

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 1.

1 Januari 1916.

13^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — L. HAMBURGER, scheik. ing., Over het hydreeen van oliën. — Dr. T. FOLPMERS, Iets over directe waterbepaling in specerijen. — Verslag van de algemeene vergadering der Nederl. Chem. Vereeniging, gehouden op 22 December 1915 (waarin een kort verslag van de voordracht van A. VOSMAER, ing., over de moderne leer der alliages en de voordracht van Dr. W. P. A. JONKER, over de wet van Proust en de adsorptie-isotherm). — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Dr. A. J. C. DE WAAL, Octrooien. — Vraag en aanbod. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Voor het jaar 1916 is het Algemeen Bestuur als volgt samengesteld:
Dr. A. LAM, Voorzitter, 's-Gravendijkwal 6, Rotterdam.
Dr. P. A. MEERBURG, Secretaris, Drift 14, Utrecht.
Dr. H. C. BIJL, Penningmeester, Roelof Hartstraat 151, Amsterdam.
Prof. Dr. W. REINDERS, Delft.
Dr. J. F. SUYVER, apoth., Amsterdam.
A. TER HORST, scheik. ing., Schiedam.
Prof. Dr. F. M. JAEGER, Groningen.
W. C. DE GRAAFF, apoth., Leiden.

De Redactie-commissie bestaat voor 1916 uit de H.H.: Dr. L. TH. REICHER, Dr. J. F. SUYVER en Dr. P. A. MEERBURG.

Aangenomen als Leden:

CHR. VAN LOON, cand. scheik. ing., Markt 9, Delft.
R. T. A. MEES, chem. docts., Oudegracht T.z., Utrecht.
Mej. A. REGENBOGEN, apoth., Ass. a/h. Pharm. Lab. der Rijks-Univ. te Utrecht, Oudegracht T.z. 85bis, Utrecht.
J. M. KOLTHOFF, semi-apoth., Ass. a/h. Pharm. Lab. der Rijks-Univ. te Utrecht, Oudegracht T.z. 54a, Utrecht.
P. Post, apoth., scheik. b/d. Gem. Keuringsdienst, Lange Hezelstr. 74, Nijmegen.
L. A. VAN DER ENT, techn. stud., Laan van Meerdervoort 362, 's-Gravenhage.
J. ROZEBOOM, luitn.-apoth., Willemstad (mobilisatieadres).
C. DE PATER, cand. scheik. ing., Groenelaan 11, Schiedam.
S. DE WAARD, cand. scheik. ing., van Leeuwenhoeksingel, Delft.
Dr. D. J. VAN PROOIJ, Lange Beestenmarkt 163, 's-Gravenhage.

Candidaat-Leden:

J. DE GRAAF, cand. scheik. ing., Hugo de Grootstraat, Delft.
voorgedragen door C. P. MOM, scheik. ing. en Dr. T. FOLPMERS.
Mej. J. I. TER KUILE, Marthalaan 1, Enschede,
voorgedragen door Dr. J. W. TERWEN en Dr. J. F. L. REUDLER.
W. G. VAN DER HALL, scheik. a/d. Kunstzijdefabriek te Arnhem, Z. Parallelweg, Velp,
voorgedragen door Dr. D. H. COCHERET en Dr. P. A. MEERBURG.

Adresveranderingen:

H. W. DE KRUYFF, Directeur van den Provincialen Keuringsdienst in Friesland, Leeuwarden.

J. MANSCHOT, scheik. ing., Tuingeëmploijeerde s. f. Poerloo-asrie, Kertosono (Java).

Dr. W. ADRIANI, scheik. b/d. firma L. DAKE en ZN., Linnaeusparkweg 124, Watergraafsmeer.

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

OVER HET HYDREEREN VAN OLIËN

DOOR

L. HAMBURGER.

I. Inleiding.

Voor vele industrieën vormen de vaste vetten een kostbare grondstof; met name voor de kaarsen-, zeep- en spijsvetfabrieken. Door het procédé der zoogenaamde vetharding nu is men in staat gesteld technisch de (onverzadigde) oliën in vaste producten om te zetten, waardoor de vraag naar vloeibare vetten in de techniek kon toenemen. Aan deze en andere oorzaken is het te wijten, dat het verschil in prijs tusschen vloeibare en vaste vetten, althans in normale tijden, niet zoo bijzonder groot zal zijn. Het belang van de hydreeing voor de techniek is m. i. dan ook vooral hierin gelegen, dat de genoemde fabrieken voor de bereiding van producten, die aan bepaalde eischen moeten voldoen niet langer op een beperkt aantal grondstoffen zijn aangewezen, doch door een goed geleide hydreeing in vele gevallen deze producten uit verschillende grondstoffen zullen kunnen verkrijgen. Dat zulks van groote beteekenis is, wordt duidelijk, indien men denkt aan de belangrijke prijschommelingen, waaraan sommige oliën — ook in normale tijden — tengevolge van speculaties onderhevig zijn. Bovendien heeft de hydreeing voor de spijsvetindustrie haar belang als raffinage-methode¹⁾.

Hieronder volgt een beknopte mededeeling omtrent een reeks proeven ter wier uitvoering ik eenige jaren geleden korten tijd gelegenheid had.

1) Zoo heeft bijv. gehydreerd traan den onaangenamen reuk van het uitgangsmateriaal verloren. Dit wordt ook volkomen begrijpelijk, indien men bedenkt, dat de oorzaak van den karakteristieken traareuk aan oxydatie-producten van het clupanodonzuur en homolegen der reeks $C_nH_{2n-8}O_2$ te wijten is (TSUJIMOTO, Chem. Revue f. d. Fett- u. Harzind. 16, 84 en 20, 8).

II. Toestellen gebruikt bij de hydreeing met waterstof onder hoogen druk ¹⁾).

a. Reductie van oliën met op 9 atmosferen gecompriëerde waterstof²⁾.

Hiertoe heb ik het volgende toestel geconstrueerd, waarmede men in staat is, om de invloeden van temperatuur, druk, verdeelingsgraad (voorgeschiedenis) van den katalysator, soort olie (verontreinigingen daarin) op het hydreeingsproces te onderzoeken.

Gecomprimeerde, electrolytisch bereide waterstof werd met behulp van verhit koper of palladiumasbest van sporen zuurstof bevrijd en, na over chloorcalcium en natronkalk geleid te zijn, in het reactie-vat gebracht, hetwelk grootendeels naar het door L. STUCKERT en M. ENDERLI³⁾ aangegeven principe gebouwd was; een goede afsluiting naast een behoorlijke menging van gas en vloeistof was hier verkregen.

Onder bepaalden druk, gewoonlijk 9 atmosferen, werd de waterstof langs leiding *a* (fig. 1) onder in het stalen reactievat gebracht, hetwelk in een oliebad *b* gebouwd was; het laatste werd op 160° tot 180° C. gehouden. Gelijk men uit de teekening zal zien, is aan de dichting bij de draaiende as van den roerder groote zorg besteed. Men bedenke, dat een afdichting van bewegende deelen tegen waterstof bij 180° en 9 atmosferen — ook in de techniek — één der groote moeilijkheden van het hydreeen is.

Boven aan de as *c* was tevens een napje *d* bevestigd ten einde van de pakking mogelijk afkomstige verontreinigingen op te vangen. De deksel met den roerder sloot door een kegelsluiting *e*. Door leiding *a* voldoende lang te nemen, kan men de toegevoerde waterstof gelegenheid geven, vóór het intreden in *c* op temperatuur te komen. De afvoer kan met een DESAGA-ventiel *f* geregeld worden⁴⁾.

In dit toestel verliepen de hydreeingen van alle zuivere oliën — met behulp van fijn verdeeld nikkel als katalysator — zeer vlot.

¹⁾ Proeven met katalysatoren, welke toestaan de hydreeing met waterstof onder atmosferischen druk uit te voeren zijn wel verricht; maar op de daarbij gebruikte eenvoudige toestellen wordt hier niet nader ingegaan.

²⁾ Ik heb mij moeten vergenoegen, met onder bepaalde omstandigheden de hydreeings-mogelijkheden van verschillende oliën, in tegenwoordigheid van verschillende katalysatoren, na te gaan. Het aangegeven toestel lijkt echter geschikt, om bij zuivere, normale triglycerieden snelheidsmetingen omtrent het hydreeingsproces uit te voeren.

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 571 (1913).

⁴⁾ Het is mij zeer aangenaam ook op deze plaats mijn hartelijken dank aan den Heer H. REUFEL, w. i., te kunnen betuigen voor de bij den bouw der druk-toestellen ondervonden steun.

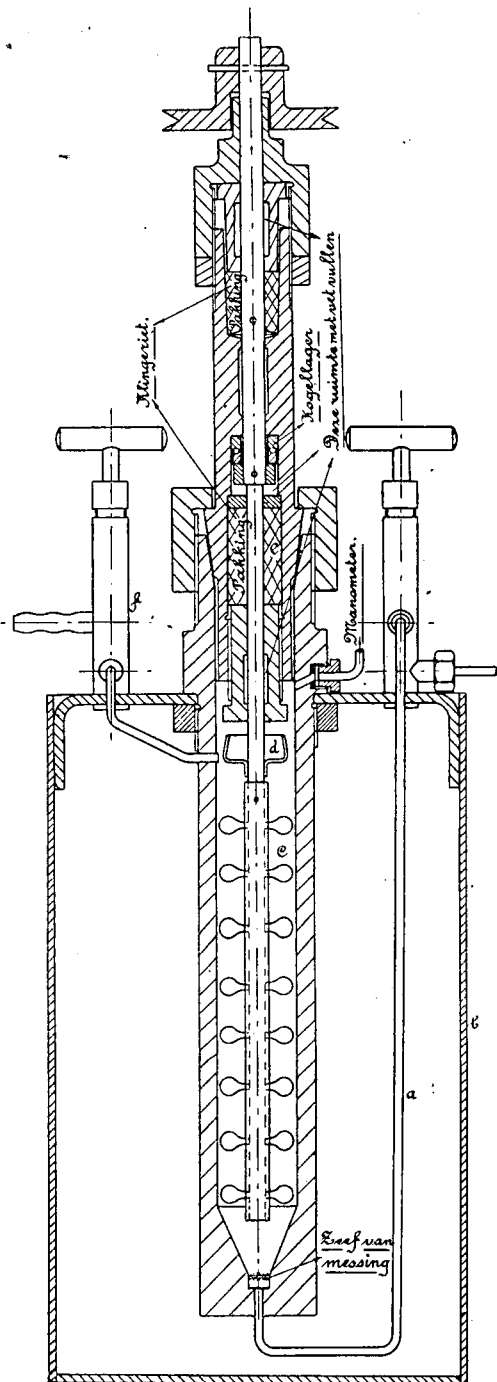
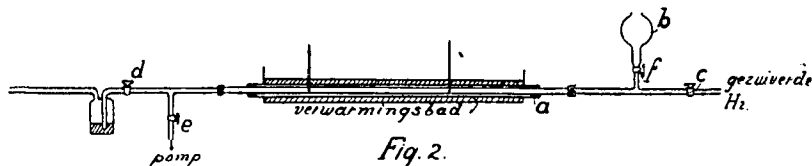


Fig. 1.

Hetzelfde geldt voor uit zeer onzuivere oliën door verzeeping verkregen vetzuren, welke ik door overdistilleeren met waterdamp in vacuum gezuiverd had; daarbij werden van den katalysator en den wand van het reactievat slechts zeer geringe hoeveelheden opgenomen.

De gebruikte nikkel-katalysator was verkregen door nikkeloxyde, dat volgens een der bekende methodes ¹⁾ op gereinigd puimsteen was neergeslagen, bij matige temperatuur (260–300° C.) met zuivere waterstof met behulp van het in fig. 2 aangegeven toestel te redu-



ceeren. Nadat in de buis *a* de katalysator gevormd was, liet men het geheel in een waterstofstroom afkoelen, om daarna – na sluiting der kranen *c* en *d* – met behulp eener bij *e* aangesloten FLEUSS-oliepomp het geheel te evacueeren. Door openen van *f* kan dan de (ev. van opgeloste gassen bevrijde) olie toegelaten worden, welke den katalysator later bij het overbrengen naar het hydreeringstoestel tegen inwerking der lucht moet beschermen ²⁾. Geringe hoeveelheden luchtzuurstof, die zonder deze voorzorgen kunnen toetreden, bleken den katalysator zeer nadeelig te beïnvloeden.

b. Inwerking van tot op 200 atmosferen gecomprimeerde waterstof.

