

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 4.

23 Januari 1915.

12^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mededeeling van den Redacteur. — L. HAMBURGER, scheik. ing., Gedrag van half-watt-lampen tegenover gasvullingen van stikstof, waaraan kleine hoeveelheden methaan of koolmonoxyde toegevoegd zijn. — Dr. J. D. FILIPPO en Dr. H. J. BACKER, De bepaling der organische stof in water. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — E. C. SUTHERLAND, Octrooien. — Vraag en aanbod. — Correspondentie. — Ingekomen verhandelingen.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Leden:

Mej. H. VAN GELDEREN, scheik. ing., van Bleijswijkstraat 95, 's Gravenhage.
A. BRZESOWSKY, scheik. ing., van Leeuwenhoeksingel 16, Delft.
F. W. LUTTER, scheik. ing., Westeinde 53, Voorburg.
A. P. G. MIJNLIEFF, scheik. ing., Geer 68, Delft.
L. R. VAN DILLEN, scheik. ing., Ruijsdaelkade 43, Amsterdam.
G. M. A. KALSER, scheik. ing., Stationsstraat 25, Maastricht.
A. A. OBREEN, scheik. ing., Oude Delft 37a, Delft.
Allen voorgedragen door W. D. COHEN en P. E. VERKADE.

Adresveranderingen:

W. H. DE VASSY, scheik. ing., Klatten (Java).
Dr. A. M. VALETON, Chef chem. afd. van der GRAAF en Co.'s Octrooi-bureau,
Anna van Boerenstraat 108, 's Gravenhage.

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

Mededeeling van den Redacteur.

Aan leden der Ned. Chem. Ver., die, met het oog op het voorstellen van nieuwe leden, reeds nu de adreslijst van niet-leden (288 namen bevattend) willen raadplegen, zal gaarne een exemplaar van de drukproef worden toegezonden.

• •

Verhandelingen, waarvoor men een spoedige plaatsing wenscht om prioriteits- of andere redenen, kunnen reeds ongeveer een week na het inzenden geplaatst worden, indien de omvang kleiner is dan 8 blz. druks.

GEDRAG VAN HALF-WATT-LAMPEN TEGENOVER GASVULLINGEN VAN STIKSTOF, WAARAAN KLEINE HOEVEELHEDEN METHAAN OF KOOLMONOXYDE TOEGEVOEGD ZIJN

DOOR

L. HAMBURGER.

Bij de keuze eener gasvulling voor half-watt-lampen ¹⁾, zal men zich in hoofdzaak door twee voorwaarden moeten laten leiden :

1. Het gas mag het gloeiende, vaste wolframmetaal niet aantasten.
2. Het warmte-geleidingsvermogen van het gas mag niet abnormaal groot zijn.

Aandeze beide voorwaarden voldoen de door de gloeilampen-industrie toegepaste gassen stikstof en argon.

Door IRVING LANGMUIR ²⁾, den uitvinder der half-watt-lamp, is reeds een kort overzicht gegeven, aangaande het gedrag van verschillende gassen, waaronder ook koolmonoxyde en methaan, tegenover tot gloeiing gebracht wolfram. Nu kunnen de in de industrie gebruikte gassen in het algemeen aan eischen van chemische zuiverheid niet beantwoorden en het bleek, dat vooral bij sommige bereidingsmethoden van stikstof en argon in de techniek zich gevallen konden voordoen, dat CO en CH₄ (en andere koolwaterstoffen) als verontreinigingen optraden. Daardoor ontstond de wenschelijkheid, na te gaan in welke mate deze gassen, indien zij in kleine hoeveelheden naast stikstof voorkwamen, een schadelijke werking uitoefenen. Deze arbeid heeft dus tot doel :

1. Vaststelling van het gehalte, dat de indifferente gasvulling aan methaan of kooloxyde mag hebben, zonder nog de lamp onbruikbaar te maken.
2. Onderzoeking van de verschijnselen, welke het gevolg van de verontreiniging van de gasvulling met CH₄ of CO zijn.

A. Vullingen met stikstof, waaraan kleine hoeveelheden methaan zijn toegevoegd.

Over het evenwicht $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$ zijn, na de onderzoekingen

¹⁾ Vergelijk Chem. Weekbl. 1915, 2.

²⁾ Trans. Amer. Inst. Electr. Engin. 1913, 1905.

van BONE en JERDAN ¹⁾, nauwkeurigere metingen door MAYER en ALTMAYER ²⁾ verricht, wier experimenteete uitkomsten in groote trekken met behulp van het warmtetheorema van NERNST door berekening werden bevestigd (v. WARTENBERG ³⁾). Methaan dan blijkt bij een temperatuur van $\pm 1200^{\circ}\text{C}$. practisch geheel gedissocieerd te zijn (vergelijk ook POLLITZER ⁴⁾). In ons geval, waar het methaan door een overmaat aan stikstof verdund is, moeten wij zelfs een volledige ontleding bij nog lagere temperatuur aannemen, daar de dissociatie onder volumevermeerdering verloopt (Principe bewegelijk evenwicht, VAN 'T HOFF-LE CHATELIER). Wij moeten dus stellig verwachten, dat het bijgemengde methaan, in aanraking komend met de gloeiende wolfram-spiraal der half-watt-lamp, zal dissocieeren, zoodat wij dan tot de vraag komen, welke rol de nu vrijkomende koolstof zal vervullen.

Reeds LANGMUIR (l. c.) heeft erop gewezen, dat W-draad de koolstof opneemt, waarbij de electrische weerstand van het metaal toeneemt. Dit wijst er dus op, dat de vrijkomende koolstof zich niet als zoodanig op den metaaldraad afzet, maar dat zich tusschen de koolstof en het wolfram een reactie afspeelt. Dit nu was ongeveer gelijktijdig langs anderen weg door HILPERT en ORNSTEIN ⁵⁾ vastgesteld, welke zelfs van de reactie tusschen wolfram en methaan gebruik maakten, om op eenvoudige wijze wolframcarbide te bereiden.

Resumeerend kunnen wij dus zeggen, dat bij toevoeging van methaan aan de stikstofvulling eener half-watt-lamp, het methaan door de gloeiende W-spiraal ontleed wordt en de koolstof (althans een deel daarvan) zich met het wolframmetaal verbindt. Wij komen dan allereerst tot de volgende vraagpunten.

- a. Worden alle deelen der W-spiraal op gelijke wijze aangetast?
- b. Welke veranderingen in eigenschappen van het gloeiende materiaal komen tot uiting?
- c. Welk percentage aan methaan in stikstof werkt nog stellig schadelijk?
- d. Beïnvloeden ook de aanwezige stikstof en de bij de ontleding van het methaan vrijkomende waterstof de ontstane koolstof chemisch?

- a. Gaan wij ter beantwoording van vraag a. iets nader op de

¹⁾ Chem. News 73, 151 (1896); Journ. Chem. Soc. 71, 41 (1897).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 2134 (1907).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 370 en 63, 269.

⁴⁾ Die Berechnungen chemischer Affinitäten nach dem Nernst'schen Wärmetheorem, Stuttgart, 1912, 106.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 46, 1669.

constructie der half-watt-lampen in en beschouwen wij meer in het bijzonder het gloeilichaam. Behalve door den stroomtoevoer- en den stroomafvoerdraad wordt de W-spiraal op meerdere plaatsen ondersteund; men gebruikt daartoe wolfram-, haakjes" Q (fig. 1), welke aan hun bovenzijde in glas gesmolten zijn, terwijl het omgebogen onderende het gloeilichaam omvat. Het is begrijpelijk, dat de plaatsen, waar de lichtgevende spiraal deze haakjes raakt, sterk afgekoeld worden, temeer waar de haak ook nog de gelegenheid opent voor den elektrischen stroom, om een tegenover de spiraal korteren weg te

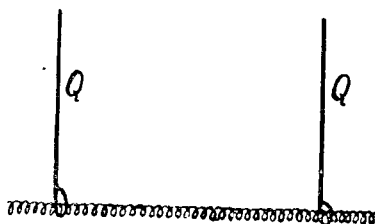


Fig. 1.

kiezen. In ieder geval zal dus een stukje van de spiraal een lagere temperatuur bezitter, hetgeen beteekent, dat een betrekkelijk lang deel van den wolframdraad in nuttig lichteffect bij andere plaatsen van het gloeilichaam achterstaat. Vandaar, dat men vaak de spiraalvormige con-

structie van den wolframdraad door rechte stukjes (op de aanrakingsplaatsen met haakjes en stroomtoevoerdraden) onderbreekt.¹⁾

Onder invloed van haar eigen gewicht en de hooge temperatuur, waaraan de spiraal onderworpen is, wordt de spiraal op den duur uitgerekt, waardoor temperatuur en lichtsterkte zeer beïnvloed worden. Aan dit bezwaar, hetwelk zich vooral bij de grootere eenheden doet gevoelen, kan men tegemoet komen, door de spiralen niet zoo recht mogelijk van haakje tot haakje op te hangen, doch door hen guirlandegewijze te rangschikken. Hierbij kan aan de plaatsen van groote kromming gemakkelijk aanraking voorkomen tusschen aan elkaar grenzende spiraalwindingen, zoodat men er wel de voorkeur aan gegeven heeft ook daar rechte tusschenstukjes aan te brengen.

