, na de toelichting natuurlijk laten vallen. Toch

is de methode flink fout. Er is géén ijs in de melk overgebleven, anders kan men niet 1.5° onderkoelen, behalve in heel zeldzame gevallen, bij uiterst voorzichtig werken. *Misschien*. Als ik zeg géén ijs, dan sluit ik niet uit moleculaire hoeveelheden, kiempjes zooals de theorie aanneemt, maar hoeveelheden, die de vriespuntscorrectie kunnen wijzigen. Dus is dat eerste laten doorvriezen van het Codex-voorschrift onnoodig, 't geeft maar tijdverlies. En verder is het een heel gewone oude BECKMANN-methode, zonder de BECKMANN-correctie, zonder acht te slaan op al wat NERNST en ABEGG beweerd hebben, zonder enting, zonder koelbad van constante temperatuur en waarbij zelfs een koelbad van −4° wordt veroorloofd.

Wanneer mijne inlichtingen juist zijn, dan heeft men zich op de verschillende Nederlandsche onderzoekingsbureaus van melk in het algemeen *niet* gehouden aan het Codex-voorschrift. Men heeft b.v. geënt, constante koelbaden van −2.9° gebruikt, enz. Maar correcties zijn niet aangebracht, ongeijkte thermometers zijn gebruikt en men heeft waarde toegekend aan de cijfers van den Codex.

Ieder waarnemer heeft zich een bepaalden *slag* van vriespuntbepalingen eigen gemaakt, zooals men een *hand* van schrijven heeft. Het is menschelijk zeer begrijpelijk dat zoo iets voorkomt: er vormt zich een zekere sleur, als men zoo talrijke metingen van denzelfden aard te doen heeft.

Ik wilde trachten duidelijk te maken, hoe de vriespuntsbepalingen minstens even snel, maar werkelijk nauwkeurig kunnen worden uitgevoerd. Men moet mij ten goede houden dat ik daarbij de inrichting van mijn kryoskoop bekend onderstel, ten einde niet al te veel ruimte te vragen. Het komt aan op den thermometer, op de methode en de correcties, dat zijn de hoofdzaken.

1o. De thermometer moet *geijkt* zijn en wel liefst *niet* als laboratoriumsthermometer, d. i. niet met een „Beglaubigungsschein" van de Physik. Techn. Reichsanstalt, maar met een „Prüfungsschein" van bedoelde inrichting voorzien.

De instrumenten worden namelijk òf nauwkeurig onderzocht en de fouten van het capillair in 0.001° nagegaan, op ieder hoofdpunt van de schaal — een verschrikkelijk werk —, of minder nauwkeurig, en de uitkomsten op 0.01° afgerond. Dan geldt 0.006° zoowel als 0.014° voor 0.01°.

Ik laat aan H.H. practici over, te beoordeelen, of ze tevreden zijn met een thermometer, waarvan de Beglaubigungsschein zegt

dat zij „zur Zeit" op ieder punt van de schaal „ohne wesentlichen Fehler" is. Ik voor mij heb liever een nauwkeurig geijkt instrument. Men moet toch voor kryoskopie in eenige uitgaaf vervallen; dan maar voor een luttel bedrag méér, het beste, gekozen. Ik adviseer een Prüfungsschein te eischen.

Hoe enorm de fouten van een thermometer kunnen zijn, moge blijken uit den Prüfungsschein van een der tot mijn beschikking staande BECKMANN-thermometers (de slechtste trouwens). Het instrument is gemerkt P.T.R. 32631 en 19 Dec. 1907 onderzocht. De graadwaarde (tusschen 0° en 5° C.) bedraagt 0.994°. De kaliberfouten bedragen in 0.001° bij de cijfers 0, 1, 2, 3, 4 en 5 van de schaal: 0, + 19, + 28, + 29, + 23, 0. Als voorbeeld wordt door de P.T.R. opgegeven: dat wanneer de aflezingen 5.002 en 3.009 bedragen, het ware temperatuurverschil niet is 1.993°, maar 1.952°. Immers men moet bij 5.002 niets optellen, bij 3.009 echter + 0.029 en dus 3.038 aftrekken van 5.002, wat 1.964° geeft. Dit getal moet men met 0.994 of liever met (1 − 0.006) vermenigvuldigen om 1.952° te krijgen. De fout zou dus hier, als men argeloos had vertrouwd op dit exemplaar, 0.04° bedragen!

Men ziet, dat ik niet overdreven heb, toen ik een $\delta$ van 0.035° mogelijk achtte. Hier is er een van 0.048°, $W = 0.9\ W_S$, wat bij twijfelachtige grensgevallen een recht bedenkelijke fout zou zijn.

Een veel beter instrument is mijn P.T.R. 30496: graadwaarde 0.997°, kalibercorrecties bij 0, 1, 2, 3, 4, 5: 0, + 1, + 2, + 5, 0, 0. Toch heb ik bij de berekening onlangs een fout gemaakt, door de kalibercorrectie af te trekken in plaats van op te tellen. Zoo is wat − 0.524° moest zijn, opgegeven als 0.516°. Ik heb nu zooveel kwik overgeklopt dat het nulpunt en 't vriespunt van melk op 't juiste deel van 't capillair vallen, bij 4 en 5 van de schaal.