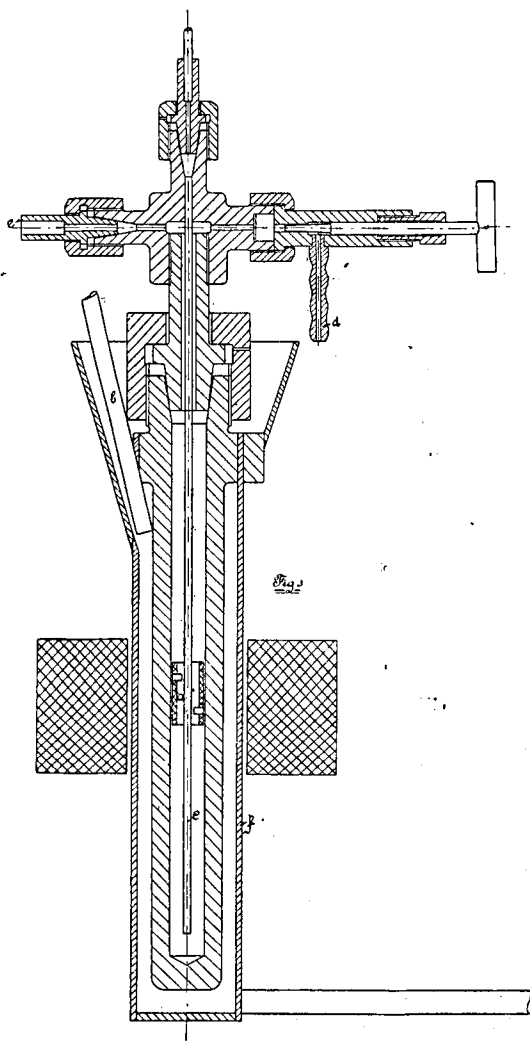
In sommige gevallen (vergelijk deel III) was het wenschelijk den katalytischen invloed van bepaalde stoffen bij hogere waterstofdrukken (tot 200 atm.) na te gaan. Voor de reiniging van de waterstof vervielen wij dan in de door F. HABER en R. LE ROSSIGNOL ³⁾ aangegeven hoogedrukreinigingstoestellen.

¹⁾ Zie bijv. M. WILBUSCHWITSCH, Eng. pat. 1911, No. 15439.

²⁾ De gebruikte puimsteen-nikkel-katalysator bevatte op 5 gram puimsteen 0.10 gram nikkel. De te hydreeren oliën werden bij de proeven met 1% van het aldus neergeslagen metaal gemengd. Later is ook, naar aanleiding van een patent van C. ELLIS (U. S. A. No. 1.060.673 (1913)) nog op gereinigd gegraneerd houtskool nikkeloxyde neergeslagen. Dit werkte bij 180° C. reeds katalytisch op de hydreering, zelfs als te voren het op de kool gebrachte nikkeloxyde bij slechts 200° met H₂ was behandeld. Zoowel hier als bij den puimsteen-nikkel-katalysator kon op gemakkelijke wijze het gehydrateerde vet volkomen van den activator gescheiden worden, door het filteren met behulp van de bij de SOXHLET-extractietoestellen gebruikelijke hulzen uit te voeren.

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 53 (1913).

De hydreeering heb ik uitgevoerd in een zóódanig geconstrueerd reactie-vat (fig. 3), dat met behulp van een op- en neergaande spoel



(door wier talrijke windingen van geëmailleerd koperdraad een elektrische stroom gezonden werd) de weekijzere kern *a* door de met den katalysator gemengde olie heen- en weerbewogen werd ¹⁾. In verband daarmede bestond het materiaal van den wand uit getrokken messing. Ook hier werd de dichting tusschen kop en romp door middel van een kegelsluiting tot stand gebracht. De toevoer van de gereinigde waterstof geschiedde door capillair *c*, de afvoer langs *d*, terwijl aan *e* de afkoppelbare manometer geschakeld was. Het geheel bevindt zich weer in een verwarmingsbad *f* van messing ingebouwd; door buis *b* kon een thermometer gebracht worden.

¹⁾ W. IPATJEW deelt in de Ber. d. deutschen chem. Ges. (45, 3219) het gebruik mede van een hoogdruktoestel met bewegende solenofde en ijzere kern zonder eenige nadere opgave of teekening. Hetzelfde geldt voor een zeer korte opmerking van W. IPATJEW (Ibid. 46, 3589) waarin hij meedeelt een toestel — ditmaal met mechanisch in beweging gebrachte roerrichting — in gebruik te hebben, welke tot drukken van 50 atm. in werking kan blijven.

Ons toestel is (in 1913) onafhankelijk van dat van F. FISCHER en O. PRIESS (Ibid. 46, 698) geconstrueerd; hun bombe wijkt trouwens van het boven aangegeven toestel in vele opzichten af.

III. Katalysatoren.

a. Katalysator en hydreeringstemperatuur.

In de (patent) litteratuur zijn een groot aantal katalysatoren, welke de overdracht van waterstof op de oliën zouden bevorderen, bekend geworden. Neemt men alleen die in aanmerking, welke inderdaad de reactiesnelheid in bruikbare mate verhoogen, dan kan men hen in drie groepen verdeelen ¹⁾:

- I. de nikkelkatalysatoren ²⁾,
- II. de nikkeloxyde „ ³⁾,
- III. de katal. der Pd. groep ⁴⁾.

Hoe hooger nu de voor de hydreering benodigde temperatuur is, des te meer zullen ook op den voorgrond treden de moleculaire omzettingen, o. a. polymerisatie, der aan een dergelijke verhitting onderworpen vetmoleculen ⁵⁾. Vandaar, dat vooral voor de spijsvet-industrie de katalysatoren van de derde groep, welke hun werking reeds bij veel lager temperatuur afdoende laten gelden, ondanks hun kostbaarheid, niet zonder belang waren.

Het mocht der aan ervaringen in contactprocessen zoo rijke „*Badische Anilin- und Soda-Fabrik*” gelukken deze klove tusschen groepen I en III te overbruggen, door den katalysator uit het nikkeloxyde met behulp van waterstof bij zeer hoogen druk en lage temperatuur te bereiden, om daarna met medewerking van activatoren, zooals aluminiumoxyde, ook de hydreering bij hoogen druk en inderdaad lagere temperatuur uit te voeren ⁶⁾. Mede hierdoor is het duidelijk, dat in de techniek vooral de nikkelkatalysator om zijn lagen prijs een steeds overwegender rol zal spelen. Wij zullen daarom vooral op enkele eigenschappen van het nikkel nader ingaan.

¹⁾ De werking van alle andere als katalysator gebruikte nikkelverbindingen is ten slotte wel op die van de groepen I en II terug te voeren.

²⁾ P. SABATIER; P. SENDERENS; W. NORMANN.

³⁾ W. IPATJEW; F. BEDFORD; E. ERDMANN.

⁴⁾ C. PAAL; A. SKITA; A. SAUTZEFF.

⁵⁾ Vergel. N. J. A. TAVERNE, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 249; H. J. BACKER, Chem. Weekbl. 12, 1039. Zie ook W. FAHRION, Die Härtung der Fette, p. 71 (VIEWEG, 1915). Ook bij hydreeringen bij lager temperatuur kunnen zich nog andere verschijnselen voordoen, dan alleen het opheffen der door het joodgetal geïndiceerde „dubbele binding” der vetmoleculen. Zoowel F. BEDFORD als C. PAAL en W. ROTH vonden, dat vaak de verbruikte hoeveelheid waterstof grooter is dan die, welke uit het joodcijfer berekend was. Men komt daardoor op het vermoeden, dat nog dieper ingrijpende reductieprocessen plaats hebben.

⁶⁾ Anmeldung B. 73304, Klasse 23^a (25/7 '13). Zusatz Anm. B. 73697 (27-8-'13).

Er moge nog opgemerkt worden, dat ook de zeep-industrie er belang bij heeft, dat het hydreeringsprocédé zoo uitgevoerd wordt, dat geen polymerisatie v/d. vetmoleculen intreedt, daar dit later de schuimkracht van de zeep nadeelig zou beïnvloeden.

b. Occludeeringsvermogen voor gassen.

In de theorieën omtrent katalysatoren van den jongsten tijd komt vooral het standpunt tot uiting, dat de katalysator een zeer actieve rol speelt tegenover minstens één der soorten moleculen, wier reactie hij versnelt of vertraagt. Het ligt dus voor de hand, om na te gaan, in hoeverre nikkel zich van andere metalen onderscheidt in zijn gedrag tegenover gassen in het algemeen en waterstof in het bijzonder. Reeds S. FOKIN ¹⁾ heeft op het belang van het occludeeringsvermogen van gassen door metalen voor het hydreeringsprocédé gewezen. Die metalen, welke het vermogen, om gassen te occludeeren, in den hoogsten graad bezitten, zijn ook bij de reductie der vette oliën het werkzaamste als katalysator. Dat komt bijv. uit voor het palladium, dat in werkzaamheid Pt, Ni ²⁾ enz. overtreft; de katalytische werking van het koper is reeds veel en veel minder.

Het lijkt mij van belang, om in dit verband enkele gegevens mede te deelen, welke aan een door Dr. S. WEBER verricht onderzoek ³⁾ — voor een geheel ander doel uitgevoerd — ontleend zijn. Het zijn bepalingen, omtrent de hoeveelheid gas, die uit de metalen Ni, Cu, Mo, W vrijkomen, indien men het materiaal op verschillende temperaturen in hoog-vacuüm verhit ⁴⁾. Hoewel de samenstelling der gassen, welke daarbij vrijkomen, niet bepaald is (ik hoop daarover onder nader gedefinieerde omstandigheden bij verschillende metalen binnen kort, in verband met andere onderzoekingen, metingen te kunnen verrichten), stellen ook zij in staat enkele karakteristieke verschillen op te merken.

Bij deze bepalingen was het metaal in den vorm van een gespiraliseerden, één meter langen draad — diameter 0.25 mm. — in een geëvacueerde ruimte gebracht; bij bepaalde temperaturen werd dan

¹⁾ Journ. d. Russ. phys. Ges. **38**, 419, 855; Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1496 (1909). Hij merkte ook op, dat temp. verhooging wel is waar de hydreeringssnelheid vergroot, maar dat men een zekeren grens niet mag overschrijden, omdat van daar af ook het occludeeringsvermogen der metalen snel afneemt.

²⁾ Over het absorptie-vermogen van H₂ door Ni en Cu vergelijk ook de onderzoekingen van A. SIEVERTS, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 170; M. MAYER en V. ALTMAYER, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 3062 (1908); E. JURISCH, Diss. Leipzig, 1912, E. BERGER, Compt. rend. **158**, 1798 (1914).

³⁾ Gaarne breng ik ook hier Dr. S. WEBER mijn hartelijken dank voor de bereidwilligheid, waarmede hij mij deze waarnemingen ter beschikking heeft gesteld.

⁴⁾ Het koper was electrolytisch koper. Molybdeen en wolfrام waren zeer zuivere praeparaten (zij bevatten meer dan 99.9% metaal). Het nikkel was als zuiver nikkel betrokken. De in de graphische voorstelling weergegeven resultaten gelden bij het Ni en W (Mo) voor de in een waterstof-atmosfeer uitgloeide elementen.

het volume aan gas gemeten, hetwelk in hoog-vacuüm afgestaan werd. De temperatuur werd uit den electrischen weerstand afgeleid.

In fig. 4 vindt men eenige resultaten graphisch voorgesteld ¹⁾. Men ziet welk een groot verschil er tusschen koper en nikkel bestaat. Bij molybdeen — enkele ruwe metingen wezen erop, dat dit metaal zich soortgelijk als wolfraam gedroeg — en wolfraam geschiedde de gasontwikkeling eerst bij zooveel hogere temperatuur, dat men bij de omstandigheden der verharding daar geen rekening mee behoeft te houden.