Schematisch voorgesteld, krijgt men in fig. 2 een voorbeeld van zulk een ophangingswijze van een deel der spiraal te zien. Brengt men het W-lichaam in zuivere stikstof tot gloeiing, dan zullen A, B... de plaatsen van laagste temperatuur aangeven voor de lichtgevende spiraal. Maar ook de temp. van de ondereinden $a, \dots$ zal lager zijn dan die van de plaatsen $a', b' \dots$, waartoe de afkoelende werking van het omringende gas bijdraagt, dat naar boven stijgend het eerst bij a

¹⁾ Deutsche Patentanmeldung A. 24673, Kl. 21, Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

de gloeiende spiraal bereikt en dus dit ondereinde het sterkste afkoelt.

Bevat de gasvulling nu een weinig methaan en heeft, tengevolge van de aanwezigheid daarvan, koolopname door het gloeiende wolfraam plaats, dan zal de invloed der hoge temperatuur op de opgenomen kool zich vooral op de plaatsen a' , b' ... doen gelden. Het blijkt n.l., dat op den duur de koolstof uit den draad wordt weggedestilleerd ¹⁾. Dit moge ook door het volgende geïllustreerd worden: Maakt men wolfraamdraden met een koolstofkern op de door ALEXANDER DE LODYGUINE —

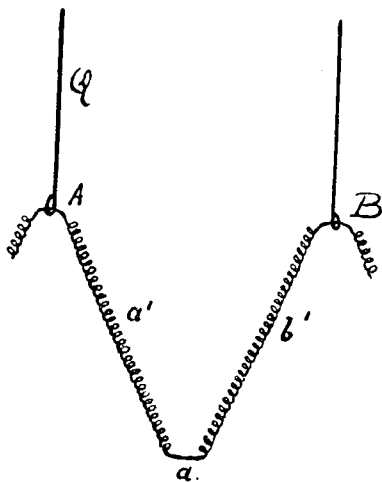


Fig. 2.

— uitvinder der wolframgloeilamp ²⁾ — aangegeven wijze en brengt men deze in vacuüm op $2000-2300^{\circ}\text{C}$.

tot gloeiing, dan wordt de koolstof, welke zich als zwart neerslag op den wand van het vacuümvat afzet, uitgedreven. Bij de op hoge temp. gloeiende spiraal der half-watt lamp zal dus de koolstof uitgedreven worden; zelfs de temperatuur van de plaatsen A, B... en a,.... is daarvoor hoog genoeg, maar daar de verontreiniging van het wolfram het eerst op de plaatsen van hoogste temperatuur zal verwijderd zijn, moet men op de „koudere” plaatsen de grootste carbideconcentratie verwachten; daar immers zal zich een gehalte aan koolstof het langste handhaven.

b. Welke veranderingen in eigenschappen van het gloeiende materiaal komen tot uiting?

Door de koolstofopname neemt de weerstand van het materiaal toe; het wordt tevens bros en ook het smeltpunt wordt tot zekere grens verlaagd ³⁾.

Wij zagen dat op de plaatsen A, B..., a.... een hoog carbide-gehalte aanwezig was; daar moet dus een hoge soortel. weerstand zijn.

¹⁾ Misschien ook tast de N der gasvulling het in het wolfram aanwezige carbide direct aan, maar eenvoudigheidshalve zullen wij dit geval buiten beschouwing laten.

²⁾ U. S. A. patent No. 575002, 1897, aangemeld 1892.

³⁾ Vergelijk ook RUFF en WUNSCH, Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**, 292 (1914)

Onderwerpt men dan ook een dergelijke spiraal ¹⁾ aan een zeker potentiaalverschil — om het verschijnsel gemakkelijk te zien, wordt de spanning zóó gekozen, dat de spiraal juist tot zwakke gloeiing komt — dan zal aanvankelijk een veel sterkere stroom doorgaan dan naderhand, omdat de weerstand van het materiaal eerst bij hoge temperatuur een belangrijke waarde krijgt. De opwarming van het gloeilichaam zal het snelste plaats vinden daar, waar de grootste soortelijke weerstand is. De in normale omstandigheden koudste plaatsen, zullen dus nu juist het eerst tot gloeiing komen. Om begrijpelijke redenen vormen zij ook de plaatsen, waar de spiraal bij schokken breekt of het materiaal bij plotselinge inschakeling der lamp op volle spanning doorsmelt, tengevolge van den daarmede gepaard gaanden grooten stroomstoot ²⁾. Behandelt men zulke spiralen bij hoge temperatuur met chloor, dan wordt het wolfram als chloride vervluchtigd en blijken ook dan de plaatsen A, B.... en a.... het rijkst aan koolstof te zijn ³⁾.

c. Ter beantwoording der vraag, welk percentage aan methaan de lamp nog merkbaar schadelijk beïnvloedt, werd, met behulp van het electrisch geleidingsvermogen, het gedrag van het gloeilichaam tegenover stikstof-methaan-mengsels met verschillend methaangehalte nagegaan.

Wij zijn daarbij uitgegaan van methaan, dat uit natronkalk en watervrij natriumacetaat bereid was. Het gas werd door een permanganaatoplossing, een oplossing van alkalisch pyrogallol en door sterk zwavelzuur geleid, waarna het ter laatste zuivering door een in vloeibare lucht gedompelde buis stroomde (onder verminderden druk, om condensatie van het methaan te vermijden).

Bij de vulling werd eerst het methaan in de te voren geheel geëvacueerde lamp geleid en de druk gemeten. Dan werd stikstof ingeleid en den gassen geruime tijd tot menging gelaten. De waarde van den einddruk van het gas in de lamp werd altijd dezelfde gekozen (54 cM. Hg-druk bij 0° C.), zoodat ook het volume der gasvulling steeds gelijk was (630 ccM. bij 0°/760 mm Hg). Aanvankelijk werden wolfram-spiralen gebruikt met een totaal gewicht van ± 0.25 gram.

1) Bedoeld wordt dus een spiraal, welke eerst eenigen tijd op hooge temp. gegloeid heeft in een omgeving van N met een weinig CH₄ en welke men daarna op kamertemp. heeft laten afkoelen.

2) Over het verloop van de stroomsterkte met den tijd — bij inschakeling — zie men ook: FELDMANN, NOLEN, VAN LIS, „De Ingenieur” 1914, 577 en VAN WESTRIENEN, „De Ingenieur” 1914, 609.

3) Den Heer A. DE GRAAFF, T., ben ik dank verschuldigd voor dit laatste en enkele andere gegevens, welke onder zijn toezicht bepaald zijn.

Reeds voorloopige proeven wezen uit, dat stikstofvullingen, welke 0.5 tot 10 % methaan bevatten, voor de lamp absoluut verderfelijk waren. Trouwens alleen de hoeveelheden waterstof, die bij dissociatie van zulke hoeveelheden methaan vrijkomen, zouden reeds de economie der lamp enorm beïnvloeden ¹⁾.

Maar ook geringere hoeveelheden methaan waren nog beslist schadelijk. Spiralen, welke in stikstof met 0.27 %, ja zelfs met slechts 0.14 % methaan eenigen tijd gegloeid hadden, smolten op de boven besproken plaatsen door, als de lamp, na eenigen tijd niet gebrand te hebben, plotseling op de volle bedrijfsspanning werd ingeschakeld. Hoewel dit laatste niet meer het geval was bij vullingen met 0.09 % CH₄, zoo had toch de mechanische sterkte van de spiraal ook hier zeer geleden en was de lamp daardoor voor gebruik minder geschikt.