Maar het principe van den BECKMANN-thermometer, hoe geniaal de inval ook moge geweest zijn, is streng genomen *minder juist*. 't Is een poging tot bezuiniging en de zuinigheid bedriegt hier de wijsheid. BECKMANN wilde een enkel nauwkeurig instrument construeeren voor kook- en vriespunten. Maar dat gaat niet en wel om twee redenen. De graadwaarde van de „graden" van de schaal is zeer verschillend bij −20° en bij + 120° C.: men raadplege de tabel op het tweede blad van zijn Prüfungschein: 0.994° en 1.044°. Dat komt omdat men dezelfde uitzetting (de inhoud van het capillair tusschen twee deelstreepen) gebruikt voor zeer verschillende hoeveelheden kwik, als men nu eens bij −20° en dan bij 120° werkt. Een tweede

bezwaar is de hysterese van 't glas. Zelfs wanneer men z'n thermometers alleen bij 0° en −0.6° gebruikt en ze steeds bewaart in een ruimte, waarvan de temperatuur zoo constant mogelijk is (ik heb niets beters dan de camera silenta, die in het rustigste vertrek is ingebouwd, waar nooit gestookt wordt), zoo verandert het nulpunt toch voortdurend.

Hoe licht kunnen er geen kwikdruppeltjes van de eigenlijke vulling in het reservoir geraken en omgekeerd. Als het nulpunt te veel versprongen is, heeft men soms uren noodig om het op het gewenschte punt te brengen. Heeft men met den thermometer moeten reizen, dan is het nulpunt bijna altijd te veel versprongen.

Daarom heb ik een thermometer, in 0.01° verdeeld, met constante kwikvulling aanbevolen, waarvan de schaal ongeveer 5.00 aanwijst bij 0° C. en 0.00 op −5° C. Ongelukkigerwijze is het exemplaar van 's Rijks Veeartsenijschool slechts als laboratoriumsthermometer geijkt: P. T. R. 57622 en wordt er van opgegeven: zijne opgaven zijn thans (21 Oct. 1913) bij 0°: 0.02° te hoog, bij −1° zonder fout van beteekenis, bij −2°, bij −3° 0.01° te hoog, bij −4° en −5° 0.01 te laag.

Maar dat is niet voldoende. Want ten eerste ligt 't nulpunt tegenwoordig niet bij 5.02 maar bij 5.037 en als het schijnbare vriespunt van melk bij 1° onderkoeling afgelezen wordt op 4.502, dan mag men niet concludeeren 5.037 − 4.502 = 0.535 en dit gedeeld door 66 is 0.008, dus is 't ware vriesp. −0.527°, omdat we niet weten hoe de kaliberfout tusschen 5.00 en 4.00 verloopt. Bij 4.00 kan de fout + en −0.004° bedragen, en bij 5.00 kan de fout 0.024 of 0.016 zijn, zoodat we in 't ongunstigste geval een kaliberfout van 0.028° en in 't gunstigste een van 0.012° hebben. Die onzekerheid in 't vriesp. v. melk van 0.014 à 0.006°, gemiddeld 0.01°, is mij te groot.

2. Het *koelbad moet een constante temperatuur hebben.* Het voorschrift van den Codex, dat vrijheid laat tusschen −2° en −4° is verkeerd. Want er kan een groote fout binnensluipen. Gesteld we bepalen 't nulpunt bij een koelbad van −4°, dan is dat een schijnbaar nulpunt. Als men een Dewar vat gebruikt wordt de correctieterm $\frac{K_a}{K_E}(t_s - t_c) = 0.008°$, m. a. w. als 0° schijnt te liggen op 't punt 5.002 van de schaal, dan ligt het inderdaad op 5.010. En als men geen Dewar vat maar eenvoudig een wijde reageerbuis gebruikt als luchtmantel, dan kan het schijnbare nulpunt allicht op 4.994 liggen.

Wanneer men dan 't vriesp. van melk bepaalt, als 't koelbad inmiddels tot $-2°$ is gerezen, dan is de fout met een Dewar 0.003° en zonder Dewar allicht dubbel zoo groot. Dan zou de 4e correctie, die anders steeds wordt nagelaten wel eens van de orde 0.01° kunnen zijn.

Bijzaak is, hoe men aan het constante koelbad komt. Dr. REICHER deelde mij mede dat hij het kryopunt van $KNO_3$, water en ijs: $-2.9°$ gebruikt. In mijn toestel is gebruik gemaakt van $K_E$ en juist de didaktische waarde van deze toepassing van NERNST's Eisbildungskonstante (de sleutel tot de kryoskopie van viskeuse oplossingen) wordt — naar mondelinge mededeeling van een der eerste physicochemici-physiologen — zeer gewaardeerd. Eenvoudig door gebruik te maken van ijs van bepaalde grofheid: stukken als „stuiters" of groote knikkers, en door sterker of minder frequent te roeren, kan men een koelbad van constante, maar overigens willekeurige temperatuur krijgen, dat voldoende doorzichtig is. Welke temperatuur men bereikt hangt af van de concentratie en van de aanvangstemperatuur van de zoutoplossing.