Bij deze metingen moet men zeer voorzichtig zijn, om bruikbare resultaten te verkrijgen. Zoo vindt men, indien het metaal, waarvan

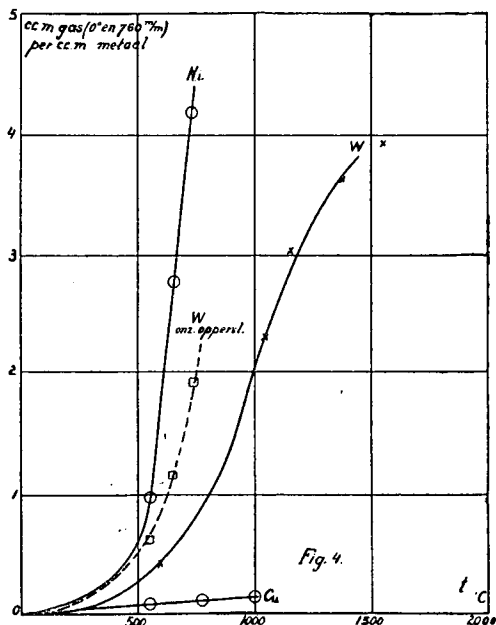


Fig. 4.

men de gasontwikkeling wil meten, met een niet afdoend gereinigde oppervlaktelaag bedekt is, geheel andere waarden. Als voorbeeld hiervoor diene de in fig. 4 gestippelde lijn, welke geldt voor wolframdraad met onzuiver oppervlak en waarbij, zooals men ziet, de gasontwikkeling veel grooter is. De te voren uitgegloeide metalen daarentegen gaven waarden, welke niet merkbaar verschillen van die, welke men verkreeg, als men de oppervlakte-laag bovendien nog langs electrolytischen weg afgebeitst had.

e. Oppervlakte-energie.

In het algemeen heeft men bij de metingen van dissociatieprocessen bij vaste oplossingen met vertragsverschijnselen te doen. Maar ook op het evenwicht, waarheen de reactie zich beweegt, hebben vele factoren een belangrijken invloed. Men houde hierbij in het oog de groote tegenstelling, welke er bestaat tusschen bijv. de verdamping van een vloeistof (waarbij gas en vloeistof door een relatief klein,

¹⁾ Op de abscissen zijn de temperaturen uitgezet (in °C.), op de ordinaten de per ccm. metaal vrijgekomen hoeveelheden gas (gereduceerd op 0° en 760 mm.).

duidelijk begrensd vlak gescheiden zijn) tegenover de gasontwikkeling, welke bij dissociatie optreedt en waarbij men met een ontzaglijk verdeeld oppervlak van de vaste stof te maken heeft. Vooral bij bodemstoffen, die onder gering verlies aan vrije energie uit hun componenten gevormd zijn, zal de invloed der oppervlakte-energie een rol gaan spelen ¹⁾. Ik zal daarop bij het molybdeen later in een frappant voorbeeld terugkomen. Er moge slechts nog aan de vaak geringe bewegelijkheid der moleculen in de vaste stoffen herinnerd worden, waardoor bij de vaste oplossingen in verschillende deelen van de bodemstof de samenstelling ongelijk kan zijn.

d. Werking van eenige elementen buiten de nikkel-, nikkeloxyd- en palladium-groep-katalysatoren.

Vele elementen zijn door ons met negatief resultaat op hun katalytische werking ten opzichte van het hydreeeringsproces onderzocht. O. a. *Th*, *Ur*, *Zr*, *Ti*, *V*, *Mn*. Deze waren door reductie van hun chloriden met behulp van natrium bereid.

Het is bekend ²⁾, dat, bij reductie der metaalchloriden met Na, het metaal in des te zuiverden toestand en dan ook in des te fraaier gekristalliseerden vorm verkregen wordt, naarmate het chloride, waarvan men uitgaat zuiverder is ³⁾. Daar het hier echter de bedoeling was, om de elementen op hun contactwerking bij het hydreeer-proces te onderzoeken, was het juist zaak het metaal in zeer fijn verdeelden toestand te verkrijgen. Daartoe werd van chloriden met een zeker water- (resp. oxychloride-) gehalte uitgegaan, waardoor het doel gemakkelijk bereikt werd ⁴⁾.

Nimmer heb ik, in tegenspraak bijv. met een octrooi van C. ELLIS, U. S. A. 1.026.156 1912, eenige bruikbare katalytische werking gevonden zelfs niet bij verhooging van den waterstofdruk op 200 atm.!

Ook de elementen W en Mo werden zorgvuldig op hun contactwerking onderzocht, zij werden door reductie met zuivere waterstof uit hun oxyden bereid. De temperatuur werd hierbij zoo laag ge-

1) Vergel. L. WÖHLER, Zeitschr. f. Electrochem. 11, 836; 12, 784; 14, 97.

2) Vergel. D. LELY Jr. en L. HAMBURGER, Zeitschr. f. anorg. Chem. 87, 209 (1914).

3) Misschien mag ik hier even de aandacht op het mangaan vestigen, dat in zeer fraaien staat op de aangegeven wijze uit $MnCl_2$ en Na verkregen werd.

4) Indien men de metalen uit de zuivere chloriden bereidt, zoo wordt toch altijd wel een deel van het metallische product in fijn verdeelden toestand gevormd; men kan dit door slibben afzonderen. Hiermede werden echter dezelfde resultaten, als boven aangegeven, verkregen.

kozen, bij versnelden H_2 -stroom, dat de elementen in een zeer fijn verdeelden toestand verkregen werden ¹⁾; ook hier werden voorzorgen genomen om olie en metaal buiten toetreding van de lucht te mengen. Een activeerende werking kon niet gevonden worden.

Zorgt men echter voor een buitengewoon fijne verdeeling van het molybdeen, dan is toch nog iets van een werking tusschen molybdeen en waterstof bij relatief lage temperaturen te bemerken. Men moet daartoe echter met de verdeeling buitengewoon ver gaan. Zelfs Mo dat men in uiterst dunne laag verkrijgen kan, door het metaal bij hooge temperatuur in een zeer goed vacuüm te laten verdampen en het op een kouden wand te condenseeren, heeft nog niet die verandering in gedrag ondergaan. In dien boven aangegeven toestand kan men het metaal echter op de volgende wijze verkrijgen ²⁾:

Spant men een draad van metallisch molybdeen in een ruimte, welke met zeer verdunde stikstof gevuld is en brengt men, met behulp van een electrischen stroom, den draad tot gloeiing, dan zal, vooral als de stikstofdruk niet te groot is, het beeld van de reductie tusschen het verdampende molybdeen en de stikstof kunnen nagegaan worden. Het blijkt dan, dat een deel der bij de botsing van Mo met stikstofmoleculen ontstane metastabiele MoN_2 -moleculen bij het raken van den glaswand weer uiteenvallen en dat het op deze wijze ontstane molybdeen in staat is, om bij kamertemperatuur waterstof op te lossen, welke het bij $300^\circ C.$ weer afstaat!

e. Nikkeloxyde-katalysator.

Omtrent een verklaring van het feit, dat metaaloxiden, bij reductie van onverzadigde verbindingen door waterstof, de metalen kunnen vervangen, zij naar een desbetreffende opmerking van H. J. PRINS in zijn voordracht op het 15^e Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres verwezen ³⁾.

Den grooten invloed van den verdeelingsgraad vindt men ook bij den nikkeloxyde-katalysator terug. F. BEDFORD en E. ERDMANN hebben gevonden, dat deze stof in zeer fijn verdeelden toestand de hydreeing van oliën bevordert, zelfs indien men deze bij atmospherischen druk uitvoert ⁴⁾. Echter is de benoodigde temperatuur, welke ik merk-

1) Wolfram werd zelfs in pyrophoren toestand bereid!

2) I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1139 (1915).

3) Handel. v. h. 15^e Nederl. Nat. en Geneesk. Congres, 1915, p. 233.

4) Eerst tijdens het hydreeingsprocédé wordt de katalysator gereduceerd (volgens BEDFORD en ERDMANN gaat die reductie niet verder dan tot nikkel-suboxyde), waarbij hij voor een deel colloidaal in de olie oplost. De latere scheiding van katalysator en vet, vooral als de hydreeing vóór volledige harding der olie onderbroken wordt, is niet zonder moeite te volbrengen.

waardiger wijze door opdrijven van den waterstofdruk tot 12 atmosfeer niet merkbaar verlaagd vond, tamelijk hoog (240° tot 260° C.)¹⁾.

Gebruikt men bij de katalysator-bereiding, ter ontleding van het aanvankelijk met een groote hoeveelheid suiker opgeloste nikkel-nitraat²⁾, een te hooge temperatuur, dan blijkt ook hier het vermogen tot activeering zeer verminderd.

Ten slotte moge opgemerkt worden, dat het met de aangegeven toestellen en voorzorgen mogelijk bleek, zoowel den nikkel- als den nikkel-oxyde-katalysator een groot aantal malen voor de hydroëring van de meest verschillende oliën, mits in zuiveren toestand, te gebruiken, waarbij steeds een zeer groote reactie-snelheid behouden bleef.

IV. Enkele opmerkingen over de technische „harding” der vetten³⁾.

Het katalytisch versnellen der vereeniging van onverzadigde verbindingen in dampvorm met waterstof in tegenwoordigheid van fijn verdeeld nikkel — door SABATIER en SENDERENS met zooveel succes in de organische chemie ingeleid — is door W. NORMANN toegepast voor het omzetten van oliën in vaste vetten, waarbij hij er den nadruk op legde, dat ook bij het leiden van waterstof door een suspensie van den katalysator in de *vloeibare* olie de hydroëring met practisch bruikbare snelheid verliep. Vóór de technische uitvoering van het proces een hooge vlucht kon nemen moest eerst het vraagstuk van het in het groot goedkoop bereiden van zuivere waterstof, liefst langs meerdere wegen, tot oplossing gebracht worden. Jaren lang heeft het geduurd voordat men zoover is gekomen.⁴⁾

In de technische litteratuur zijn een groot aantal bereidingswijzen voor waterstof opgegeven. Voor vele doeleinden is het gas echter niet voldoende zuiver⁵⁾. Ook moet men de vaak zeer geflatteerde kostenberekeningen zeer critisch beschouwen.

¹⁾ Wel kon door het nemen van enkele bijzondere voorzorgen bij de katalysatorbereiding zelf eenige verlaging van de hydroëringstemp. verkregen worden. Vergel. BOBERG, Eng. Pat. No. 4702 (1912).

²⁾ Vergel. BEDFORD en ERDMANN, Ned. octrooiaanvraag No. 1411. Verleend als octrooi No. 907 (12-10-'15) ten name van „Hydroil Ltd.” te Londen.

³⁾ Slechts weinig woorden heb ik hieraan willen wijden. Voor een samenvatting van hetgeen op dit gebied in de litteratuur bekend is, zij naar het geciteerde werk van FAHRION verwezen. Zie ook F. BERGIUS, Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, 523 en G. MEYERHEIM, Fortschr. d. Chem. Phys. etc. 8, 293 (1913).

⁴⁾ E. ERDMANN [Journ. f. prakt. Chem. 91, 476 (1915)] brengt een andere opvatting naar voren, welke mij echter ietwat eenzijdig toelijkt.

⁵⁾ Uit proeven, in samenwerking met den Heer H. FILIPPO verricht, is ons gebleken, dat de bereiding van zuivere waterstof door reductie van waterdamp met CO en kalk als katalysator (Chemische Fabrik Griesheim-Elektron) in de practijk vele bezwaren oplevert.

Van de oliën, volgens de in 1902 geëlectrolyseerde werkwijze gehydreerd, werden eerst in begin 1912 groote hoeveelheden op de Duitsche markt aangeboden ¹⁾. Sommigen schrijven dien langen termijn, behalve aan de moeilijkheid der technische waterstofbereiding, toe aan de bezwaren, welke men te bekampen had in verband met katalysator-vergiftigingen, niet alleen tengevolge van verontreinigingen in de waterstof, maar ook door die, welke zich in de oliën bevonden.