Beschouwen wij nu eens de koolstofopname door het wolfram van uit een ander gezichtspunt. RUFF en WUNSCH (l. c.) hebben het bestaan van een triwolframcarbide waarschijnlijk gemaakt. Gaat men nu uit van een wolfram-spiraal, welke 250 mgr. weegt en laat men deze gloeien in een gasmengsel (vol. 630 ccm. bij 0°/760 mm.), welke 0.1 vol. procent methaan bevat, dan willen wij een oogenblik onderstellen, dat al het in 't gas aanwezige methaan (630 ccm. bij 0°/760 mm. corresponderend met 0.34 mgr. C.) daarbij ontleed wordt en dat de daarbij vrijkomende koolstof geheel door het gloeilichaam wordt opgenomen en wel in den vorm van W₃C. Dan kan men berekenen, dat de spiraal daardoor naast 234 mgr. W zou bevatten 16 mgr. triwolframcarbide! Deze berekening leert ons, dat wij inderdaad van dergelijke geringe hoeveelheden methaan zulk een merkbaren invloed moeten verwachten, als ook bij de bepaling van de verandering in den elektrischen weerstand door ons is gevonden. En voorts zien wij er uit, dat de schadelijke invloed van het methaan bij toenemende dunte van den wolframdraad sterk moet toenemen. Waar men in de toekomst lampen met gasvulling kan verwachten met een gloeilichaam, waarvan het totaalgewicht 5 à 6 mgr. bedraagt, terwijl de in de beschuttende glasballon aanwezige hoeveelheid gas lang niet in die mate is afgenomen, daar zal men dan zeker gassen vrij van zelfs sporen koolwaterstoffen moeten verlangen.

Ofschoon de half-watt-lamp wel wat gecompliceerd is, om met behulp van weerstandsmetingen het verloop van de ontleding van het methaan meer quantitatief na te gaan, zoo was het aan de andere zijde gewenscht een beeld te krijgen van het gedrag der technische

¹⁾ Vergelijk bijv. LANGMUIR. Zeitschr. f. Elektrochem. 1914, Heft van 1 Aug.

lamp tegenover stikstofvullingen, welke bepaalde percentages aan methaan bevatten. Daartoe zijn verschillende lampen, nadat de daarin aanwezige W-spiralen zoo lang in vacuüm gegloeid waren tot hun weerstand (gemeten bij 20° C.) constant geworden was, met N-CH₄-mengsels van bekende samenstelling gevuld, om hen daarna op hun

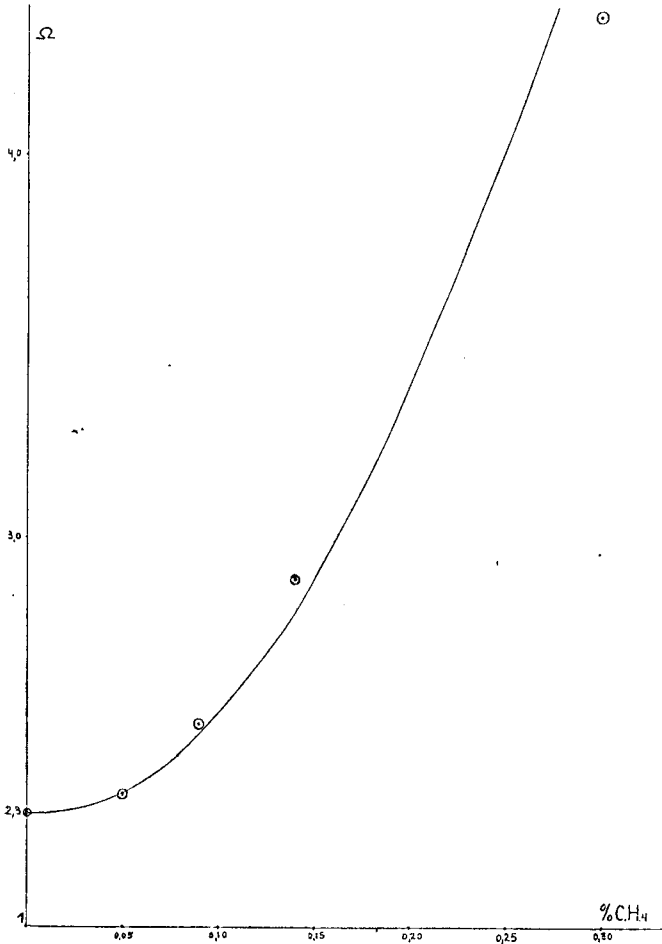


Fig. 3.

gewone bedrijfsspanning te laten branden. Na verschillende tijdstippen werd dan de weerstand gemeten (zie tabel p. 69). Bij deze proeven bedroeg het gewicht der tot gloeiing gebrachte spiralen ± 0.34 gram. Ter contrôle werd een vergelijkingsmeting uitgevoerd met een lamp, waarvan de gasvulling alleen uit stikstof bestond. Daar de weerstand

niet toenam, bleek dus inderdaad de gebruikte stikstof vrij van koolwaterstoffen te zijn.

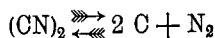
% CH ₄	Weerstand na :					
	0 minuten	10 minuten	20 minuten	40 minuten	100 minuten	160 minuten
0.27	2.36 Ω	—	2.76 Ω	4.12 Ω	4.31 Ω	—
0.18	2.45	—	2.79	—	—	—
0.14	2.18	2.3 Ω	2.39	—	—	—
0.09	2.41	—	2.57	2.64	2.56	2.44 Ω
0.05	2.24	—	2.30	2.26	2.25	—

Men ziet uit deze tabel duidelijk, dat de weerstand slechts tot een zekere grens, een maximum, toeneemt, waarbij men dus verwachten moet, dat uit den draad evenveel koolstof verwijderd wordt, als door ontleding wordt opgenomen. Op den duur verdwijnt de koolstof uit den draad.

Uit de verandering van den weerstand met den tijd kan men wel ongeveer nagaan, welke maximale weerstand bij elk percentage aan methaan bereikt wordt. Brengt men dan nog een correctie aan, zoodat men de uitkomsten met elkaar vergelijken kan, uitgaande van eenzelfde aanvangsweerstand (2.3 Ω), zoo krijgt men de benaderingsfiguur 3.

Ten slotte mag er wel op gewezen worden, hoe men door het spiraalgewicht klein (bijv. 5 mgr.) te nemen, langs dezen weg op buitengewoon gevoelige wijze koolwaterstoffen kan aantoonen. Het is wel waarschijnlijk, dat men, als men de arbeidsvoorwaarden vastlegt, hiervan ook een zeer gevoelige quantitatieve bepalingswijze zou kunnen maken.

d. Bij de ontleding van het methaan is nog een reactie met de aanwezige stikstof theoretisch te verwachten. Past men de benaderingsvergelijking van NERNST toe voor de reactie :



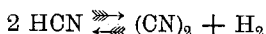
zoo vindt men :

$$\log \frac{p(\text{CN})_2}{p\text{N}_2} = \frac{-15530}{T} + 0.00044T + 0.8,$$

waaruit men berekenen kan, dat bij 3000° C., merkbare hoeveelheden cyaan gevormd kunnen worden ¹⁾.

¹⁾ Ik wensch er den nadruk op te leggen, dat er groote onzekerheid bestaat omtrent de waarde der factor 0.00044 en die der chemische con-

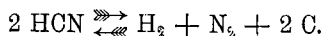
Bij de dissociatie van het methaan is echter ook waterstof vrijgekomen en dat het cyaan zich daarmee tot blauwzuur zal verbinden, volgens de reactie



kan gemakkelijk ingezien worden uit de benaderingsvergelijking:

$$\log K = \log \frac{p\text{H}_2 \cdot p(\text{CN})_2}{p(\text{HCN})^2} = - \frac{10740}{4.571 T} - 2.24.$$

Maar ook met een vorming van HCN uit de elementen moet men rekening houden (v. WARTENBERG, l. c.):



$$\log \frac{p\text{HCN}^2}{p\text{H}_2 \cdot p\text{N}_2} = - \frac{13060}{T} + 4.0 = \log \frac{4(1-x)^2}{x^2}.$$

T	x % ber.	x % gev. (v. WARTENBERG)
1908	1.9	1.95
2025	3.0	3.1
2148	4.5	4.7
3000	23	—
4000	55	—

Inderdaad was, indien men de W-spiraal in een gasvulling van N met een weinig methaan liet gloeien, bij het openen der glasballon duidelijk de reuk van blauwzuur waarneembaar, welke waarneming door de reactie met guajac-koper ¹⁾ bevestigd werd. En zoo is onder deze omstandigheden ook bij de half-watt-lamp een analogon gevonden van deze bij de booglamp welbekend geworden reactie.

stanten der beneden te behandelen reacties: $2 \text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}_2 + (\text{CN})_2 \dots 1)$ en $2 \text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{N}_2 + 2 \text{C} \dots 2)$ Ook is POLLITZER (l. c.) bij de berekening der chemische constante voor reactie 1) anders te werk gegaan, dan bij die voor reactie 2), waardoor de aansluiting tusschen theorie en experiment wel wat geforceerd is. Voorts dienen de aangewende formules eigenlijk alleen voor volkomen reine bodemstoffen, hetgeen in werkelijkheid vrijwel nooit het geval is, terwijl hier, waar de koolstof met wolfram reageert, bijzondere invloeden zich doen gelden. De bedoeling der formules is dan ook alleen, om een indruk te geven van de richting waar evenwicht te verwachten is. Vergelijk verder v. WARTENBERG, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 299 (1907) en POLLITZER (l. c.) p. 112, 113 en 95.