3. *Hoeveel moet men onderkoelen?* Niet te weinig, want dan ontstaat er te weinig ijs na 't enten en dan zou men te sterk moeten roeren om evenwicht te krijgen. En sterk roeren jaagt het schijnbare vriespunt omhoog. Onderkoelt men te veel, dan treedt spontane bevriezing in den snelkoeler te gemakkelijk op. Dan moet men opnieuw beginnen, een snelle overplaating in 't Dewar-vat is nutteloos, omdat men niet precies weet bij welke temperatuur 't bevriezen begonnen is. De correctie voor de concentratieverandering wordt te onzeker.

Practisch schijnt mij 1° onderkoeling 't meest geschikt te zijn. Een zeer goede methode voor diegene, die zich in het gebruik van den kryoskoop wenschen te oefenen om zich van de betrouwbaarheid hunner uitkomsten te verzekeren, is, van eenzelfde vloeistof na eens met 0.7°, dan met 1°, dan met 1.5° of 2° onderkoeling het schijnbare vriespunt te bepalen, dan zullen ze zich met een overtuigen van de noodzakelijkheid der BECKMANN'sche correctie: $\frac{1}{66}$ voor 1°, $\frac{1}{33}$ voor 2°, $\frac{1}{132}$ voor 0.5° bij ongeveer 20 c.cm. melk. [1])

---

1) De waterwaarde van de bevriesbuis — voor zoover bevochtigd —, thermometer en roerder zijn niet *nauwkeurig* te bepalen, maar kunnen grof gemeten worden. Men kan verder aldus tot een betere benadering komen: gesteld men heeft uit het volumen van het glas, kwik enz. en uit de soortelijke warmten de waterwaarden benaderd, dan bepale men b.v. van 0.8 %

Om organische vloeistoffen van ongeveer $-0.6°$ vriesp. 1° te onderkoelen heeft men aan een koelbad van $-1.61°$ niet genoeg, de laatste druppeltjes wegen 't zwaarst bij 't afkoelen (wet van NEWTON). Daarom is een temp. van $-2.5°$ gekozen en de snelkoeler ingevoerd, die de bevriesbuis van buiten droog houdt, terwijl kwik voor den warmteafvoer zorgt. Men vulle den snelkoeler (een eenvoudige reageerbuis van geschikte lengte en wanddikte) zoover met kwik, dat de bevriesbuis met de luchtkamer juist niet omhoog getild wordt.

4. Onvermijdelijk is, jammer genoeg, het opheffen van de bevriesbuis uit den snelkoeler om haar in 't Dewárvat (een wijde reageerbuis met dubbelen, geëvacueerden, wand). Daarom moet men *iets* meer dan 1° anderkoelen, en zorgen dat de lucht in 't laboratorium niet te rijk zij aan waterdamp.

De condensatie op de koude bevriesbuis verwarmt haar snel en te veel. Men late de bevriesbuis een daarom oogenblik rustig in den Dewarstaan totdat de thermometer niet meer klimt en begint te dalen. Die temperatuur worde dadelijk genoteerd. Dan draaie men de caoutchoucstop, waarin thermometer en kleine roerder steken, een halve slag om en make zich gereed tot enten.

De rijp wordt verkregen door fijn ijs en zout in een wijdmonds stopfleschje dooreen te roeren en wel met een dikwandig nauw buisje waarin het puntige glazen entstaafje bewaard wordt. De wand bedekt zich spoedig met rijp. Men moet natuurlijk oppassen dat geen koude pekel bij het roeren over den rand vloeit! Wanneer voldoende rijp gevormd is, zet men er een bekerglas omgekeerd overheen. Praktisch is, even voor het enten de uiterste punt van het entstaafje even met de vingers (waaraan geen pekel mag kleven!) te verwarmen; de afgeschrapte rijp hecht dan veel beter. Eerst neme men het kurkje van de zijdelingsche entbuis af, schrappe snel wat rijp, heffe den kleinen roerder omhoog en brenge het *kleine* klompje rijp op den nikkelen ring. De raampjes van de luchtkamer stellen ons in staat, te zien wat we doen. Nu brenge men den roerder *snel* naar beneden, sluite de entbuis, noteere den tijd en lette op den thermometer. Deze moet na eenige aarzeling de latente periode, eerst langzaam, dan zeer snel gaan rijzen. Die snelle temperatuursverhooging is het zekere bewijs, dat zich plotseling een groote

---

NaCl het vriespunt met verschillende onderkoelingen. Gesteld de deeler was voor 1° D, in plaats van 80, dan is hij voor x° onderkoeling $\frac{D}{x}$. Zoo kan men zeovele vergelijkingen voor D krijgen als men wil. Zie het sub 5 gezegde.

hoeveelheid fijne ijskristalletjes door de geheele vloeistof heen vormen. Bij nulpuntsbepalingen heeft men wel eens last van de vorming van een dun laagje ijs tegen den binnenkant van het glas, zonder dat het verdere water bevriest. Gelocaliseerde ijsvorming in onderkoeld water is mogelijk, trouwens is het verschijnsel van den gladden ijsmantel in de oudere kryoskopische literatuur beschreven.