Voor de vetindustrie is een nadere kennis dier verontreinigingen, alsmede het uitwerken van snelle methodes om hen op te sporen, van groot belang ²⁾. In sommige gevallen kan het zin hebben ter verwijdering van verontreinigingen de oliën aan verzeeping en destillatie te onderwerpen. Het zou dan van gewicht zijn later het vetzuur door toevoeging van ($\pm 11\%$) glycerine weer in het glyceride te kunnen omzetten. Aan de technische uitwerking van dit procédé schijnt, althans vóór den oorlog, ernstig gewerkt te zijn.

V. Samenvatting.

1. Ter uitvoering van hydreeringen in het laboratorium, bij zeer verschillende drukkingen en onder bepaalde condities van temperatuur, druk en menging van gas- en vloeistof-phase, werden enkele toestellen geconstrueerd.
2. Op het verschil in occludeeringsvermogen voor gassen bij verschillende elementen werd nader ingegaan ³⁾, alsook op den invloed der oppervlakte-energie. In het bijzonder werd ook op het gedrag van Mo gewezen.
3. Van meerdere elementen werd het gedrag tegenover waterstof en vette oliën nagegaan.
4. Enkele opmerkingen betreffende de technische waterstofbereiding en het vethardingsprocédé werden gemaakt.

*Eindhoven, Lab. der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken,
Dec. 1915.*

¹⁾ In Engeland, waar de CROSFIELD-groep de risico der technische uitwerking van het procédé op zich genomen had, maakte men reeds eerder groote hoeveelheden „geharde vetten”.

²⁾ De eisch van zuiverheid, welke de vetharding aan de grondstoffen stelt, heeft er omgekeerd toe bijgedragen, de winning der oliën (tranen) op meer rationeele wijze uit te voeren. Zoo heeft men bijv. op de schepen zelf inrichtingen gemaakt, welke in staat stellen, reeds aan boord tot het winnen van de traan over te gaan.

³⁾ Ook in verband met waarnemingen van Dr. S. WEBER.

IETS OVER DIRECTE WATERBEPALING IN SPECERIJEN

DOOR

T. FOLPMERS.

In het Chem. Weekbl. 1915, 1071, las ik onder den titel van „Mededeelingen op chemisch-hygiënisch gebied door C. H. KETNER” o.a. een excerpt uit het verslag van den Keuringsdienst van Voedingsmiddelen te Rotterdam over het jaar 1914.

Dit verslag was niet te mijner beschikking. Daar ik in een vergadering van den Rotterdamschen Chemischen Kring in December 1914 een meer uitgebreide mededeeling heb gedaan, op verzoek van den Directeur, omtrent het door mij, destijds als assistent van den Rotterdamschen Keuringsdienst, ingestelde onderzoek over waterbepaling in specerijen, is het misschien niet ondienstig, een korte toelichtende verklaring te geven.

A priori kan men zeggen, dat bij specerijen belangrijke verschillen te verwachten zullen zijn tusschen de directe en de indirecte waterbepaling.

Bij de indirecte (drogen in schaalpjes bij 102–105°) toch ontwijken behalve het water nog aetherische oliën, welke bij de directe in de bovenstaande koolwaterstof blijven opgelost¹⁾.

De belangrijkste verschillen zullen dus optreden bij die specerijen, die het rijkst zijn aan deze oliën.

Verschillen tusschen indirecte en directe methode:

Gemalen nagelen	: + 8.6 % tot + 19.3 %
„ muskaatnoot	: + 1.8 % tot + 5.3 %
„ foelie	: + 4.7 % tot + 6.7 %
„ witte peper	: + 0.4 % tot + 2.5 %
„ zwarte „	: – 0.3 % tot + 1.8 %
„ anijszaad	: + 2.2 %
„ piment	: + 0.4 % tot + 1.6 %
„ kaneel	: – 0.7 % tot + 1.5 %
„ mosterdpoeder	: – 1.2 % tot + 1.1 %
„ rommelkruid	: + 0.1 % tot + 0.5 %
„ gember	: – 1 % tot + 0.2 %

¹⁾ De proeven werden verricht met het opvangtoestel volgens MAI (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 24, 127 (1912)).

Voor deze proeven was steeds benzine (80–110°) als destillatievloeistof gebruikt.

Bij witte en zwarte peper, kruidnagelen en foelie heb ik vergelijkende bepalingen gedaan met benzine, toluol en xylol.

De destillatieduur werd zooveel mogelijk dezelfde gehouden, als ook de hoeveelheid welke overdestilleerde. Telkens bleek me nu, dat destillatie met xylol meer water leverde dan met benzine en toluol (die nagenoeg gelijke uitkomsten gaven) en bij witte en zwarte peper zelfs meer dan volgens indirecten weg.

		Xylol-indir.meth.	Xylol-Benzine.	Xylol-Toluol.
No. 1	Gemalen witte peper	+ 0.1 %	+ 0.9 %	+ 0.8 %
No. 2	" " "	+ 0.5 %	+ 1.0 %	+ 1.1 %
	" zwarte "	+ 0.7 %	+ 0.6 %	+ 0.5 %
No. 1	" nagelen	– 13.5 %	+ 0.7 %	+ 0.7 %
No. 2	" "	– 15.4 %	+ 0.5 %	+ 0.6 %
	" foelie	– 5.6 %	+ 0.6 %	+ 0.6 %

Ook reageerde het met xylol overgedestilleerde water bij peper sterker alkalisch en bij kruidnagelen sterker zuur dan bij destillatie met benzine en toluol, hetgeen uit de volgende cijfers blijken kan, welke gelden voor 50 gram specerijen gedestilleerd met 200 cc. der betreffende koolwaterstof.

Bij 2 monsters witte en een monster zwarte peper waren de volgende hoeveelheden cc. 0.1 H_2SO_4 benodigd ter neutralisatie.

		Benzine.	Toluol.	Xylol.
Witte	peper	0.85 cc.	0.9 cc.	1.3 cc.
"	"	0.6 cc.	1.0 cc.	1.7 cc.
Zwarte	"	9.0 cc.	9.2 cc.	13.1 cc.

Als oorzaak der alkalische reactie kon alleen ammoniak aangetoond worden. Piperidine kon, ofschoon het goed in water oplost, niet gevonden worden. Ik paste hiervoor toe de microchemische reactie volgens BEHRENS met chlooranil met een preparaat, dat ik door de welwillendheid van Mej. Dr. A. GRUTTERINK ontvangen had.

Bij kruidnagelen was de reactie van het overgedestilleerde water zuur.

	Benzine.	Toluol.	Xylol.
Gemalen nagelen	8.3 cc.	11.1 cc.	13.2 cc.

De cijfers duiden de hoeveelheden cc. 0.1 loog aan benodigd ter neutralisatie. De voornaamste bestanddeelen van kruidnagelen zijn :

4 % vette olie, tot 18 % aetherische olie. In deze aetherische olie zit 70–85 % eugenol, 2–3 % aceteugenol, caryophylleen en furfurol (DRAGENDORFF). Als oorzaak der zure reactie kon azijnzuur microchemisch worden aangetoond, dat zeer waarschijnlijk komt uit het aceteugenol, hetgeen door het meedestilleerende water ontleed wordt in azijnzuur en eugenol.

De toepassing van xylol bij de destillatie-methode is derhalve minder gewenscht, daar de destillatietemperatuur al spoedig te hoog wordt.

Benzine en toluol geven bij olierijke specerijen, mits bij 2-voudige destillatie, alleen betrouwbare uitkomsten.

Tevens bleek me, dat bij bedorven specerij de cijfers voor zuur en loog ter neutralisatie veel hoger liggen.

's Gravenhage, Dec. 1915.

ALGEMEENE VERGADERING DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING, OP 22 DECEMBER 1915 GEHOUDEN TE DELFT.

Te half elf opent de voorzitter, Prof. Dr. ERNST COHEN, de vergadering in de collegezaal van Prof. REINDERS. Hij heet de aanwezige leden, een 60-tal, welkom en spreekt in het bijzonder de eereleden Prof. HOOGWERFF en Dr. WALLER toe. Hun aanwezigheid — zegt spreker — wordt door de Vereeniging ten zeerste op prijs gesteld.

Wat de namiddagbezoeken aangaat, wijst de voorzitter er op, dat aan de bezichtiging van de glasfabriek slechts 25 leden kunnen deelnemen. Een onbeperkt aantal is welkom in het nieuwe Mijnbouwkundig Instituut en in de nieuwe Bibliotheek der Techn. Hoogeschool.

Bij acclamatie wordt dan aangenomen het bestuursvoorstel, om in de commissie tot nazien van de rekening en verantwoording van den penningmeester over 1915 te benoemen de Heeren Dr. J. C. A. SIMON THOMAS, E. J. VAN ITALLIE, mil. apoth. en Dr. W. SPALTEHOLZ. Laatstgenoemde, die aanwezig is, verklaart zich bereid de benoeming te aanvaarden. Aan Dr. SIMON THOMAS, die nog verwacht wordt, zal mondeling, aan den Heer VAN ITALLIE schriftelijk kennis worden gegeven.

Het woord wordt nu verleend aan den Heer A. VOSMAER, ing., tot

het houden van zijn voordracht over de moderne leer der alliages. Aan de hand van ruim 20 teekeningen deelt spreker de hoofdzaken mede nopens het ontstaan van binaire alliages. In plaats van een indeeling in typen, zooals BAKHUIS ROOZEBOOM heeft gedaan, kiest hij die in groepen, zooals in de praktijk dikwijls geschiedt, n.l. 1°. vaste oplossingen, 2°. eutectische mengsels, 3°. verbindingen en verder de combinaties van deze. Voor den hoofdinhoud van het gesprokene moge verwezen worden naar de bekende literatuur op dit gebied.¹⁾

Slechts worde – in verband met de hieronder volgende discussie – er op gewezen, dat spreker het bestaan van het meerendeel der in de literatuur vermelde verbindingen tusschen metalen in twijfel trekt; behoorlijk afgescheiden zijn ze niet. Voor de praktijk hebben zij overigens geen waarde. De alliages, die er uit zouden bestaan, zijn bros.

Na ten slotte in het kort bij eenige eigenschappen, zooals electrisch geleidingsvermogen en vastheid, te hebben stilgestaan, wijst spreker er op, dat van de 250 tot 300 wetenschappelijk onderzochte binaire alliages wellicht 10 % in de praktijk worden gebruikt.

Aan de discussie neemt in de eerste plaats Prof. HOLLEMAN deel. Deze acht het niet waarschijnlijk, dat de paar honderd chemische verbindingen, die in de allieliteratuur worden vermeld, maar alleen toevallig een samenstelling zouden bezitten, overeenkomende met bepaalde chemische verbindingen. Hij acht de maxima in de smeltlijnen wel degelijk een behoorlijke aanwijzing voor chemische verbindingen; ook in andere systemen heeft men ontwijfelbaar het samengaan van die maxima met chemische verbindingen kunnen aantonen.

Het argument, dat men de verbindingen der metalen onderling niet heeft kunnen afscheiden, gaat niet op. Men behoeft toch maar de metalen in de gevonden atomistische verhouding samen te smelten om de verbindingen te verkrijgen.

De Heer VOSMAER antwoordt, dat men bij laatstgenoemde bewering volstrekt niet een alliage krijgt, dat den indruk maakt van een nieuwe stof te zijn, waarop Prof. HOLLEMAN opmerkt, dat dit ook bij andere systemen voorkomt; men heeft allerlei overgangen.

¹⁾ Zie bijv.: K. BORNEMANN, Die binären Metall-Legierungen, 1909, 1912; J. CAVALIER, Leçons sur les alliages métalliques, 1904; C. H. DESCH, Metallography, 1910; Intermetallic Compounds, 1914; B. DESSAU, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen, 1910; W. GUERTLER, Metallographie, 1909 en volgende jaren; E. JAENECKE, Kurze Uebersicht über sämtliche Legierungen, 1910; A. VOSMAER, Metalen en alliages, 1912.

De Heer VOSMAER wil wel aannemen, dat men bij zeer frappante maxima met verbindingen te doen heeft, maar in vele gevallen zijn de zoogenaamde maxima twijfelachtig.