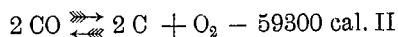
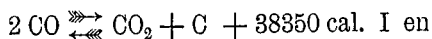
¹⁾ KUNZ—KROUSE, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 652 (1901).

*B. Vullingen met stikstof, waaraan kleine hoeveelheden
koolmonoxyde zijn toegevoegd.*

Het gedrag van kooloxyde naast overmaat stikstof bevestigt op typische wijze het theoretisch inzicht, waartoe men betreffende de ontleding van CO is gekomen.

Evenals met methaan hebben HILPERT en ORNSTEIN (l. c.) ook met koolmonoxyde langs eenvoudigen weg (CO leiden over op $\pm 850^{\circ}$ C. verhit W) wolfraam-carbide bereid. Niettemin reageert het CO vrijwel niet met de gloeiende spiraal der half-watt-lamp.

Ter verklaring zij iets nader op de ontledingsmogelijkheden van koolmonoxyde ingegaan. Van CO is ontleding op tweeërlei wijze denkbaar:



Voor de eerste reactie kan men afleiden (zie bijv. POLLITZER l. c. p. 129):

$$\log \frac{p_{\text{CO}^2}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{-8200}{T} + 1.75 \log T - 0.0006 T + 3.8 \dots 1 a)$$

De hieruit afgeleide waarden, stemmen met die, welke door BOUDOUARD¹⁾ en WHEELER²⁾ bepaald zijn, voldoende overeen. Zoo heeft BOUDOUARD experimenteel vastgesteld:

t	conc. CO ₂	conc. CO
550°	0.893	0.107
650°	0.61	0.39
800°	0.07	0.93
925°	0.04	0.96

waaruit men gemakkelijk inziet, dat bij hoge temperatuur geen ontleding van CO in CO₂ en C plaats heeft. Terwijl dus zoowel CO als CH₄ bij $\pm 1000^{\circ}$ C. en lager carbureerend werken op wolfraam, houdt die mogelijkheid voor CO bij hoge temperatuur op. Dit is ook duidelijk te zien, indien men de benaderingsvergelijking van NERNST voor de reactie $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{ H}_2$:

$$\log \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} = \frac{+4480}{T} - 1.75 \log T - 5.5 \cdot 10^{-4} T - 0.4$$

vergelijkt met die voor de omzetting $2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ (vergel. 1 a)³⁾.

¹⁾ Compt. rend. 128, 842.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 2178 (1910).

³⁾ Daarbij komt nog, dat de verdunning met stikstof, welke bij methaan de dissociatie bevordert, juist de ontleding van CO tegengaat.

Het behoeft dus niet te verwonderen, dat, althans volgens reactie I, het gloeilichaam in de half-watt-lamp (waarvan men de temp. gewoonlijk op 2600–2700° C. aanneemt) het CO niet ontleedt.

Wenden wij ons nu tot reactie II, dan is gemakkelijk in te zien, dat de stabiliteit van het CO met de temperatuur toeneemt:

$$\log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} = \frac{-60100}{4.571 T} - 1.75 \log T + \frac{0.0029}{4.571} T - 4.2 \dots 2 a)$$

en waar ook BERTHELOT¹⁾ experimenteel heeft gevonden, dat reactie II zelfs bij temperaturen van 3000 tot 4000° nog niet merkbaar naar rechts verloopt, daar kunnen wij van de mogelijkheid van een koolstofafscheiding volgens reactie II afzien.

Bij onze proeven werd het CO uit geconc. zwavelzuur en mierenzuur bereid, daarna door kali, door een alkalische oplossing van pyrogallol en door zwavelzuur gereinigd, om daarna door een in vloeibare lucht gedompelde buis naar de te vullen lamp geleid te worden.

Merkwaardigerwijze bleek CO bij percentages boven 2% den wolframdraad bros te kunnen maken. Men kan zich denken, dat dit een gevolg is van reacties, welke bij het in en uitschakelen van den elektrischen stroom kunnen verlopen. Beschouwt men de spiraal, welke door middel van elektrische energie op een temp. van $\pm 2700^\circ$ C. gebracht is; bij uitschakelen van den stroom zal dan het gloeiende wolfram afkoelen; maar waar juist de W-draad tot een spiraal gewikkeld is om de warmteafgave aan het omgevende gas tegen te gaan, daar mogen wij aannemen, dat de spiraal gedurende een merkbaren tijd de temperatuur zal hebben van het gebied, waarin de carbureering van W door ontleding van CO volgens vergel. I niet alleen mogelijk is, maar ook met merkbare snelheid tot stand kan komen. Hoewel dus CO bij hooge temperatuur zich haast als stikstof gedraagt, zoo is ook de aanwezigheid van koolmonoxyde in het vullingsgas toch ongewenscht.

De verschijnselen worden gecompliceerder, indien ook nog H₂ of H₂O als verontreinigingen aanwezig zijn. Daar echter het door ons gebruikte CO minder dan 0.03% waterstof bevatte en met een groote overmaat aan stikstof vermengd was, gelooven wij niet, dat nevenreacties nog invloed bij deze proeven konden hebben.

Bij grootere hoeveelheden CO kon een geringe vermeerdering in weerstand gemeten worden. Het bros worden kan dus het gevolg van sporen opgenomen koolstof zijn; in elk geval zal het voortdurend

1) Compt. rend. 112, 594.

opnemen en verwijderen van kleine hoeveelheden koolstof niet bevorderlijk voor de sterkte van den wolframdraad zijn.

Het is mij een voorrecht ook op deze plaats mijn dank aan den Heer J. C. LOKKER, T., uit te spreken voor de opwekking en steun, welke ik hier, als steeds, van hem mocht ondervinden.

Eindhoven, Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Dec. 1914.

DE BEPALING DER ORGANISCHE STOF IN DRINKWATER

DOOR

J. D. FILIPPO EN H. J. BACKER.

Wordt de organische stof in water bepaald, door gedurende een voorgeschreven tijd met een overmaat eener alkalische of zure permanganaatoplossing te koken, dan kan het terugtitreeren van het onverbruikte oxydatiemiddel, o. a. met behulp der volgende twee methoden geschieden.

a. de oxaalzuurmethode¹⁾, waarbij de warme vloeistof, indien de oxydatie in alkalische oplossing heeft plaats gehad, wordt aangezuurd, vervolgens vermengd met een overmaat oxaalzuur, en ten slotte het onverbruikte oxaalzuur met permanganaat wordt getitreerd;

b. de jodometrische methode, beschreven in den Codex Alim. No. 3, 1^e druk blz. 100, waarbij aan de geoxydeerde vloeistof na afkoeling joodkalium wordt toegevoegd, en daarna verdund zwavelzuur, indien, zooals in genoemden Codex is aangegeven, in alkalische oplossing is geoxydeerd; het gevormde jodium wordt met thiosulfaat getitreerd.

Elk dezer methoden geeft constante cijfers. Maar de twee methoden, toegepast op hetzelfde water, na „alkalische oxydatie”, geven verschillende uitkomsten. Jodometrisch wordt voor het permanganaatgetal — aantal milligrammen KMnO_4 benodigd voor een liter water — een veel kleinere waarde gevonden dan volgens de oxaalzuurmethode.

¹⁾ Zie b.v. TIEMANN-GÄRTNER's Handbuch d. Unters. u. Beurt. d. Wässer 1895, 257.

Voorbeelden. Permanganaatgetallen van enkele watermonsters bij „alkalische oxydatie”.