Inderdaad ziet men, dank zij de doorzichtigheid van het koelbad, hoe in onderkoelde doorschijnende zoutoplossingen na de enting plotseling ijs door de geheele vloeistof ontstaan. Men ziet ook de sliëren, de stroomingen.

Zoodra de rijzing van 't kwik langzamer wordt, roere men twee slagen en kloppe krachtig tegen den thermometer. Dat brengt de vloeistof in horizontale beweging en overwint meteen de traagheid van den thermometer. Nu rijst het kwik weer wat sneller, maar alras gaat 't heel langzaam naar boven. Het hoogste punt is het 1e schijnbare vriespunt. Men kan nu gerust nog een paar slagen met den kleinen roerder doen, zonder dat de stand iets verandert. Daarna begint de daling, die 0.016° per minuut zou bedragen, indien zij niet door nieuwe ijsvorming eenigszins gecompenseerd werd. Immers de apparaatskonstaste $k_a$ is 0.008° per minuut en per graad temperatuurverschil tusschen de beide baden: hier bijna 2.° 5. Nu gaan we aan 't berekenen. De eerste twee correcties: kaliberfout en graadwaarde zijn reeds besproken. De derde is de belangrijkste, die van BECKMANN. Aangezien 80 gr. water van + 1° C en 1 gr. ijs van 0° samen 81 gr. water van 0° geven, zal, wanneer 81 gr. water van − 1° C. geënt wordt, er zooveel ijs ontstaan, totdat er evenwicht is opgetreden, d. i. bij 0°, waartoe de vorming van 1 gr. ijs noodig is. We stellen calorimetrisch melk gelijk aan water: een kleine fout, die bij de correctie geen rol kan spelen. We zouden, bij 1° onderkoeling van een zoo groote hoeveelheid melk, dat de waterwaarde van thermometer, roerder, en gevuld deel van de bevriesbuis buiten beschouwing konden blijven, moeten aannemen, dat $\frac{1}{80}$ van 't water der melk in ijs ware overgegaan, dus zou de concentratie en de vriespuntsverlaging $\frac{1}{80}$ te groot zijn bij de aflezing, m. a. w. we zouden het 3e schijnbare vriespuntcijfer door 80 moeten deelen. Maar wegens de waterwaarde van genoemde zaken, moet men door 66 deelen (of door 67, of 65 misschien, wat tot de uitkomst niets

afdoet). Er moet zich meer ijs vormen, omdat de evenwichtstemperatuur moet bereikt worden (behoudens de storingen door warmteafvoer naar het koelbad en aanvoerings-productie door het roeren) en de genoemde zaken 1° verwarmd moeten worden.

Dr. REICHER bracht mij 2 monsters melk: I was ietwat gedoopte slijtersmelk uit Amsterdam, II was diezelfde melk verdund met een mij onbekende hoeveelheid water. Resultaat: waar vriespunt ± 0.001 van I −0.511°, van II −0.4635° wat volgens de verdunningsformule geeft: W = 10.03, terwijl er inderdaad op 200 ccm. melk 10 ccm. water was bijgedaan.

Dr. VAN ECK bracht 3 monsters I melk, uit Leiden, onontroomd, II = I maar ontroomd, III = I + x water. Waar vriespunt ± 0.001° was van I −0.528, van II −0.526, van III −0.491, dus W = 7.51 in werkelijkheid 7.5 En de Codex stelt als grens voor 't vriespunt −0.540°!

Ik kan niet anders zeggen dan dat *de kryoskopie van de melk opnieuw moet worden opgebouwd, met geijkte thermometers, met strenge methoden, met correcties* en met bepaling van $k_a$, de constante van het gebezigde apparaat. De Codex moet, wat vriespuntsbepaling van melk aangaat, worden omgewerkt.

Nog één eisch: wie over vriespunten schrijft of rapporteert, moet zijn thermometer beschrijven, resp. zijn ijkingsdocument aan den rechter vertoonen.

*Utrecht*, 28 December 1913.

* * *

NASCHRIFT. Sedert onderzocht ik 6 monsters flesschenmelk, 6 Januari l.l. gekocht bij de beste leveranciers van Utrecht, waaronder versche melk van de *meest betrouwbare modelhoeven* (No. 3 en 6).

| | S.G. $\frac{15}{10}$ | % Vet. | Zuurgetal. | Waar vriespunt (tweemaal bepaald zooals altijd) ± 0.001°. |
|---|---|---|---|---|
| No. 1. | 1.0305 | 3.4 % | 6.7 | −0.5185° |
| „ 2. | 1.031 | 3.1 | 6.8 | −0.537° |
| „ 3. | 1.0315 | 3.7 | 6.6 | −0.537° |
| „ 4. | 1.030 | 3.3 | 7.0 | −0.529° |
| „ 5. | 1.030 | 3.1 | 7.2 | −0.528° |
| „ 6. | 1.030 | 3.7 | 6.8 | −0.530° |

7 Jan. Morgenmelk uit de stallen van 't Rijks-Veeartsenijschool: S.G. $\frac{15}{15}$ 1.029 — % Vet 3.4 — Zuurgetal 6.7 — Waar vriespunt (tweemaal bepaald, zooals altijd) ± 0.001° —0.535°. Gemiddelde van die 7 waarnemingen —0.529°. Hoe het in andere jaargetijden zal blijken te zijn, moeten we afwachten. M. C. D.