Prof. REINDERS wijst er op, dat wel degelijk eenige verbindingen van metalen onderling zijn geïsoleerd, bijv. de cubische verbinding van tin en antimoon (VAN EYK). Spreker zelf verkreeg uit een oplossing van zilvernitraat in water door middel van kwik groote naalden van een verbinding Ag_3Hg_4 . Dat de verbindingen zich vaak niet onderscheiden van de andere alliages is waar, maar men heeft ook menigmaal wel verschillen opgemerkt; men denke aan de purperkleurige verbinding van goud met aluminium. Er zijn vele twijfelachtige gevallen van chemische verbindingen tusschen metalen, maar er zijn ook zeer goed geconstateerde.

De Heer VOSMAER sluit zich hierbij aan. Hij is echter er van overtuigd, dat tal van opgegeven verbindingen tusschen metalen later geschrapt zullen moeten worden.

Prof. KLEY merkt in verband hiermede op, dat in het messing-diagram, door den Heer VOSMAER getoond, de verbinding Cu_2Zn_3 — evenals andere vroeger opgegeven verbindingen — niet gehandhaafd zal kunnen worden. Ook heeft hij bezwaren tegen andere gedeelten van genoemd diagram, o. a. het β -gebied.

De Heer VOSMAER antwoordt, dat hij het diagram slechts als een voorbeeld heeft gegeven en de verantwoording voor bijzonderheden er van niet op zich kan nemen.

Prof. COHEN heeft den indruk gekregen, dat alle alliagediagrammen, die wij thans bezitten, foutief zijn, daar men gewerkt heeft met ongedefinieerde stoffen, zulks in verband met de allotropie. Ook GUERTLER is die meening toegedaan. Veel onderzoek zal herhaald moeten worden.

Hij dankt ten slotte, mede uit naam der vergadering, den Heer VOSMAER voor zijn eenvoudige en duidelijke uiteenzetting van eenige hoofdzaken aangaande de alliages, stoffen van zoo groot belang voor techniek en dagelijksch leven (*applaus*).

Vervolgens verleent hij het woord aan Dr. W. P. A. JONKER tot het houden van zijn voordracht over de wet van Proust en de adsorptie-isotherm. Deze voordracht volgt hier geheel.

De oude strijd tusschen PRÓUST en BERTHOLLET is later in een anderen vorm weer ontbrand, toen men de vraag stelde of de kolloïde verbindingen een konstante samenstelling hadden en in verband

daarmede kwam men tot de tweede vraag: moeten de adsorptie-verbindingen opgevat worden als chemische verbindingen of als fysische mengsels? Deze vraag werd verschillend beantwoord, naar gelang men als criterium van een chemisch verschijnsel beschouwde of het konstant zijn van de samenstelling, dus het voldoen aan de wet van PROUST, of het optreden van nieuwe stoffen met nieuwe eigenschappen. De één noemde leer een mengsel van huidstof en looistof, want de samenstelling is niet konstant, de ander verdedigde met klem, dat leer een geheel andere stof was dan huidstof en tannine en dus een scheikundige verbinding van deze twee.

De moderne kolloïdchemie heeft een eind gemaakt aan dezen strijd door invoering van het begrip adsorptie-verbinding met wisselende samenstelling, die afhankelijk is van de concentratie. Feitelijk komt dit hier op neer, dat de wet van PROUST voor kolloïde stoffen wordt uitgeschakeld. Kwam de kolloïde toestand nu slechts bij uitzondering voor, dan zou dit niet zoo belangrijk zijn, en bleef de regel van de konstante samenstelling, behoudens deze uitzondering, algemeen geldend; maar meer en meer blijkt, dat vooral in de natuur de kolloïde toestand regel en de kristallijne uitzondering is.

Alleen door onzen eenzijdigen laboratoriumarbeid lijkt het of het anders is, en daardoor ook eindigde de strijd van PROUST en BERTHOLLET met een overwinning van PROUST, omdat zij hun proeven uitvoerden met kristalloïden. Hadden zij ook de kolloïden in hun onderzoekingen betrokken, dan was waarschijnlijk de strijd toen onbeslist gebleven. De vraag kan nu gesteld worden, of het niet beter is uit te gaan van een algemeen verschijnsel en te zien of de konstante samenstelling als een bijzonder geval daarvan kan beschouwd worden. Dit algemeene verschijnsel is de adsorptie, die niet alleen bij kolloïden, maar ook bij kristalloïden voorkomt.

De adsorptie-isotherm heeft de algemeen bekende gedaante: $\frac{x}{m} = ac^n$, een parabolische kromme, die afgeleid kan worden uit den fasenregel en de wet van de massawerking, beide thermodynamisch af te leiden wetten.¹⁾

Dat inderdaad $\frac{x}{m}$ een functie van c moet zijn, wordt duidelijk door de volgende redeneering:

Heeft men drie stoffen A, B en C en vormen A en C twee niet-mengbare fasen, terwijl B met beide mengbaar is en met A een „verbinding” kan geven, dan is volgens den fasenregel $F = n + 2 - r$.

¹⁾ Zie Versl. Kon. Akad. 22, 941 (1914).

waarin $n = 3$ en $r = 2$ is, terwijl p en T konstant gehouden worden. F wordt dus $= 1$ en het stelsel is monovariant (p, T). Als onafhankelijk veranderlijke treedt op de concentratie van B in beide fasen. In overeenstemming met de gebruikelijke nomenclatuur noem ik de concentratie van B in A : $\frac{x}{m}$ en van B in C : c , dan moet dus $\frac{x}{m} = f(c)$ zijn. Uit de adsorptie-isotherm blijkt dan welke functie $\frac{x}{m}$ van c is.

Voor een bijzonder geval wordt het stelsel nonvariant, d.i. als $\frac{x}{m} = \alpha$ dus konstant is en wel treedt dit op, wanneer de „verbinding”, die A met B geeft, in een afzonderlijke fase gaat optreden; dan immers wordt $r = 3$ en $F = 0$.

Op deze wijze vinden we dus, dat dan alleen een stof een konstante samenstelling heeft (dus de wet van Proust volgt) als deze afgescheiden wordt als een afzonderlijke fase, m.a.w. het konstant zijn van de verbinding hangt af van het chemische experiment, *de verbindingen zijn niet konstant, maar we maken ze konstant*. Bij distillatie, kristallisatie, sublimatie, die noodzakelijk zijn om de nieuw te vormen stoffen af te zonderen, treden telkens nieuwe fasen op.

WALD¹⁾ is langs geheel anderen weg tot dezelfde conclusie gekomen: „Der Chemiker hat die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen in seine Phasensysteme selbst hineinpräpariert”.

Ook uit het beloop van de adsorptie-isotherm zelf kan het bovenstaande worden afgeleid.

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{n}}$$

is in het algemeen een parabolische kromme, die door het punt (1. α) gaat.

Uit de waarde van het 2^o differentiaal-quotiënt

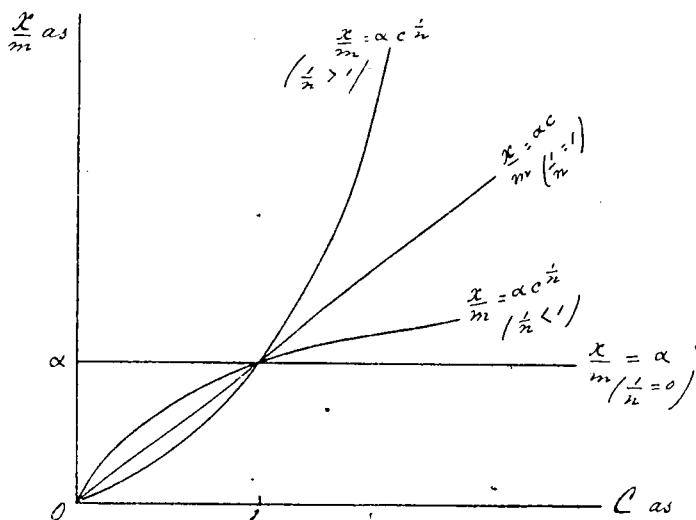
$$\frac{d^2 \left(\frac{x}{m} \right)}{dc^2} = \alpha \cdot \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{1}{n} - 1 \right) c^{\frac{1}{n} - 2}$$

volgt, dat de isotherm de bolle zijde naar de c -as keert, wanneer $\frac{1}{n} - 1 > 0$ is en de holle zijde wanneer $\frac{1}{n} - 1 < 0$ is.

Bij het overgangsgeval $\frac{1}{n} - 1 = 0$ stelt de vergelijking van de adsorptie-isotherm de rechte lijn $\frac{x}{m} = \alpha c$ voor, die door den oorsprong gaat en de lijn $\frac{x}{m} = \alpha$ snijdt in het punt (1. α).

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chém. 18, 338.

Chemisch beteekent $\frac{1}{n} - 1 = 0$ dat de hoeveelheid van de stof B, die in de fase A overgaat, evenredig is met de hoeveelheid van de



stof B in het oplosmiddel B; er wordt m. a. w. voldaan aan de verdeelingswet van NERNST.

Daarentegen gaat voor $\frac{1}{n} = 0$ de isotherm over in $\frac{x}{m} = \alpha$, dus in een rechte lijn evenwijdig aan de c-as. Chemisch beteekent dit, dat de samenstelling der verbinding onafhankelijk is van de concentratie, d. w. z. dat de verbinding de wet van PROUST volgt.

Dat de kolloïden de wet van PROUST niet volgen, is het directe gevolg hiervan, dat zij zich in het algemeen niet als een nieuw optredende fase afzonderen. Hierbij moet in het oog gehouden worden, dat bij de praecipitatie van een kolloïd in den regel een reeds bestaand microheterogeen evenwicht overgaat in een macroheterogeen, een duidelijk zichtbare ontmenging, b. v. eene tannine-oplossing door toevoeging van lithiumchloride.

Beschouwingen als boven lijken mij hierom nuttig, omdat tot nu toe de chemische verbindingen van niet-constante samenstelling (waartoe dus alle kolloïde adsorptieverbindingen behooren) in bijna alle leerboeken zeer weinig of in het geheel niet behandeld worden. Vooral elementaire leerboeken zwijgen er geheel over, terwijl juist voor een eenvoudige verklaring van verschijnselen in techniek, natuur en dagelijksch leven de kennis van de adsorptie-verbindingen onmisbaar is.

De Voorzitter stelt de aanwezigen nu in de gelegenheid opmerkingen te maken of vragen te stellen.

Dr. WATERMAN ziet geen onderscheid tusschen adsorptieverbindingen en gewone chemische verbindingen. Bij beide heeft men in eerste instantie met atomistische of moleculaire aantrekking te doen.

Dr. JONKER antwoordt, dat z. i. ook geen principiëel verschil te zien is in de door hem geteekende lijnen, die afgeleid zijn uit dezelfde formule. Bij „chemische verbindingen” heeft men echter constante samenstelling, bij „adsorptieverbindingen” variabele samenstelling.

Dr. KRUYT is het hiermede oneens. Het komt hem voor, dat achter de medegedeelde mathematische afleidingen geen physisch begrip steekt. De overeenstemming is slechts schijnbaar. Bij een adsorptieverbinding (overigens een ongelukkig woord, dat dan ook door FREUNDLICH niet wordt gebruikt) is het oppervlak de bepalende grootheid, bij een chemische verbinding de massa. De grootheid $\frac{x}{m}$ is dus in verschillende gevallen van verschillende dimensie.

Dr. JONKER antwoordt: dat adsorptie een oppervlaktewerking is, is ten slotte een onderstelling. In hoeverre is bewezen, dat een deeltje, geadsorbeerd aan een ander, op het oppervlak blijft en ze elkaar niet doordringen? Het laatste woord is hier nog niet gesproken. Voorloopig kan men de meeningen slechts tegenover elkaar stellen.

Dr. STORTENBEKER zegt: stel, we hebben twee niet-mengbare vloeistoffen en voegen een derde stof toe, dit met een van beide een chemische verbinding geeft, welke in een van beide oplost, doch zich niet afscheidt. Er is dan toch een chemische verbinding aanwezig; volgens Dr. JONKER zouden we die alleen hebben, als ze zich afscheidt.

Dr. JONKER antwoordt hierop, dat men eerst de constante samenstelling kan nagaan, nadat men de nieuwe stof tot afscheiding heeft gebracht.