	I	II	III
a. Oxaalzuurmethode	5.7	13.0	71.0
b. Jodometrische methode	3.2	7.6	39.3

Doel van het hier volgende onderzoek was, de oorzaak van dit belangrijke verschil op te sporen. Daar het alleen optreedt, wanneer de oxydatie in alkalische oplossing wordt uitgevoerd, werd de oorzaak aanvankelijk gezocht in den bruinsteen, die zich tijdens de oxydatie afscheidt. Deze wordt echter zoowel door de warme oxaalzuuroplossing als door de koude joodwaterstofoplossing gereduceerd, zoodat in beide gevallen de beschikbare zuurstof van het permanganaat — 2.5 atomen per molecuul KMnO_4 — geheel wordt verbruikt, evenals bij de oxydatie in zure vloeistof.

Na verschillende proefnemingen werd een verklaring gevonden, welke, blijkens het hier mee te deelen onderzoek, geheel met de waargenomen feiten overeenstemt.

Terwijl de oxydatie der organische stof in zure oplossing koolzuur als eindproduct geeft, ontstaat bij de oxydatie in alkalische vloeistof oxaalzuur.

Wordt de overmaat van het oxydatiemiddel bepaald volgens de oxaalzuurmethode, dan heeft het aanzuren der warme, permanganaat bevattende vloeistof dadelijk oxydatie van het gevormde oxaalzuur tengevolge.

Bij de jodometrische methode daarentegen wordt eerst aangezuurd, nadat bij de afgekoelde vloeistof joodkalium is gevoegd. Onder deze omstandigheden, in de koude en bovendien nog bij aanwezigheid van joodwaterstof, wordt het gevormde oxaalzuur niet door het overmangaanzuur geoxydeerd.

Tot bevestiging van bovengenoemde onderstelling diende de volgende proef.

Drie gelijke hoeveelheden van eenzelfde watermonster werden op de gebruikelijke wijze met een alkalische permanganaatoplossing geoxydeerd. In het eerste geval werd het overgebleven permanganaat getitreerd volgens de oxaalzuurmethode, in het tweede volgens de jodometrische methode, en in de derde hoeveelheid werd het gevormde oxaalzuur bepaald. Hiertoe werd, na toevoeging van ferrosulfaat ter reductie van het onverbruikte permanganaat, gefiltreerd; het verkregen

kleurlooze filtraat werd aangezuurd en bij 50–60° met permanganaat getitreerd.

Permanganaatgetal volgens de oxaalzuurmethode	11.89
„ „ „ jodometrische methode	7.41
Verskil	4.48
Permanganaatgetal van het gevormde oxaalzuur	4.32

Het verschil tusschen de permanganaatgetallen, verkregen volgens de beide methoden, komt dus overeen met de hoeveelheid permanganaat, welke noodig is voor de oxydatie van het gevormde oxaalzuur.

Uit deze proef volgt, dat de jodometrische methode zoodanig is te wijzigen, dat ze dezelfde resultaten geeft als de oxaalzuurmethode. Hiertoe is het slechts noodig, de warme alkalische vloeistof, waarin de oxydatie heeft plaats gehad, aan te zuren, en aldus aan het overmangaanzuur de gelegenheid te geven tot oxydatie van het oxaalzuur.

Eerst daarna wordt afgekoeld, joodkalium toegevoegd, en het afgescheiden jodium getitreerd.

De aldus verkregen uitkomsten zijn, binnen de grenzen der bij deze bepaling vereischte en bereikbare nauwkeurigheid, gelijk aan die, welke de oxaalzuurmethode levert.

Titraties.

Voor het onderzoek dienden twee monsters leidingwater en een monster grachtwater.

De permanganaatoplossing werd, zonder voorafgaande verhitting met gedestilleerd water, gesteld op de oxaalzuuroplossing en op de thiosulfaatoplossing; de twee aldus verkregen titers stemden overeen.

Voor de oxydatie in zure vloeistof werden op 100 cm³. water en 10 cm³. permanganaat, toegevoegd 5 cm³. 8 N zwavelzuur ¹⁾, voor de „alkalische oxydatie” 0.5 cm³. natriumhydroxydeoplossing van 33 %. Het aanzuren der alkalische vloeistof, na afloop der oxydatie, geschiedde met 5 cm³. 8 N zwavelzuur ²⁾.

Bij de gewijzigde jodometrische methode werd de aangezuurde vloeistof 2 minuten aan zichzelf overgelaten, voor ze werd afgekoeld.

Voor de jodometrische titraties werd telkens 0.1 gram joodkalium gebruikt.

Alle bepalingen werden „in duplo” verricht.

¹⁾ De Codex Alim. No. 3, 2^e druk, blz. 101, schrijft voor 5 cm³. 4 N zwavelzuur. Daar deze hoeveelheid niet steeds voldoende is om de afscheiding van bruinsteen te voorkomen, neme men tweemaal zooveel.

²⁾ Bij de beschrijving der „alkalische oxaalzuurmethode” is in den Codex Alim. No. 3, 2^e druk, blz. 102, blijkbaar vergeten mede te deelen, dat vóór de titratie, de warme alkalische vloeistof moet worden zuur gemaakt.

Om de beoordeeling van de bereikbare nauwkeurigheid te vergemakkelijken, is bij elke titratie vermeld het verbruikte aantal cm³. permanganaatoplossing, waaruit het permanganaatgetal is berekend.

	Verbruikt aantal cm ³ . 0.00977 N permanganaat- oplossing.			Permanganaat- getallen.		
	I Leiding- water	II Leiding- water	III Gracht- water (ver- dund 1:5)	I Leiding- water	II Leiding- water	III Gracht- water (onver- dund)
Alkalische oxydatie.						
a. Oxaalzuurmethode	1.85	4.2	4.6	5.71	12.96	71.0
b. Jodometrische methode (Codex)	1.05	2.45	2.55	3.24	7.56	39.3
c. Jodometrische methode (gewijzigd)	1.95	4.4	4.7	6.02	13.58	72.5
Zure oxydatie.						
a. Oxaalzuurmethode	1.75	4.0	4.4	5.40	12.35	67.9
b. Jodometrische methode	1.8	4.05	4.5	5.56	12.50	69.5

Uit deze waarnemingen blijkt, dat bij de oxydatie in alkalische vloeistof de jodometrische methode, gewijzigd zooals boven is aan-gegeven, ongeveer dezelfde getallen levert als de oxaalzuurmethode. Bij de „zure oxydatie”, waar natuurlijk geen oxaalzuur als eindproduct optreden kan, geven de oxaalzuur- en de jodometrische methoden ook omstreeks dezelfde waarden. Gelijk bekend, verschillen de getallen verkregen bij de alkalische en bij de zure oxydatie slechts weinig ¹⁾.

Daar we de vorming van oxaalzuur uit organische stoffen door oxydatie met een alkalische permanganaatoplossing niet in de literatuur vermeld vonden ²⁾, werd deze reactie onderzocht bij eenigè organische verbindingen.

Hiervoor werden gekozen glucose, anylum en cellulose (filtreerpapier), omdat de humusstoffen waarschijnlijk verwant zijn aan de koolhydraten.

De genoemde verbindingen werden met een 0.1 N permanganaatoplossing, die 1% natriumhydroxyde bevatte, 10 minuten gekookt. De proeven werden uitgevoerd, zoowel met een overmaat der orga-

¹⁾ TIEMANN—GÄRTNER's Handbuch 1895, 273.

²⁾ Behalve een oude opgave van LAUBENHEIMER over het ontstaan van oxaalzuur en koolzuur uit melksuiker met permanganaat. Lieb. Ann. 164, 283 (1872).

nische verbinding, als ook met een overmaat permanganaat. In het laatste geval werd het ongebruikte oxydatiemiddel met gepraecipiteerd en uitgewasschen ferrohydroxyde gereduceerd. Steeds kon in het kleurlooze filtraat oxaalzuur worden aangetoond. Na toevoeging van azijnzuur (koolzuurontwikkeling) en chloorcalcium sloeg calciumoxalaat neer, hetgeen microchemisch werd geïdentificeerd. Op een filter gebracht, uitgewasschen en met verdund zwavelzuur ontleed, reduceerde het bij 50–60° permanganaat.

Thans rest ons nog het bewijs, dat zich ook uit de organische stof die in water is opgelost, oxaalzuur vormt. Daar de hoeveelheid, die bij de bepaling van het permanganaatgetal ontstaat, uiterst gering is, werd de proef op grootere schaal genomen.