* * *

In verband met het groote practische belang van vriespuntsbepalingen van melk, noodigt ondergeteekende hen, die ervaring op dit gebied bezitten, uit, hun meening over de methode van den Codex Alimentarius, eventueel onder vermelding van hun eigen werkwijze, beknopt mede te deelen. W. P. JORISSEN.

---

**Boekaankondigingen.**

Analytische Chemie des Methylalkohols von Dr. HUGO BAUER. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Band XX. Stuttgart, Verlag von FERDINAND ENKE, 1913, 74 pp., M. 1.50.

Door de bekende gevallen van methylalkoholvergiftiging te Berlijn is in den laatsten tijd de aandacht weer meer gevestigd op den methylalkohol en wordt den chemicus dikwijls de vraag gesteld, of deze alkohol in een bepaald geval aanwezig is en zoo ja, in welke hoeveelheid. Een belangrijke bijdrage tot het niet altijd even gemakkelijk beantwoorden van deze vragen wordt geleverd door bovenstaande monografie. Na een kort historisch overzicht betreffende den methylalkohol te hebben gegeven, deelt de schrijver de te behandelen stof als volgt in: I. Nachweis von Methylalkohol neben Aethylalkohol; A. Reaktionen des Formaldehyds, welche für den Methylalkoholnachweis in Betracht kommen; B. Direkter Nachweis von Methylalkohol neben Aethylalkohol; C. Ueberführen des Methylalkohols in Formaldehyd durch Behandeln mit einer glühenden Kupferspirale; D. Ueberführen des Methylalkohols in Formaldehyd durch Oxydation mit Kaliumdichromat; E. Ueberführen des Methylalkohols in Formaldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat; F. Ueberführen des Methylalkohols in Methyljodid; G. Erkennen des Methylalkohols an seiner Verunreinigung durch Aceton. II. Quantitative Bestimmung des Methylalkohols neben Aethylalkohol. III. Nachweis und Bestimmung der Methylalkohols in bestimmten Flüssigkeiten. IV. Bestimmung von Methylalkohol neben Formaldehyd. V. Bestimmung des Acetons im Methylalkohol.

Het doorlezen van deze verhandeling geeft de overtuiging, dat men er een vrijwel volledig overzicht van de verschillende methoden ter herkenning en bepaling van den methylalkohol in kan vinden, waarbij ook nergens een literatuuropgave ontbreekt; er is hier zeker wel een nuttig werk verricht.

Aan het einde van het geschrift zijn opgenomen de tabellen van DITTMAR en FAWSITT en van WINDISCH voor de gehaltebepaling van methyl- en aethylalkohol uit het specifiek gewicht. L. TH. R.

*

Gasanalytische Methoden von WALTER HEMPEL. Vierte neubearbeitete Auflage, mit 167 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Druck und Verlag von FRIEDR. VIEWEG & Sohn, 1913, 427 pp., M. 11.—, geb. M. 12.—.

Gas Analysis by L. M. DENNIS, Professor of Inorganic Chemistry in Cornell University. New-York, The Macmillan Company, 1913, 434 pp., geb. 9 s. net.

Exercises in Gas Analysis by Dr. HARTWIG FRANZEN, Professor in the University of Heidelberg. Translated from the first german edition (with corrections and additions by the author) by THOMAS CALLAN, M. Sc. (Manc.), Ph. D. (Heidelberg), F. C. S., Lecturer in Chemistry in the Paisley Technical College. BLACKIE and Son Limited, 50 Old Bailey, London, Glasgow and Bombay, 1913, 120 pp., geb. 2 s. 6 d. net.

Technical Paper 14. Department of the Interior. Bureau of Mines. JOSEPH A. HOLMES, Director. Apparatus for Gas-Analysis Laboratories at Coal Mines by GEORGE A. BURRELL and FRANK M. SEIBERT. Washington, Government Printing Office, 1913, 24 pp.

De verschijning van een nieuwen druk van „Hempel", een boek algemeen in gebruik en alom gewaardeerd, zal door velen met belangstelling worden vernomen. De vorige druk toch dateerde van 1900. Een geheele omwerking bleek noodig, wilde de schrijver met den vooruitgang op het gebied der gasanalyse behoorlijk rekening houden. Dat ook thans het boek weer „ein zuverlässiger Ratgeber bei Arbeiten mit Gasen" is — zooals de schrijver verwacht — zal zonder nader betoog duidelijk zijn. Jammer is het, dat — misschien om den omvang niet te groot te doen worden — eenige methoden en toestellen ontbreken, die wel vermelding zouden hebben verdiend. Zoo mist men bijv. de nitraat-bepaling volgens SCHLÖSING-GRANDEAU-WAGNER, de bepaling van opgeloste zuurstof in water volgens WINKLER en andere methoden ter bepaling van opgeloste gassen. Zoo wordt niet gerept van de methoden toegepast door hen, die zich hebben beziggehouden met het onderzoek van zeewater (toestellen van PETTERSSON, KNUDSEN, FOX) [1]. De onderzoekingen van HALDANE [2] worden niet genoemd. Evenmin wordt gewezen op de mikrogasanalyse (KROGH) [3].