Prof. BÖESEKEN merkt op, dat er eenige verwarring blijkt te bestaan. Stelt men zich op het standpunt van de fasenleer, dan kan men slechts een chemische verbinding herkennen, doordat zij zich als nieuwe phase afzondert; men kan dan min of meer nauwkeurig de samenstelling bepalen. Maar stelt men zich op een ander, meer algemeen, standpunt, dan kan men de vorming eener verbinding toch wel door andere eigenschappen, bijv. met behulp van het electrisch geleidingsvermogen, opsporen.

De heer STEENBERGEN wil trachten een brug te ontwerpen bij het meningsverschil KRUYT—JONKER. Bij een bepaald adsorbeërend

praeparaat is het oppervlak evenredig met de massa. We kunnen dus zoowel bij adsorptieverbindingen als bij chemische verbindingen de massa als bepalende grootheid aannemen.

Dr. KRUYT merkt nu op, dat men adsorptie en chemisme niet op één lijn mag stellen. Beschouwen wij de adsorptie van waterstof aan kool, dan geldt ook daar de bekende formule. Maar wie wil dit feit in relatie brengen met de vorming van koolwaterstoffen? De heer JONKER tracht volgens hem geheel verschillende verschijnselen „onder één hoedje te yangen.”

Dr. JONKER zegt: En dan platina en waterstof? Er zijn dus overgangen. Men kan of twee geheel verschillende verschijnselen hebben of niet.

Prof. COHEN wijst nu op het keukenzout, dat zoowel kristallijn als kolloïd kan zijn en waarbij men ook in het laatste geval met een constante samenstelling te doen heeft.

Dr. JONKER antwoordt, dat, als men, van natrium en chloor uitgaande, kolloïd keukenzout verkrijgt, dit geen constante samenstelling zal hebben. Ook zal kolloïd keukenzout met chloor wel een adsorptieverbinding geven.

Hier zou men dus een voor het experiment toegankelijk voorbeeld hebben, zegt Prof. COHEN.

Dr. STORTENBEKER vestigt er de aandacht op, dat reeds VAN BEMMELLEN heeft gezegd, dat in vele gevallen de adsorptieverbindingen de voorloopers zijn van de chemische verbindingen. In die gevallen zou men dan een overgang hebben, in andere niet.

Prof. REINDERS zegt: de zuivere adsorptie mag men wel beperkt rekenen tot het oppervlak, maar daarnaast heeft men toch oplossen van de twee in elkaar. De Heer KRUYT laat dit laatste weg.

Welke dikte moet men echter toekennen aan de oppervlaktelaag? Oppervlaktewerking zal wel steeds door diffusie gevolgd worden. In vele gevallen zal men onder adsorptie juist verstaan het oplossen van vaste stoffen in elkaar. Als typisch voorbeeld noemt hij het oplossen van waterdamp in gesmolten glas. Is dit vast geworden, dan bevat het nog water, hetgeen blijkt bij het experimenteren met glazen toestellen: bij evacueeren en verwarmen wordt het water afgegeven.

Dr. JONKER vestigt ten slotte de aandacht er op, dat men overgangen kent tusschen de lijnen van de door hem gegeven figuur. Het medegedeelde is dus geen mathematisch spel.

Dr. KRUYT zegt: de vraag is, of de formule het gemeenschappelijke van de verschillende verschijnselen beschrijft. Neemt men menging

aan met toepassing van de verdeelingswet, dan komt men tot ongerijmdheden.

Prof. COHEN dankt tenslotte den spreker voor zijn leerzame voordracht, die tot een opgewekte discussie aanleiding heeft gegeven. Men ziet hier duidelijk het nut van voordrachten, als de door de Heeren VOSMAER en JONKER gehoudene (*applaus*).

Hij sluit daarop te ongeveer 1 uur de vergadering.

Boekaankondigingen.

HENSEL's Kritik der Biochemie. Richtigstellung derselben von Dr. med. SCHÜSZLER. 2^e Aufl. Oldenburg, Schulze'sche Hofbuchdruckerei und Verlagsbuchhandlung. Preis M. 0.30.

Dit boekje is geheel van polemischen aard. Daar de stijl zeer onderhoudend is, laat het zich aangenaam lezen.

J. HENSEL heeft in een boek getiteld „Makrobiotik" schrijver's opvattingen, die vermoedelijk in zijn werk „Eine abgekürzte Therapie" zijn neergelegd, bestreden, volgens SCHÜSZLER ten onrechte. Aan de bespreking hiervan en de weerlegging van HENSEL's argumenten is het boekje gewijd.

Het komt mij voor, dat het alleen voor medici en lezers van beide genoemde werken van belang kan zijn. H. I. W.

Lehrbuch der chemischen Technologie von Dr. H. Ost, Geh. Regierungsrat, Professor der technischen Chemie an der Technischen Hochschule zu Hannover. Achte, umgearbeitete Auflage. Mit 299 Abbildungen im Text und 10 Tafeln. Leipzig, Dr. MAX JÄNECKE, Verlagsbuchhandlung, 1914, 732 pp., geb. M. 16.—.

Gaarne wordt hier de aandacht gevestigd op den jongsten druk van dit algemeen bekende en door velen gewaardeerde boek.

Dat na 3 jaren weer een nieuwe uitgave noodig was, wijst er op, dat het — terecht — in talrijke handen komt. De schrijver geeft veel in een kort bestek en verstaat de kunst daarbij duidelijk te blijven.

Voor deze editie zijn nieuw bewerkt de hoofdstukken over petroleum, paraffine en kunstzijde, terwijl die over vloeibare brandstoffen, ammoniak, explosiefstoffen, gisting en een deel der metallurgie sterk gewijzigd werden. Er zijn 23 nieuwe afbeeldingen opgenomen (17 oude vervielen). Genoemd moge hier worden de flesschenmachine van OWEN. W. P. J.

Preservatives and Other Chemicals in Foods. Their use and abuse, By OTTO FOLIN, Ph. D. Harvard Health Talks. Cambridge (Mass.). U. S. A., Harvard University Press, 1914, 60 pp., $\frac{1}{2}$ dollar.

In dit aangenaam geschreven werkje worden, aan de hand van enkele nader beschouwde voorbeelden, eenige algemeene gezichtspunten en vraag-

stukken betreffende het gebruik van chemikaliën bij het conserveeren van voedingsmiddelen behandeld.

Hoewel in de Vereenigde Staten van Amerika strenge wetten op den handel en de behandeling der voedingsmiddelen bestaan, en de verschillende Staten deze nog hebben aangevuld, zoo is men het ook daar nog lang niet eens op het punt van toelaatbaarheid van conserveermiddelen. Er wordt in dit overzichtje o. a. gewezen op de tegenstrijdigheid van de rapporten van Dr. WILEY van het Department of Agriculture, van de z.g.n. Referee Board (een commissie van deskundigen, ingesteld om de giftigheid of schadelijke werking van gebruikte chemikaliën na te gaan) en van het Duitsche Gesundheitsamt, omtrent den invloed op de gezondheid van het gebruik van benzoëzuur en benzoëzure natron, conserveermiddelen waarvan FOLIN om verschillende redenen een uitgebreider toepassing verwacht.

De Pure Food and Drug Act 1906 noemt een voedingsmiddel ondeugdelijk, hetwelk toegevoegde vergiften of andere stoffen bevat, welke schadelijk voor de gezondheid kunnen zijn.

Echt Amerikaansch stelt de schrijver voor om de tot levenslange gevangenisstraf veroordeelden voor zulke proeven te gebruiken, welke den invloed van voortgezet gebruik van kleine hoeveelheden als schadelijk bekend staande stoffen nagaan, om een categorie van menschen te hebben, welke onder uniforme voorwaarden leven, wier gezondheid gemakkelijk te contrôleeren is, en zodoende nog diensten aan de gemeenschap kunnen bewijzen.

Voor al voor chemici, maar ook voor anderen, die bij het keuren of fabricceeren van voedingsmiddelen betrokken zijn, is dit boekje zeer lezenswaard.

W. J. P. P.

Laboratory-Experiments in General Chemistry, designed especially for use with STODDARD's Introduction to general chemistry. Gazette Printing Co., Northampton, Mass.; 22 pp., z. j., 30 dollarcenten.

Dit handleidinkje van STODDARD, dat bedoeld is naast zijn leerboek gebruikt te worden, bevat een 150-tal eenvoudige kwalitatieve proeven op het gebied van anorganische en analytische chemie en een achttal quantitatieve. Het geheel is in catechismusstijl gehouden, vergelijkingen en resultaten moeten door den leerling zelf worden ingevuld. Het gebruik van dit boekje biedt geene voordeelen boven dat van de talrijke, die bij het onderwijs in ons land worden gebezigd.

A. S. R.

Aus Natur und Geisteswelt. Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen Bd. 479: Die Abwehrkräfte des Körpers. Eine Einführung in die Immunitätslehre von Dr. med. HUGO KÄMMERER. Druck und Verlag von B. G. TEUBNER in Leipzig, 1915, geb. M. 1.25.

Schr. is er geheel in geslaagd, het door hem beoogde doel, n.l. op te wekken tot de studie der immuniteitsleer en hiermee verwante takken

van wetenschap, te bereiken. Al moge men zich ook niet met experimenteel onderzoek in deze richting bezig houden, de besproken onderwerpen zijn in de laatste jaren van groote maatschappelijke beteekenis geworden. Men denke slechts aan de syphilis-reactie van WASSERMANN en aan de onderzoekingen op het gebied der chemotherapie van EHRLICH, aan de bestrijding van diphteritis, typhus enz. Andere toepassingen zijn reeds van ouderen datum (bestrijding van pokken, hondsdoelheid enz.).

In sommige opzichten zijn enkele onderwerpen zelfs van chemische beteekenis (eiwitprecipitatiereacties) en hebben zich reeds eene plaats in de analytische chemie weten te verwerven.

Tal van proeven zijn verduidelijkt door afbeeldingen. Al zijn deze soms wel geflatteerd, ze beantwoorden geheel aan hun doel: verduidelijking van het besprokene.

Een zeer eenvoudig duidelijk boekje, dat iedereen, die zich op de hoogte wil stellen van den vooruitgang der immuniteitsleer, kan worden aanbevolen.

H. I. W.

Dr. J. E. VAN DEN AREND, Leerboek der scheikunde. Tweede deel. Te Groningen bij J. B. WOLTERS; 1915, 108 blz., f 1.25.

Dit boek onderscheidt zich van de meeste andere leerboeken der scheikunde al dadelijk door zijne korthed. In 32 bladzijden worden de metalen, in 67 de organische verbindingen behandeld.

Deze beknoptheid kan eene deugd zijn. Vele docenten zullen het op prijs stellen, dat een leerboek slechts de hoofdzaken geeft, die zij dan in hunne lessen naar eigen smaak en overtuiging aanvullen. Maar zooals alle deugden door overdrijving overgaan in ondeugden, zoo is het ook met de beknoptheid; en men is geneigd te vragen, of de schrijver van dit boek niet in die fout vervallen is, als men ziet, dat noch over aardewerk en porcelein, noch over de kwantitatieve bepaling van zilver iets wordt gezegd, terwijl de suikerfabrikage in $3\frac{1}{2}$ regel wordt afgehandeld.

Ook maakt het boek over het geheel niet den indruk van met zorg bewerkt te zijn en zegt de schrijver weleens dingen, die hij ongetwijfeld anders bedoeld heeft, zoo b.v., als hij schrijft dat zinkzouten met zwavelwaterstof geen neerslag geven.

C. H. K.

Encyclopédie des connaissances agricoles: G. PAGES, Le sucre. HACHETTE & Cie., Paris, 1914, 1 fr. 50.

In het eerste gedeelte vindt men een overzicht van de productie en van het verbruik aan suiker in de verschillende landen, zoomede van de totale wereldproductie aan biet- en rietsuiker. Hierop volgt de bespreking van de suikerbiet: de soorten, het suikergehalte, de wijze van oogsten en de aflevering aan de fabriek.

Het tweede gedeelte behandelt het eigenlijke bedrijf van de snijmachine af tot aan het centrifugeeren van de ruwe suiker en het raffineeren hiervan. Een en ander wordt verduidelijkt door fotografieën der verschillende toe-

stellen en van gedeelten der fabriek, alsmede door een algemeen schema der werkwijze.