1500 cm.³ gefiltreerd grachtwater werden een uur gekookt met 250 cm.³ 0.1 N permanganaatoplossing en 10 cm.³ natronloog van 33%. Na reductie der overmaat permanganaat met ferrohydroxyde werd gefiltreerd en het kleurlooze filtraat tot 100 cm.³ verdampt. Zuur gemaakt met azijnzuur, gaf de oplossing met chloorcalcium een praecipitaat van calciumoxalaat, hetgeen microscopisch werd herkend en, na filtratie en ontleding met zwavelzuur, 340 mG. kaliumpermanganaat reduceerde.

Dat de verhouding der permanganaatgetallen, verkregen volgens de beide in den aanvang genoemde methoden, niet dezelfde is voor watermonsters van verschillende herkomst, moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan de verschillende samenstelling der organische onzuiverheden. Bij gelijksoortige watermonsters, b.v. duinwater, schommelt de verhouding slechts weinig.

Indien de organische stof bestaat uit oplosbare humusstoffen, waarvan de procentische samenstelling, bij verwaarloozing van een eventueel klein stikstofgehalte, ongeveer met die der koolhydraten ($C_nH_{2n}O_n$) overeenkomt ¹⁾, dan moeten de hoeveelheden permanganaat, die noodig zijn voor de oxydatie tot oxaalzuur en tot koolzuur, zich verhouden als 3 tot 4. In de bovenvermelde gevallen is de verhouding kleiner. Er zijn echter nog verschillende omstandigheden, zooals het ontwijken van een weinig zuurstof ²⁾ en het ontstaan van een geringe hoeveelheid koolzuur als bijproduct tijdens de alkalische oxydatie, die verhinderen uit de genoemde verhoudingen, zonder meer, conclusies te trekken omtrent de procentische samenstelling der organische onzuiverheden van het water.

¹⁾ ASCHAN, Journ. f. prakt. Chem. [2] 77, 172 (1908).

²⁾ WINKLER, Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 419 (1902).

Resultaten.

1. Bij de oxydatie van koolhydraten, en eveneens bij de oxydatie van de in water opgeloste organische stof met een alkalische permanganaatoplossing, ontstaat oxaalzuur.

2. Bij de bepaling van het permanganaatgetal van water in alkalische vloeistof, wordt bij toepassing der „oxaalzurmethode” het gevormde oxaalzuur bij het aanzuren der warme vloeistof geoxydeerd, terwijl bij gebruik van de „jodometrische methode” (Codex Alim. No. 3, 1^o druk) het oxaalzuur blijft bestaan. De laatste methode geeft dientengevolge een kleinere uitkomst.

3. Door het aanbrengen eener kleine wijziging in de jodometrische methode — n.l. aanzuren der *warme* vloeistof na afloop der „alkalische oxydatie” — wordt practisch dezelfde uitkomst verkregen als bij de oxaalzurmethode.

's-Gravenhage, Gemeente-Laboratorium, 13 Januari 1915.

Boekaankondigingen.

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie.

In elementarer Darstellung; für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen und Mineralogen von F. W. KÜSTER und A. THIEL. I Band. Stoechiometrie und chemische Mechanik. Heidelberg, CARL WINTER'S Universitätsbuchhandlung, 1913, 747 p.p.

Behalve als theoretische inleiding tot de nieuwe uitgaaf van GMELIN-KRAUT'S „Handbuch der anorganischen Chemie” is bovengenoemd leerboek — zooals uit den titel blijkt en in de voorrede nader wordt uiteengezet — hoofdzakelijk bestemd voor hen, die algemeene chemie willen studeeren, doch die niet zooveel aan wiskunde en natuurkunde hebben gedaan, om het werk van NERNST bijvoorbeeld met vrucht te gebruiken. Het lijkt wel, dat dezulken in Duitschland meer voorkomen, dan hier te lande. Doch ook hier wordt meermalen naar een dergelijk boek gevraagd.

In hoeverre nu de Schr. hun doel bereikt hebben, is niet zoo gemakkelijk te zeggen. Zij willen zich zooveel mogelijk beperken tot de lagere wiskunde. In dit eerste deel komen inderdaad slechts sporadisch differentiaalquotiënten voor; doch in het tweede deel, dat ook de thermodynamica bevat, zal volgens de voorrede wel getracht worden deze begrijpelijker te maken, maar niet zonder analyse. Het komt mij evenwel voor, dat niet zoozeer de wiskunde schuld is aan de moeilijkheden, die men ondervindt bij het studeeren van de algemeene chemie, als wel de snelle groei dezer betrekkelijk jeugdige wetenschap, waardoor de methode van onderricht nog niet voldoende vaststaat. Zulks blijkt weder uit de indeeling van *dit*

leerboek, die anders is dan van de meeste andere, en o. a. het bezwaar heeft, dat de thermodynamica en hare toepassingen naar het (nog te verschijnen) tweede deel worden verschoven, zoodat het evenwicht bij omkeerbare reacties wordt behandeld, terwijl de invloed van de temperatuur op het evenwicht slechts terloops ter sprake komt.

Afgescheiden daarvan, is echter van het boek veel goeds te zeggen. Het is duidelijk, bevat rijkelijk litteratuur-opgaven en ook beschrijvingen van de belangrijkste methoden van onderzoek. Van de door KÜSTER geschreven hoofdstukken mogen in het bijzonder vermeld worden die over kolloïden, over katalyse, over de scheiding door gefractioneerde destillatie; verder een eenvoudig betoog tot verduidelijking van den phasenregel, en verschillende onderwerpen, die men in uitgebreidere leerboeken wel eens mist, als invloed der verdeling op de physische eigenschappen eener stof, opalescentie-verschijnselen, invloed van den wand van het vat op de reactiesnelheid en dergelijke. THIEL behandelt in hoofdzaak voorbeelden van chemisch evenwicht, die hij uitvoerig toelicht en rangschikt volgens den phasenregel. Misschien ware het evenwel beter geweest die *voorbeelden* meer op den voorgrond te stellen, en niet, zooals thans, terwille der algemeenheid, een aantal afdelingen en onderafdelingen op te sommen (van welke opsomming hij zelf trouwens erkent, dat zij „etwas ermüdend wirkt”), terwijl ook de formules met A , B , m , n en q voor soort en aantal der atomen niet gemakkelijk te overzien zijn.

Alles samengenomen, lijkt het mij nogtans een zeer bruikbaar leerboek, wanneer tenminste het tweede deel aan het eerste beantwoordt en vooral een goed register bevat.

W. S.

Gewerbliche Einzelvorträge, gehalten in der Aula der Handelshochschule Berlin. Herausgegeben von den Aeltesten der Kaufmannschaft von Berlin. Siebente Reihe. Berlin, Druck und Verlag von GEORG REIMER, 1914, 160 pp., M. 2.—.

Deze 7^e bundel technische opstellen bevat de volgende zes voordrachten:

1. MAX RICHTER, Reiseeindrücke in Amerika.
2. NORBERT LEVY, Der Altmittelmarkt und seine volkswirtschaftliche Bedeutung.
3. DR. HANS ROSENTHAL, Die heutige Beleuchtungsindustrie.
4. DR. ED. MARCKWALD, Der Kautschuk, seine Gewinnung, wirtschaftliche Bedeutung und Verarbeitung.
5. DR. JUR. MARTIN COHN, Wie entsteht eine Zeitung?
6. HUGO HANFF, Die Entwicklung der Berliner Herrenwäscheindustrie.

De eerste voordracht bevat een weinig belangwekkend relaas van een vierweekse reis door de Vereenigde Staten bij gelegenheid van het internationale kongres van kamers van koophandel, te Boston gehouden.

De tweede is van aktueel belang, daar er hoofdzakelijk over het koper sprake is. De genoemde cijfers omtrent verbruik en terugwinning van koper uit allerlei afval zijn vooral in deze oorlogstijden van beteekenis. Zoo lezen we, dat het verbruik aan koper in Duitschland in 1912 ± 290.000 ton be-

droeg en een eind verder, dat de eigenlijke koperbergwerken 40.000 ton produceeren en de raffineerinrichtingen uit den meest uiteenloopenden afval nog $\pm$ 50.000 ton koper kunnen maken. Totaal kan dus per jaar circa 100.000 ton koper in Duitschland geproduceerd worden. Hieruit blijkt toch in elk geval, dat er bij blokkade der invoerhavens nog $\pm$ 190.000 ton per jaar tekort zouden zijn. Interessant zijn de inlichtingen omtrent het verband tusschen de prijswisselingen van het nieuwe koper uit de ertsen en het uit afval teruggewonnen metaal, en tusschen de Amerikaansche en de Europeesche metaal-afval-markt.