DENNIS heeft oorspronkelijk HEMPEL's boek vertaald (1902). Deze vertaling

---

[1] Zie Chem. Weekbl. I, 715—718, 763—767; Publications de circonstance Nos. 21 en 41 (1905, 1907) van het „Conseil permanent international pour l'exploration de la mer"; E. RUPPIN, Wissensch. Meeresuntersuch. Abt. Kiel, N. F., 7, 139 (1903).

[2] Zie o. a. diens „Methods of Air Analysis" (1912) en „The Examination of Mine Air" (1905).

[3] Skand. Arch. f. Physiol. 20, 279 (1908).

heeft zooveel opgang gemaakt, dat onveranderde herdruk in 1906, 1910, 1911 en 1912 noodig bleek. Het bovengenoemde boek is, hoewel daarbij dat van HEMPEL nog als grondslag is gebruikt, geheel opnieuw geschreven. Zoo is een werk ontstaan, dat naast het eerstgenoemde met voordeel zal worden geraadpleegd, want ook DENNIS heeft zijn sporen op het gebied der gasanalyse verdiend. Bovendien bevat het weer de beschrijving van een aantal toestellen, die bij „H e m p e l" worden gemist. Overigens kan ook grootendeels de opmerking, naar aanleiding van dat boek gemaakt, hier worden herhaald.

FRANZEN's boekje is een aanbevelenswaardige handleiding bij een practicum voor gasanalyse. Het omvat een 42-tal proeven van zeer verschillenden aard, waarbij de methoden van WINKLER en SCHLÖSING, bovengenoemd, niet zijn vergeten. De beschrijvingen zijn duidelijk; eveneens de figuren.

Ten slotte moge de aandacht worden gevestigd op de brochure van BURRELL en SEIBERT, die een gewijzigd toestel van HALDANE beschrijven voor de bepaling van methaan en kooldioxyde en een voor de nauwkeurige bepaling van methaan, draagbare toestellen voor de bepaling van methaan en van kooldioxyde en methaan en een gewijzigd toestel van ORSAT voor een volledige, doch benaderende analyse van lucht in mijnen. W. P. J.

*
*

Die chemische Analyse. Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse, herausgegeben von Dr. B. M. MARGOSCHES, a.o. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn, XVI Band: Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts und ihre Trennung von den anderen Elementen von Privatdozent Dr. H. GROSSMANN, Universität Berlin, 140 pp., M. 5.—.

Dit werkje heeft zijn ontstaan te danken aan het feit, dat de analytische Chemie van Nikkel en Kobalt een geheel ander aanzien heeft gekregen door de nieuwere bepalingsmethoden van Nikkel, n.l. met dimethylglyoxim en dicyaandiamidinesulfaat. Waar deze veranderde stand van zaken in de allereerste plaats ook de andere elementen der zwavelammoniumgroep aangaat, was het een goede gedachte van den schrijver, de analytische bepalings- en scheidingsmethoden, op deze metalen betrekking hebbende, afzonderlijk te behandelen.

Het is een overzichtelijk boekje, dat men bij voorkomende gevallen met succes zal kunnen raadplegen, te meer, waar aan het slot nog een hoofdstuk gewijd is aan het onderzoek van voor de techniek belangrijke producten.

J. C. T.

*
*

Letzte Gedanken von HENRI POINCARÉ. Mit einem Geleitwort von WILHELM OSTWALD, übersetzt von Dr. KARL LICHTENECKER. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H, 1913, 261 pp.

De inhoud van dit boek wordt gevormd door de Duitsche vertaling van een aantal verhandelingen, voordrachten en dergelijke van bespiegelenden aard uit de wetenschappelijke nalatenschap van POINCARÉ; zij zijn door den schrijver bestemd geweest om in een bundel in het licht gegeven te worden.

Populaire wetenschap kunnen de meeste dezer artikelen niet genoemd worden en voor het groote publiek zijn zij, althans voor het meerendeel, stellig niet geschreven en ook niet te begrijpen. Veeleer is bekendheid met de behandelde onderwerpen in de meeste gevallen voor het goed begrip noodzakelijk. Zij verdienen echter in hooge mate de belangstelling van allen, die zich met de „exacte" wetenschappen bezig houden. In breede trekken en met groot meesterschap vindt de lezer hier geschetst problemen, die de hedendaagsche natuurkunde beroeren, het relativiteitsbeginsel, de quantentheorie; interessante en dikwijls origineele beschouwingen over verschillende vraagstukken, over de vraag of de natuurwetten aan verandering onderhevig zijn, waarom de ruimte driedimensionaal is, over materie en wereldaether (een voordracht, ook opgenomen in het onlangs door de Société Française de Physique uitgegeven werk: „Conférences sur les idées modernes sur la constitution de la matière"), enz.