In het derde gedeelte vindt men behandeld de toepassingen der bijproducten, terwijl PAGES in het laatste gedeelte van het boekje een kort overzicht geeft van de verschillende suikers, alsmede eene bespreking van de voedingswaarde der saccharose en van het saccharinevraagstuk. De samenstelling van verschillende suikerhoudende producten treft men er eveneens aan. Ten slotte een kort historisch overzicht der suikerwetgeving in Frankrijk.

Jammer is het vooral voor de Hollandsche lezers, dat aan de rietsuiker-industrie slechts enkele regels zijn gewijd.

Voor hen, die een snel overzicht van de suikerindustrie willen hebben, is het boekje aanbevelenswaardig, evenals voor degenen, die pas aanvangen met de studie.

De meergevorderden zijn natuurlijk aangewezen op de verschillende goede leerboeken, die op dit gebied bestaan. Voor hen is dit boekje dan ook niet bedoeld.

H. I. W.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Heden is het 10 jaar geleden, dat de firma C. DE BOER JR. te Helder met het drukken van het Chemisch Weekblad is begonnen. De groote zorg, door haar steeds aan het Weekblad besteed; moge ook hier vermeld worden.

Den 6^{en} December is te Arnhem overleden de Heer J. H. VAN EMBDEN, directeur der beetwortelsuikerfabriek „de Klingelbeek”.

Te Amsterdam zijn bevorderd tot apotheker Mejuffrouw M. J. KUIPER, geb. te Amsterdam en de Heeren J. TEMMINCK GROLL, geb. te Helder, U. J. HUBER, geb. te Hellevoetsluis en A. J. VAN DER SLUIS, geb. te Hemrik (Friesland).

Bij Kon. besl. van 24 Dec. is benoemd tot lid van de pharmacopee-commissie Dr. H. L. VISSER, apotheker te Nijmegen.

Bij Kon. besl. van 24 Dec. is o.a. herbenoemd tot assistent bij het Centraal Laboratorium voor de Volksgezondheid te Utrecht de Heer M. WAGENAAR, apotheker.

Bij Kon. besl. van 27 December is tijdelijk benoemd, met ingang van 1 Januari 1916, tot scheikundige-bacterioloog bij 's Rijks bureau voor drinkwatervoorziening, Dr. A. MASSINK, te Utrecht, met gelijktijdige toekenning van eervol ontslag als assistent bij het Centraal Laboratorium voor de Volksgezondheid aldaar; bovendien is benoemd, voor het tijdvak van 1 Januari—31 December 1916, tot assistent bij het Centraal Laboratorium voor de Volksgezondheid te Utrecht, Dr. W. SCHUT, vóór dien scheikundige bij het Kaascontrôle-station te Utrecht.

In No. 12 van den 6^{en} jaargang van de „Aanteekeningen” der N. V. v/h. J. C. TH. MARIUS te Utrecht treft men o.a. een opstel aan over CARL ZEISS, vergezeld van een fraai portret.

De Decemбераfl. van „Vooruitgang v. d. techn. en chemie der suikerind.” bevat o. a. een verslag van de voordracht, door Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS voor het Indisch Genootschap te 's-Gravenhage gehouden over de suiker-industrie in verband met den wereldoorlog.

Een beknopt verslag van de voordracht, door den Heer J. VAN BAREN gehouden in het departement Amsterdam van de Maatsch. van Nijverheid over de venen en de steenkool in ons vaderland, hun wordings-geschiedenis en beteekenis voor handel en nijverheid, is te vinden in de Dec.-afl. van het tijdschrift der genoemde vereeniging.

De voordracht, door Prof. DE HAAS onlangs gehouden in het Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap over het warmtetheorema van NERNST, zal binnen kort in dit Weekblad worden opgenomen.

Aflevering 8/9 van „Teysmannia” (jaarg. 26) bevat o. a. opstellen van Dr. O. DE VRIES (over het aantal parallel-perceelen bij veldproeven) en Dr. A. W. K. DE JONG (over nieuwe tapresultaten bij Hevea brasiliensis).

De December-aflevering van het „Tijdschr. der Maatsch. v. Nijverheid” bevat een belangwekkende mededeeling van den hoofdingenieur der mijnen C. BLANKEVOORT over onze Limburgsche steenkolen, waarbij tevens de aandacht wordt gevestigd op zijn boek over dit onderwerp (verschenen bij M. GERRESF te Heerlen).

In dezelfde aflevering schrijft de Heer WOUTER COOL, c. i., over nieuw industrieel leven in Nederl. Indië (vergelijk dit Weekblad, 1915, blz. 1096).

In het Pharm. Weekbl. van 25 December is de lezing opgenomen, door Prof. VAN DER WIELEN den 17^{den} December gehouden in de vergadering der Vereeniging van Geneeskruidtuinen over de „beteekenis van het kweken van geneeskrachtige planten”.

De glasfabriek „De Bataaf” te Schiedam, welke sedert geruimen tijd stil heeft gestaan, zal weder in werking worden gesteld ¹⁾.

Te Nieuw-Weerdinge (Drente) zijn lagen ijzeroer ontdekt. Men is druk bezig het oer bloot te leggen ¹⁾.

De Mij. „Delfia” te Amsterdam gaat aan de nieuwe zeehaven te Zaandam, een chemische fabriek oprichten en aan dezelfde haven is ook aan de N.V. „Staalwerk” terrein in erfpacht gegeven voor een ijzergieterij ¹⁾.

Verschenen is de internationale atoomgewichtstabel voor 1916. In die voor 1914, voorkomend in Chem. Jaarb. 1915-16, behooren de volgende verbeteringen te worden aangebracht:

C = 12.005, He = 4.00, Lu = 175.0, Pb = 207.20, Pr = 140.9, Ra = 226.0, S = 32.06, Sn = 118.7, U = 238.2, Y = 88.7, Yb = 173.5.

Ontheffingen van uitvoerverboden in Nederland. De aandacht van belanghebbenden wordt er nadrukkelijk op gevestigd, dat het voor eene geregelde behandeling van zaken aanbeveling verdient, dat

¹⁾ Deze drie mededeelingen ontleenen wij aan het Tijdschr. d. Maatsch. v. Nijverh.

zij, die verlotf nodig hebben tot uitvoer uit Nederland van artikelen, waarvan die uitvoer in het algemeen verboden is, zich met hun schriftelijk verzoek wenden tot eene der hieronder vermelde subcommissies uit het Koninklijk Nationaal Steuncomité, t.w.: a. voor artikelen, die verband houden met de nijverheid, tot de „Commissie voor de Nijverheid”, Mauritskade 43, 's Gravenhage; b. voor artikelen, die verband houden met den landbouw, tot de „Commissie in zake de voeding van mensch en dier”, Amaliastraat 2, 's Gravenhage.

Deze commissies hebben in opdracht de bedoelde aanvragen te onderzoeken en daaromtrent aan de Regeering advies uit te brengen.

Octrooien. 1)

Bij het Bureau voor den Industrieelen Eigendom te 's Gravenhage zijn afschriften der aanvragen en blauwdrukken der teekeningen te verkrijgen à ± 20 cts. per bladzijde en à 25 ct. per oppervlakte van 21 × 33 cm.

Openbaarmakingen van 15 Dec. 1915²⁾.

Klasse 4g, no. 3981 Ned., ingediend 16 Jan. 1914. (Voorrang van 16 Januari 1913 af). Verdampcr voor hangend gloeilicht, voor petroleum of andere koolwaterstoffen. Société Anonyme „La Washington” (te Brussel).

Klasse 6b, no. 3526 Ned., ingediend 25 October 1913. Werkwijze voor het vloeibaar maken, versuikeren en fermenteren van zetmeelhoudende stoffen. A. BODIN te Seclin (Noord) en J. EFFRONT te Brussel.

Rijst en graankorrels te ontleden, door er vloeibaarmakende bacteriën op te kweken, is bekend; de methode heet echter geen regelmatige resultaten te geven, en bijv. voor maïs niet geschikt te zijn. Volgens de uitvinding worden nu andere klassen van bacteriën van de soort „subtilis” of „mesentericus” gebruikt. De geweeekte zetmeelhoudende stoffen worden in een zwak alkalisch medium bij minstens 80° C. door culturen van vloeibaarmakende bacteriën omgezet. Die bacteriën worden vooraf gewend aan een zeer stikstofrijk medium, en in tegenwoordigheid van een hoeveelheid lucht gekweekt, die juist voldoende is om hun vloeibaarmakend vermogen maximaal te maken. De na het vloeibaarmaken verkregen oplossing wordt geneutraliseerd. Verdere bijzonderheden laten zich slecht kort weergeven. Het heet, dat de thans gebruikte hoeveelheden diastase meer dan 10 maal zoo klein kunnen zijn, en toch beter resultaat geven. 10½ blz.

Klasse 8l, no. 3949 Ned., ingediend 8 Jan. 1914. (Voorrang van 20 Jan. 1913 af). Werkwijze tot het vervaardigen van onbrandbare papieren dakbedekking en soortgelijke stoffen. R. O. MEYER te Hamburg.

De impregneer-middelen voor die dakbedekking zijn in den regel zeer brandbaar. Toevoegsels als waterglas, cement, asbest verminderen dit eenigszins, maar bij verhitting (brand) smelt het brandbare product er uit. Daarom worden nu toevoegingen gekozen, die door hun physische eigenschappen gemengd blijven met het brandbare product. Fosforzure esters van phenolen (enkelvoudig of gemengd) heeten hiervoor geschikt te zijn. 5 blz.

Klasse 10a, no. 5269 Ned., ingediend 10 October 1914. Vuurmakermachine. A. SISSELAAR J. PETERSZON te Amsterdam.

Klasse 12a, no. 1911 Ned., ingediend 14 Januari 1913. Werkwijze en toestel voor het verdampen, destilleeren en dergelijke bewerkingen Techno-Chemical Laboratories, Limited te Londen.

De werkwijze heeft betrekking op verdampen, waarbij de damp wordt gecomprimeerd om zijn temperatuur te verhoogen, en daarna als verwarmend medium gebruikt. Een vroegere aanvraag heeft ten doel een gecombineerde methode te beschermen, waarbij de vloeistof mechanisch in

1) Bewerkt door Dr. A. J. C. DE WAAL.

2) Zie voor de vorige openbaarmakingen Chem. Weekbl. 1912, 1913, 1914 en 1915.

circulatie gebracht wordt, en als boven gezegd, verhit wordt, waarbij de verwarmende damp niet meer dan 1 à 2° C. warmer is dan de te verhitten vloeistof. Thans wordt, in die richting verder gaande, beschreven, hoe de verdamping in verschillende fasen geschiedt, waarbij in elke volgende fase de compressie van den damp verhoogd wordt in verband met de stijging van het kookpunt der vloeistof, die uitgedampt wordt. 15 blz. 5 dubb. en 1 enk. teek.

Klasse 12i, no. 3208 Ned., ingediend 26 Augustus 1913. (Voorrang van 27 Augustus 1912 af). Werkwijze voor de vervaardiging van natriumhydrosulfiet, gebaseerd op de uitzetting van watervrij vloeibaar zwaveligzuur. L. DESCAMPS te Lille.

Watervrij, vloeibaar SO_2 wordt in een mengsel van water en zinkpoeder geleid (waarbij een afkoeling ontstaat door het gasvormig worden van dat gas), terwijl na afloop der reactie natronloog van 45–50° B $\acute{e}$ toegevoegd wordt, om een zeer-weinig-water-houdend zinkoxyde te verkrijgen. De afscheiding der zinkzouten wordt verzekerd door toevoeging van Na_2CO_3 of i. d. $2\frac{1}{2}$ blz.

Klasse 12o, no. 4457 Ned., ingediend 3 April 1914. (Voorrang van 22 Januari 1914 af). (Aanvulling van octrooiaanvraag no. 4455 Ned. Zie D. I. E. van 1 October 1915, A rubriek 1). Werkwijze voor het bereiden van ureumderivaten der naphthalinereeks. Farbenfabriken vorm. F. BAYER & Co., A. G. te Leverkusen en te Elberfeld.