In het derde opstel interesseeren de statistische opgaven omtrent de hoeveelheden Hefuerkaarsenuren licht, die in Duitschland per jaar door gas en door electriciteit geleverd worden, benevens de aantallen lampen en andere artikelen, daarbij noodig. Een ruwe berekening doet zien, dat jaarlijks in Duitschland voor de verlichting te samen ongeveer 722 miljoen Mark uitgegeven wordt. Van belang is de vergelijking, die gemaakt wordt tusschen de economische en technische voor- en nadeelen van gas- en van elektrische verlichting.

De vierde voordracht beoogt in hoofdzaak, een overzicht te geven van caoutchoucproductie in de Deutsche koloniën en het Deutsche kapitaal op te wekken tot meerdere belangstelling in de eigen overzeesche bezittingen. Een volzin wil ik even aanhalen, als zijnde voor ons wel bekend, maar misschien al te zeer verwaarloosd: „So waren von 207 Millionen Mark, die „in dem Jahre 1910 in den Plantagen Niederländisch-Indiens angelegt waren, „143 Millionen englisches und nur 1.3 Millionen Mark deutsches Kapital.” Nederlandsch kapitaal dus hoogstens 37.5 miljoen gulden, tegenover bijna 86 miljoen gulden Engelsch kapitaal!

Zien de Nederlandsche kapitalisten daar de beteekenis wel van in?

Het lezenswaardige vijfde opstel valt buiten het gebied van dit weekblad, evenzoo het zesde.

A. S. R.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij Kon. besl. van 18 Januari is, met ingang van 1 Februari, benoemd tot scheikundige aan het laboratorium van het departement van financiën te Amsterdam, Dr. H. J. BACKER, thans privaats docent in de organische chemie aan de rijksuniversiteit te Leiden; en is bepaald, dat Dr. C. L. JUNGIUS, thans tweede scheikundige aan het laboratorium van het departement van financiën te Amsterdam, met ingang van 1 Februari den titel van scheikundige aan gemeld laboratorium zal voeren.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het ingenieurs-examen voor scheikundig ingenieur, de Heeren A. BRZESOWSKY, L. R. v. DILLEN, F. W. LUTTER, S. A. OBREEN, A. P. G. MIJNLIEFF (met lof) en Mej. H. v. GELDEREN. Voor het candidaats-examen voor scheikundig ingenieur zijn geslaagd de Dames P. J. BILHEIMER, A. J. H. KAM, J. C. KOOPMAN en de Heeren A. BLOEMBERGEN, G. A. M. HEIM en C. W. SCHONEBOOM.

Te Amsterdam zijn tot apotheker bevorderd Mej. M. BANNIG, geboren te Goes, en de Heeren J. A. N. BALLENTIJN, geboren te Weesp; J. SCHUIJER, geboren te 's Gravenhage en C. W. F. VEEN, geboren te Haarlem.

De Directeur-Generaal van den Landbouw brengt ter kennis van belanghebbenden, dat bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations te vervullen is de betrekking van assistent met standplaats te Maastricht op eene aanvangsjaarwedde van f 1400.—. Slechts zij, die met gunstigen uitslag de studie voor doctor in de scheikunde, die voor doctor in de artsenijsbereidkunde, die voor apotheker, scheikundig ingenieur of landbouwkundige hebben volbracht, kunnen voor deze betrekking in aanmerking komen.

Sollicitanten gelieven zich vóór 10 Februari a.s. bij gezegeld, tot voornoemden Directeur-Generaal gericht adres, onder overlegging hunner stukken en opgave van hunnen leeftijd, te wenden tot den Directeur van het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht, bij wien nadere inlichtingen zijn te bekomen.

Afl. 9—12 van jaarg. 5 der „Aanteekeningen” van de N.V. v. h. J. C. Th. Marius, Utrecht, bevatten o. a. mededeelingen over een nieuwen nauwkeurigen differentiaalmanometer en precisiecontrôlemanometer volgens VERBEEK, een vacuümdestilleertoestel voor het zuiveren van kwik, nieuwe toestellen van kwartglas, glaswerk met metaalvertrek, toestellen voor het bepalen van het electrischgeleidingsvermogen van oplossingen volgens J. D. VAN DER PLAATS en volgens PLEISSNER, enz.

Rentelooze voorschotten aan door den oorlog getroffen Belgische apothekers. De Commissie uit de Amsterdamsche apothekers, die het initiatief heeft genomen tot het bijeenbrengen van een kapitaal, waaruit bedoelde voorschotten kunnen worden verstrekt, heeft thans ongeveer 25000 francs bijeen; 192 Nederl. apothekers verbonden zich voor 245 aandelen van f 50.—.

Op initiatief van den Voorzitter der Commissie voor Handel en Nijverheid te Dordrecht en van Dr. VAN RAALTE aldaar, is opgericht de „Dordtsche Industrieclub”, ten doel hebbende de vestiging van nieuwe industrieën. In de eerste plaats heeft men daarbij een uitbreiding der chemische industrie hier te lande op het oog, waarvoor het tijdstip thans gunstig mag geacht worden.

De Stbl. no. 16, 19, 20 en 21 bevatten Kon. besluiten, waarbij de uitvoer verboden is van vaseline, chilisalpeter, kalksalpeter, kalkstikstof, stikstofkalk, zwavelzuren ammoniak, ammoniaksuperphosphaat, guano en andere stikstofhoudende meststoffen, hars, terpentijn en superphosphaat.

Bij Kon. besluit kunnen deze verboden tijdelijk worden opgeheven of kan in bijzondere gevallen daarvan ontheffing worden verleend.

De Januariaflevering van „De Nieuwe Gids” bevat een lezenswaardig opstel van Dr. H. A. NABER over „De Amsterdamsche proef van 1789”.

No. 409 van „Handelsberichten” (14 Januari) bevat een adreslijst betreffende de aardewerkindustrie hier te lande.

Octroolen. ¹⁾

Openbaarmakingen van 2 Jan. 1914²⁾.

Klasse 4f, no. 3364 Ned., ingediend 23 September 1913. Werkwijze ter vervaardiging van gloeikousjes voor hangend gloeilicht. SAMUEL COHN te New York.

Klasse 7c, no. 1339 Ned., ingediend 11 October 1912. Universeelwalsen voor het vervaardigen van gegolfd carton, gegolfd plaatijzer en dergelijke. ALBERT BERAN te Hirschwang (Neder-Oostenrijk).

Klasse 12i, no. 1202 Ned., ingediend 17 September 1912. Werkwijze ter bereiding van een ladingsmengsel voor de productie van zoutzuur en al-

¹⁾ Bewerkt door E. C. SUTHERLAND.

²⁾ Zie voor de vorige openbaarmakingen Chem. Weekbl. 1913, 1914 en 1915, blz. 56.

kalisilicoaluminaat. ALFRED HUTCHINSON COWLES te Sewaren (New-Yersey Ver. St. van A.).

Ter bereiding van een ladingsmengsel voor de productie van zoutzuuren alkalisilicoaluminaat worden aluminium- en siliciumhoudend materiaal, koolstofhoudend materiaal en alkalichloride gemengd.

Klasse 12i, no. 1211 Ned., ingediend 18 September 1912. Werkwijze ter bereiding van zoutzuur en alkalisilicoaluminaat. A. HUTCHINSON COWLES te Sewaren (New-Jersey V. S. v. N. A.).

Een opzichzelf reeds eerder voorgesteld mengsel van silicium- en aluminiumhoudend materiaal of materialen en alkalichloride wordt gemengd met een of meer, bij voorkeur koolstofhoudende materialen, die verdwijnen gedurende de uitvoering der werkwijze, waarna dit mengsel in den oven, bij een temperatuur liggend tusschen 900 en 1500° C. blootgesteld wordt aan de inwerking van lucht en stoom, en desgewenscht ook aan de inwerking van verbrandingsgassen.

Klasse 12i, no. 3776 Ned., ingediend 10 December 1913. (Aanvulling van aanvraag no. 2082 Ned.). Werkwijze ter verkrijging van stikstof benevens stikstofoxyden. A. G. Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING te Hoechst a. M.

Klasse 32b, no. 2387 Ned., ingediend 4 April 1913. Werkwijze en een toestel ter vervaardiging van de peer voor electrische reflector-gloeilampen. Deutsche Gasglühlicht-Aktiengesellschaft (A u e r gesellschaft).

Klasse 42e, no. 3398 Ned., ingediend 30 September 1913. Verbetering van een vloeistofmeter. K. BIRGER WIBERG en R. OTTO HANSEN, beiden te Stockholm.