Waar het hier een werk van POINCARÉ geldt, is iedere verdere aanbeveling tot bestudeering van dit boek uit den aard der zaak overbodig te achten.

C. A. C.

* * *

Leçons de thermodynamique par M. PLANCK. Avec une conférence du même auteur à la Société chimique de Berlin sur le théorème de Nernst et l'hypothèse des quanta. Traduit sur la troisième édition allemande par R. CHEVASSUS. Librairie scientifique A. HERRMANN et fils, Paris, 1913, 310 pag.

Dat bij deze vertaling niet gebruik is gemaakt van de inmiddels verschenen 4de Duitsche uitgave, strekt het boek niet tot nadeel, aangezien de 3de en 4de Duitsche uitgaven nagenoeg geheel identiek aan elkaar zijn. Deze beide verschillen echter wel aanmerkelijk van de 1ste en 2de uitgaven; de paragraphen over de wet der overeenstemmende toestanden, de definitie van het moleculairgewicht, het bewijs van de tweede hoofdwet, de karakteristieke thermodynamische functie, de theorie van het JOULE-THOMSON-effect, de verdamping van mengsels van vloeistoffen zijn (volgens de voorrede van den schrijver) herzien en verbeterd. De belangrijkste uitbreiding echter, die het boek in de latere uitgaven heeft ondergaan, is wel de toevoeging van het hoofdstuk over het warmtetheorema van NERNST, waarin, in overeenstemming met de in het boek gevolgde methode, een voortreffelijk overzicht wordt gegeven van den zuiver thermodynamischen kant van dit theorema en wel in een iets meer uitgebreiden vorm dan NERNST zelf er aan heeft gegeven. Eene voor velen stellig welkome aanvulling geeft dan de aan het slot van het boek afgedrukte voordracht, voor de Duitsche Chemische Vereeniging gehouden, waarin ook de moleculair-theoretische zijde van het vraagstuk wordt besproken.

Eene eigenlijke aanbeveling van dit boek te geven, lijkt mij overigens overbodig, daar het hier een boek geldt, dat eigenlijk iedereen kent en waarvan iedereen de voortreffelijke eigenschappen reeds heeft leeren waardeeren.

De vertaling (zonder toevoegsels van de zijde van den vertaler) laat zich aangenaam lezen, terwijl de typographie bijzonder goed mag genoemd worden. Jammer is het, dat de correctie veel te wenschen overlaat, zoodat er zelfs in formules en eigennamen zinstorende drukfouten worden gevonden [1]). C. A. C.

---

**Personalia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz.**

Nu het groote van 't Hoff-monument in Rotterdam zal verrijzen, heeft het van 't Hoff-comité gemeend, dat in het chemisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam een bescheidener hulde aan den genialen geleerde niet mocht ontbreken. Dit laboratorium toch is onder zijn leiding gesticht. Genoemd comité droeg daarom aan den beeldhouwer CH. VAN WIJK (die ook het groote monument maakt) op, om eene plaquette in brons te vervaardigen. Deze plaquette is thans gereed gekomen en geplaatst in de groote collegezaal. Zij stelt en relief het voortreffelijk gelijkend beeld van Prof. VAN 'T HOFF voor, met het onderschrift: 1852—van 't Hoff—1911.

(*„Alg. Handelsbl."*)

* * *

Den 8sten dezer heeft te Amsterdam in de Aula der Universiteit de promotie plaats gevonden van den Heer H. C. PRINSEN GEERLIGS tot doctor honoris causa in de scheikunde [2]). Prof. HONDIUS BOLDINGH deelde de gronden mede, waarop het Senaatsbesluit dienaangaande berust.

* * *

Van het „Maandblad uitgegeven door de Vereeniging tegen de Kwakzalverij" is, ter gelegenheid van het vijf-en-twintig-jarig redacteurschap van den Heer H. VAN GELDER, een feestnummer verschenen.

* * *

Tot assistent bij het onderwijs in de pharmacie aan de Universiteit te Leiden zijn benoemd Mej. A. P. OLIVIER en de Heer H. J. LEMKES, aan die te Utrecht Mej. A. REGENBOGEN, Mej. R. SPANJAARD en de Heer J. J. L. ZWIKKER, aan die te Groningen de Heer M. DE WAAL.

* * *

Te Utrecht zijn geslaagd voor het tweede gedeelte van het practisch apothekersexamen de Heer H. C. MILIUS te Zeist, Mej. J. W. PETERS te Zalt-Bommel en Mej. C. A. VAN DER LAAN te Arnhem.

* * *

Als bijvoegsel tot de Nederl. Staatscourant van 30 December 1913, No. 304, is verschenen het Verslag betreffende de te Parijs gehouden „Deuxieme conférence internationale relative au Régime de la Saccharine et des substances analogues", uitgebracht door den vertegenwoordiger der Nederlandsche Regeering, Dr. A. LAM, Directeur van den Keuringsdienst van Voedingsmiddelen te Rotterdam.

* * *

Wie Nederlandsche dissertaties, op welk gebied ook, kan missen, wordt verzocht die te willen zenden aan de Redactie van „De Vlaamsche Hoogeschool", 20 Spiegelstraat, Gent (België).

* * *

---

1) Een paar voorbeelden mogen dit toelichten. Op pag. 273, r. 10 v. b. staat „846", lees „84b", r. 16 v. o. staat „1", lees „2", r. 2 v. o. dezelfde fout; pag. 277, onderste regel staat „1918", lees „1910"; pag. 21, r. 4 v. b. staat $\frac{\theta}{v^2}$ lees $\frac{\alpha}{v^2}$; op pags. 30 en 21 komt de naam „VAN DER WAALS" 4 maal voor en wordt daar juist gespeld, toch laat de vertaler op pag. 278 3 maal achtereen „VAN DER VAALS" drukken. Waar zich dit alles laat vinden bij eenvoudig doorlezen, zou er bij nauwkeurige contrôle vermoedelijk nog heel wat meer to voorschijn komen.

2) Zie Chem. Weekbl. 1913, 1078.

No. 11—12 van jaarg. 1913 van „De Vlaamsche Hoogeschool" is bijna geheel gewijd aan KAMERLINGH ONNES. Het eerste opstel — met portret — is grootendeels ontleend aan de afl. van 29 Nov. van het Chem. Weekbl. Verder zijn opstellen opgenomen over het Kryogeen Laboratorium en over de werkplaatsen van het Natuurkundig Laboratorium en het opleidingsstelsel voor instrumentmaker aan de Leidsche Universiteit. Ook het geen VAN DER WAALS in 1904 heeft geschreven over het werk van KAMERLINGH ONNES (in het Gedenkboek aan laatstgenoemde aangeboden) is herdrukt.

---

## Nederlandsche Bibliografie 1913.[1])

A. H. W. ATEN, Ueber eine dritte Schwefelmolekülart. (Dritte Mitteilung). Zeitschr. f. physik. Chem. **86**, 1.

G. C. A. VAN DORP, Gleichgewicht im System Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und Lithiumsulfat bei 30°. Ibid. **86**, 109.

A. F. HOLLEMAN, Sur la liaison des atomes, spécialement des atomes de carbone, Rec. trav. chim. **32**, 175.

J. BÖESEKEN et M. C. BASTET, Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts (13 ième Communication). L'action des chlorures d'éthylène sur le benzène. Ibid. **32**, 184.

W. STORTENBEKER, La règle de Retgers comme critérium de l'isomorphisme. Ibid. **32**, 210.

W. STORTENBEKER, Sur quelques oxalates doubles d'aluminium. Ibid. **32**, 226.

J. P. WIBAUT, Recherches quantitatives sur la nitration des chlorotoluènes. Ibid. **32**, 244.

A. P. N. FRANCHIMONT et H. J. BACKER, Les spectres d'absorption des dérivés nickeliques des nitramines primaires aliphatiques. Ibid. **32**, 321.

A. P. N. FRANCHIMONT et H. J. BACKER, Etude spectrographique sur la coloration des picrylalphylnitramines avec les alcalis. Ibid. **32**, 325.

J. H. BORNWATER, Sur la synthèse de l'amido-oxalylbiuret $CONH_2$. $CONHCONHCONH_2$. Ibid. **32**, 334.

A. SCHWEIZER, Over de vervanging van de tweede carbonatatie door een sulfitatie bij carbonateerende fabrieken. Voorloopige mededeeling. Arch. v. d. Java-suikerindustr. 1913, 1353.

---

## Ingekomen verhandeling.

E. C. SUTHERLAND, Chemische methoden voor het reinigen van vetten en oliën.

---

## Correspondentie.

M. te D. Over de vervaardiging van doorschijnende blokken ijs vindt U een en ander in L. MARCHIS, Le froid industriel, 1913 (Paris, FÉLIX ALCAN), aangekondigd in den vorigen jaargang op blz. 802.

* *

S. te A. In den jongsten catalogus van A. Hermann & fils, 6 Rue de la Sorbonne, Paris (livres d'occasion: ouvrages et mémoires sur la chimie pure et appliquée) treft U een aantal chemische werken van historische waarde aan, verschenen in Holland. Als Engelsche firma zij U aanbevolen: W. Heffer & Sons, Ltd., Cambridge (England), als Duitsche: Buchhandlung Gustav Fock G. m. b. h., Leipzig. Zijt ge van plan boeken ten geschenke te geven aan de Historische Bibliotheek der Ned. Chem. Ver. (van 't Hoff-Laboratorium, Utrecht)?

---

[1]) Behalve Chem. Weekbl. en Verslagen Kon. Akad. van Wetensch. Zie ook Chem. Weekbl. **10**, 152, 209, 376, 451, 570, 694, 942, 968, 1035, 1081. Toezending van afdrukjes of titels van verhandelingen, boeken en brochures voor deze rubriek wordt vriendelijk verzocht.