Klasse 42f, no. 3967 Ned., ingediend 14 Januari 1914. Automatische weeg-inrichting. H. BOELHOUWERS te Rotterdam.

Klasse 41l, no. 4259 Ned., ingediend 4 Maart 1914. Verbrandingstoestel voor het uitvoeren van elementairanalysen. H. BRACH te Weenen.

Klasse 45g, no. 3823 Ned., ingediend 17 December 1913. Toestel voor het in stukken snijden van strengen boter. E. JAGENBERG te Dusseldorf.

Klasse 53c, no. 3004 Ned., ingediend 21 Juli 1913. Werkwijze voor het conserveren van visschen, kreeften, krabben, weekdieren en dergelijke in verschen toestand. Dr. A. VON DANIEVSKY te St. Petersburg.

De visschen worden in levenden toestand gedurende zekeren tijd in een vloeistof gebracht, welke waterstofsperoxyde bevat.

Klasse 53e, no. 3704 Ned., ingediend 28 November 1913. Werkwijze voor het bereiden van gedroogde melk. Casein Company of America te New York.

De melk wordt eerst ingedampt tot 15° Baumé bij een temperatuur, beneden het coagulatiepunt der albuminen, dus beneden 70° C., dan op een draaibaren cylinder verder gedroogd. De cylinder wordt inwendig verhit tot een temperatuur boven het coagulatiepunt der albuminen, maar ver onder het kookpunt van water gelegen (71–76° C.), terwijl het laagje melk tegelijkertijd wordt blootgesteld aan een warmen luchtstroom van ongeveer 85–88° C.

Klasse 75d, no. 3178 Ned., ingediend 21 Augustus 1913. Werkwijze ter vervaardiging van imitatie gekleurd of gebrand glas. W. GROSSHEIM te Elberfeld.

Klasse 8e, no. 4251 Ned., ingediend 2 Maart 1914. Werkwijze en inrichting tot het bereiden van springladingen uit smeltbare springstoffen door centrifugeeren. Deutsche Sprengstoff-Aktiengesellschaft te Hamburg.

Klasse 80b, no. 1162 Ned., ingediend 11 September 1912. Werkwijze voor de vervaardiging van kunststeenvormlingen. A. HERMANN te Weenen.

Klasse 80b, no. 2122 Ned., ingediend 17 Februari 1913. Werkwijze tot het verglazen van kunstmatige of natuurlijke steenen, of van voorwerpen van willekeurig materiaal of van plastische massa. Societa Anonima „Saces” te Genua.

Klasse 80b, no. 3726 Ned., ingediend 2 December 1913. Werkwijze voor het droog bereiden van eene ceramische, kleihoudende massa. E. TUSCHHOFF te Deutsch-Lissa.

Verleende octrooien:

Klasse 8a, no. 480, 9 December 1914. Centrifuge voor het behandelen langs den natten weg van textielvoortbrengselen. Handelsvennootschap onder de Firma Gebrüder SULZER te Winterthur en Ludwigshafen a. d. R.

Klasse 8m, no. 481, 10 December 1914. Werkwijze voor het verven van bont, haar en dergelijke. Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation te Berlijn.

Klasse 80a, no. 486, 11 December 1914. Werkwijze tot het korrelen van de bij vuilverbranding overblijvende slakkenkoeken. Müllverbrennungsgesellschaft mit beschränkter Haftung „Vesuvio“ te München.

Klasse 85a, no. 471, 1 December 1914. Verbetering van een werkwijze ter verwijdering van ijzer en mangaan uit water. Firma Syndicat International du Permutit te Antwerpen.

Vraag en aanbod (Gratis).

Te koop gevraagd:

aceton-olie †
amylacetaat †
amylalcohol †
arachide-olie †
bariumperoxyde †
bariumsulfaat †
beendermeel (gezuiverd, arseenvrij, voor veevoeder)
benzol †
calciumcarbide †
campêchehoutextract †
caseïne
ceresine †
chorophyll †
chloornatrium †
collodium (aceton- en aether-) †
consistentvet †
cyaankalium †
eikelmeel †
eucalyptusolie †
glycerine †
goudzwavel †
jodiumtinctuur †
kaliumcarbonaat †
kaliumchloraat †
kaliumnitraat †
kaliumpermanganaat †

Te koop aangeboden:

aardappelmeel †
alcohol (zie adv.)
bemestingszouten (zie adv.)
bestrijdingsmiddelen van planten-
ziekten en veeziekten (zie adv.)
bismuthzouten †
brandspiritus (zie adv.)
calciumbisulfiet †
carbo animalis puriss. (zie adv.)
carbolzuur †
caseïne †
chemikaliën voor analytische, medi-
sche en techn. doeleinden (zie adv.)
chloorkalk †
creoline †
galnoten †

kamfer †
kopersulfaat (98-proc.) †
kwik
lithopone †
naphthol (β) †
nitriet †
palmpittenolie †
paraffine (harde) †
phosphor (amorph. poeder)
phosphorpentachloride (weinig)
phosphorzure kalk (arseenvrij, voor
veevoeder)
ricinusolie †
ricinuszuur †
soda (watervrij) †
thorium †
thoriumnitraat †
toluol †
vanadium †
vanadiumzuur †
vaseline-olie (witte, reuk- en smake-
loos) †
wijnsteenzuur †
wijnsteenzure kali (neutrale) †
zilvernitraat †
zoutzuur †

gom sandarac †
karwijzaadolie †
kinine †
koolteer †
kopervitriool †
krijt †
maatanalysevloeistoffen (zie adv.)
magnesiumcarbonaat †
marmerkalkverhardingspoeder (zie
adv.)
montaanwas †
morphine †
natriumnitraat (pur. pulv.)
pek †
pepton sicc. puriss (zie adv.)
platina (zie adv.)

reagentia (zie adv.)
 ricinusboonen †
 salpeterzuur (zie adv.)
 secale cornutum †
 slakkenwol †
 solvent-naphtha
 spiritus (zie adv.)
 spiritusverniss †
 stijfsel (oplosb.) †
 sublimaat †

teer †
 tetrachloorkoolstof †
 vischlijm †
 was †
 watergasteer †
 wolvet †
 ijzermerie †
 ijzersulfaat (fijn gemalen) †
 zoutzuur (zie adv.)
 zwavelzuur (zie adv.)

Zie verder (Chem. Weekbl., 1914, 950) de mededeeling betreffende het register der producten onzer chemische fabrieken (dat in het Chem. Jaarb. 1915-16 zal worden opgenomen) en ook *de advertenties in deze aflevering*.

Brieven (met ingesloten porto) aan den Redacteur te zenden.

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

Correspondentie.

Den leden der Ned. Chem. Ver. wordt verzocht adresveranderingen te willen zenden aan Dr. P. A. MEERBURG, secretaris der Ned. Chem. Ver., Drift 14, Utrecht; abonne's gelieven adresveranderingen te willen opgeven aan den uitgever den Heer D. B. CENTEN, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam. De Redacteur kan adresveranderingen niet in ontvangst nemen.

H. te 's G. Van deskundige zijde deelt men mede, dat ijzeren schepen vóór het verven niet met eenige vloeistof worden bestreken.

J. te G. Natuurlijk zullen gaarne nieuwe voorschriften voor reagentia of andere laboratoriumhulpmiddelen worden opgenomen. De rubriek „Laboratoriummededeelingen” is daarvoor de geschikte plaats. Ook mededeeling van elders gevonden voorschriften, die deugdelijk zijn gebleken, zullen welkom zijn. Wellicht willen velen aan deze nuttige rubriek medewerken.

W. te A. Boekaankondigingen zijn steeds welkom.

M. te M. De „Methoden van onderzoek der R. landbouwproefstations” kunt U aanvragen bij een der directeurs van de R. landbouwproefstations.

De Redacteur zal het zeer op prijs stellen, indien men voor de rubriek „Personalialia, enz.” berichten wil inzenden over vacatures, benoemingen, enz.

J. te G. vraagt een adres voor brandvrij dakvilt.

V. te R. vraagt een eenvoudige bereidingswijze van phosphorin op groote schaal.

Men vraagt welke fabrieken hier te lande caseïne fabriceeren.

Wie onzer lezers kan en wil bovenstaande vragen beantwoorden?

Ingekomen verhandelingen.

B. SJOLLEMA, De biochemisch belangrijke organische phosphorzuurverbindingen.

G. B. VAN KAMPEN, De rol van het fluór in het dierlijk organisme.