Verschillende van deze ureumderivaten dienen ter bestrijding van bloedparasieten. 1.8-aminonaphtolsulfonzuren, waarvan in de aminogroep een waterstofatoom door een aminoaryl-vetzure of een aminoaryl-olefiencarboonzure groep of haar derivaten of door meer dan een van die groepen achter elkander gekoppeld of door een combinatie dezer groepen onderling of met aminobenzoyl- of aminobenzolsulfonylgroepen of haar derivaten in willekeurige volgorde gesubstitueerd is, worden met phosgeen behandeld. 4 blz.

Klasse 12o, no. 4458 Ned., ingediend 3 April 1914. (Voorrang van 20 Februari 1914 af). (Aanvulling van octrooiaanvraag no. 4455 Ned. Zie D. I. E. van 1 October 1915, A rubriek 1). Werkwijze voor het bereiden van ureumderivaten der naphthalinereeks. Farbenfabriken vorm. F. BAYER & Co., A. G. te Leverkusen en te Elberfeld.

Als boven. Men behandelt α - of β -naphtylamineesulfonzuren, waarvan een waterstofatoom der aminogroep door een aminoaryl-, een aminoarylsulfonylgroep of haar derivaten (of door meer dan één gelijke of verschillende dezer groepen in willekeurige volgorde achter elkaar gekoppeld), gesubstitueerd is, met phosgeen. 3 blz.

Klasse 13a, no. 5537 Ned., ingediend 27 Januari 1915. (Voorrang van 2 Febr. 1914 af). Ketelinstallatie met één of meer vooraan of achteraan liggende ketels. A. WINANDS te Gera-Unterrinhaus.

Klasse 21f, no. 3827 Ned., ingediend 18 December 1913. Electricische handlamp. A. SCHRADER te Castrop i. W.

Klasse 22g, no. 5025 Ned., ingediend 15 Juli 1914. (Voorrang van 27 December 1913 af). Werkwijze ter verhindering van het beslaan en bevriezen van vensterruiten en het daaraan blijven hangen van regendruppels. H. SCHROER te Düsseldorf.

De ruit (die droog en koud moet zijn), wordt van binnen of van buiten met een flanellen doek, gedoopt in verdund sap van appels of sinaasappels, afgewreven. (65 % appelsap, of 50 % sinaasappelsap). 1 blz.

Klasse 23b, no. 5424 Ned., ingediend 17 December 1914. Verbeterde werkwijze voor de behandeling van vloeibare koolwaterstoffen. Standard Oil Company (of Indiana) te Whiting.

Koolwaterstoffen der paraffinereeks met kookpunten boven 260° C. moeten in gasoline e. d. omgezet worden, door afdestilleeren van een gedeelte van de vloeistof bij 340° tot 450° C. en minstens 4 atmosf. druk. Deze bekende methode wordt nu met beter resultaat uitgevoerd in tegenwoordigheid van contact-opervlakken van groote afmeting, die in de vloeistof of in den damp geplaatst worden. Staal, messing, koper, als plaat of gaas, ook asbest

en glas heeten bruikbaar. Een verklaring der werking wordt niet gegeven. 5 blz. 2 teek.

Klasse 24d, no. 5066 Ned., ingediend 20 Juli 1914. (Voorrang van 27 April 1914 af). Ontslakkingsinrichting voor vuilverbrandingsoven. Stettiner Chamotte-Fabriek Actien-Gesellschaft vormals Didier te Stettin.

Klasse 28b, no. 5204 Ned., ingediend 3 September 1914. Werkwijze en inrichting voor het versieren van leer. United Shoe Machinery Company te Paterson.

Het leer wordt elastisch opgespannen in een raam, en de vleeschzijde aan warmte blootgesteld, zoodat die zijde meer krimpt dan de verfszijde. Op de laatste ontstaan dan „versieringen” d. w. z. vele rimpels van wisselen de grootte en vorm. 4 blz. 1 teek.

De fijingemaakte, en zoo noodig gerooste, zinkhoudende producten worden behandeld in een filterpers of derg. toestel, opdat het uitloogen en filtreren *gelijktijdig* zal geschieden. 8 blz. 1 dubb. teek.

Klasse 31a, no. 5090 Ned., ingediend 24 Juli 1914. Verbeterde vorm van smeltkroezen. ISAIAH HALL te Birmingham.

Klasse 40a, no. 4754 Ned., ingediend 23 Mei 1914. (Voorrang van 24 September 1913 en 8 October 1913 af). Werkwijze tot het extraheeren van zink uit zijn erts en producten. The Metals Extraction Corporation Limit., Londen.

De fijingemaakte, en zoo noodig gerooste, zinkhoudende producten worden behandeld in een filterpers of derg. toestel, opdat het uitloopen en filtreren *gelijktijdig* zal geschieden. 8 blz. 1 dubb. teek.

Klasse 42f, no. 4160 Ned., ingediend 17 Februari 1914. (Voorrang van 17 Februari 1913 af). Verbetering aan een weegschaal met dubbele gewichtsbalans. The Toledo Scale Company te Toledo. 8 blz. 1 teek.

Klasse 80c, no. 3343 Ned., ingediend 19 September 1913. Stooktoestel voor ovens ten dienste der kleindustrie. C. QUICK te Zalt-Bommel.

Klasse 81c, no. 5666 Ned., ingediend 4 Maart 1915. (Voorrang van 24 December af). Papieren tube. Firma HEINRICH RAU te Lüdenscheld i. W.

Verleende Octrooien.

Klasse 1a, no. 727, 12/6 '15. Zeefwaschmaschine voor korrelig materiaal. K. HIRTZ en A. KRAHE, beiden te Würselen.

Klasse 4g, no. 818, 5/8 '15. Verbetering aan dampbranders. A. I. BLANCHARD en E. H. A. BURGOYNE te Londen.

Klasse 10a, no. 568, 26/2 '15. Verbetering in de sluiting van een ovenkamer. Firma A. KLÖNNE te Dortmund.

Klasse 12i, no. 783, 22/7 '15. Werkwijze tot het verkrijgen van een stabiel mengsel van bisulfieten en bisulfaten van alkaliën. L. NONNET te Brussel.

Klasse 12o, no. 525, 15/1 '15. Werkwijze ter bereiding van de isomere wijnsteenzuren. Royal Baking Powder Company te New-York.

Klasse 32a, no. 332, 29/8 '14. Verbetering aan een glastreken met generatorgas-verhitting. W. W. PILKINGTON te Prescott.

Klasse 32a, no. 587, 9/3 '15. Verbetering aan een buigzame tafel voor het buigen van spiegelglas. Les Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St. Gobain Chauny et Cirey (Soc. An.) te Parijs.

Klasse 40a, no. 844, 27/8 '15. Verbetering aan een toestel voor het amalgameeren. W. CARSON te Sydney.

Klasse 64c, no. 996, 25/11 '15. Verbetering aan een syphonflesch. A. M. SLOSS te New-York.

Klasse 79e, no. 425, 17/10 '14. Werkwijze tot het fermenteren van tabaksap. Dr. T. OELENHEINZ te Karlsruhe.

Klasse 80a, no. 859, 11/9 '15. Toestel tot het omroeren en afvoeren van bezonken massa's, zooals stijfsel, klei en dergelijke. Firma VIKTOR TASCHL & Cie te Weenen. I.

Klasse 80b, no. 546, 4/2 '15. Verbetering eener werkwijze ter bereiding van witkalk. D. DUBEAULT te Chatellerault, Vienne.

Vraag 'en aanbod (Gratis).

Te koop gevraagd 1):

alcohol (absolute) †
 aluminiumsulfaat (Ned. fabr.) †
 amaril (Ned. fabr.) †
 asbest (ruwe) †
 asbestcompositie †
 azijnzuur †
 azijnzuuranhydride †
 benzoÏlchloride †
 bismuth †
 bismuthzouten †
 blauwsteen (Ned. fabr.) †
 bloedmeel (Ned. fabr.) †
 bijtende soda †
 carbide †
 cellon †
 chininesulfaat †
 chloorkalk †
 codeïne †
 coffeïne †
 dennennaaldolie (Siberische) †
 dimethylaniline
 graphiet †
 hars †
 harslijm †
 hexamethyleentetramine †
 kaliumchromaat †

kaneelzuur †
 kiezelzuur †
 kopererts (rood, gemalen) †
 kopervitriool (Ned. fabr.) †
 lithiumchloride †
 magnesiumspaaanders †
 montaanwas (geraff., witte) †
 natriumphosphaat †
 o-toluidine
 platina, zie adv.
 phenolphthaleïne †
 phosphorbrons †
 pyriet †
 quebracho-extract †
 salicylzuur †
 salpeterzuur †
 sesquisulfiet †
 sumak †
 tetrachloorkoolstof †
 traan †
 wolvet †
 xylol (ruwe) †
 zoutzure morphine †
 zwavelkoolstof †
 zwavelzuur (sterk) †

Te koop aangeboden:

aluminium (platen) †
 amylalcohol (Ned. fabr.) †
 antimoon †
 bariumsulfaat (Ned. fabr.)
 bestrijdingsmiddelen voor planten-
 ziekten, zie adv.
 boterzuur †
 chemicaliën voor analytische, me-
 dische en technische doeleinden,
 zie adv.
 chemische en pharmaceutische
 producten, zie adv.
 chloorcalcium †
 eierdooiers †
 eigeel †
 eiwit †
 eiwit (eenden-) †
 eiwit (kippen-) †
 Epsom-zout †
 fluorwaterstofzuur †
 gambier (cubes) †
 houtmeel †
 houtskool †
 indicatoren, zie adv.
 jodium (resubl.) †
 kamfer †
 kleurstoffen, zie adv.

koperblad †
 mirbanoliesurrogaat †
 moffellakken (Ned. fabr.) †
 naphtaline (schubben) †
 natriumbicarbonaat †
 normaaloplossingen, zie adv
 opiossingen voor bacteriologisch
 onderzoek, zie adv.
 palmolie †
 paraffine, vloeibare †
 paraffine-was (zuivere) †
 pepermuntolie †
 platina, zie adv.
 potasch †
 phosphorzuur †
 reagentia (zuivere), zie adv.
 ricinusolie †
 salpeterzuur, zie adv.
 schelpkalk, zie adv.
 tannine †
 terpentijnsurrogaat †
 vanilline †
 zink (blekken) †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavel (bloem) †
 zwavelzuur, zie adv.

1) Bij aanbieding moet worden vermeld, of de stof al of niet van Neder-
 landschen oorsprong is.

De met $\dagger$ gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

 Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915-16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

- G. F. NIJENHUIS, Verslag over de proefvelden der groep Sitoebondo van het Proefstation voor de Java-suikerindustrie, oogstjaar 1914. Meded. v. h. Proefstat. v. d. Java-suikerind. V, No. 18.
 J. KUIJPER, Bijdragen tot de physiologie der huidmondjes van *Saccharum officinarum* L. Ibid. V, No. 19.
 P. E. KEUCHENIUS, Waarnemingen over ziekten en plagen bij tabak. Meded. v. h. Besoekisch Proefstation, No. 19.
 Catalogus van het ingenieursbureau F. W. BAKEMA, Amsterdam, betreffende „Fertiliser Works Machinery” (Machines spéciales pour usines d'engrais chimiques).

Ingekomen verhandelingen.

- A. VOSMAER, Speciaal staal.
 H. I. WATERMAN, Het saccharosegehalte van aardappelen in verband met ouderdom en voorbehandeling met vloeibare lucht.

Correspondentie.

J. te D. Van de onder redactie van Prof. ULLMANN verschijnende „Enzyklopädie der technischen Chemie” zijn thans twee deelen gereed, resp. 814 en 800 blz. tellend. De behandeling is daarmede genaderd tot „Braunkohle”.
 Spoedig hopen we nadere mededeelingen over deze belangrijke uitgave te kunnen doen.

R. te L. Lees „De Ned. Overzeetrust-Maatschappij” door Mr. G. KELLER. Deze brochure zal U vermoedelijk voldoende inlichten.

P. te A. Het Journal of the Iron and Steel Institute van de laatste 20 jaren en de Carnegie Scholarship Memoirs (van vol. I af) kunt U tweedehands krijgen bij W. HEFFER and Sons Ltd., Cambridge (England).

B. te 'sG. „Thoran”, het door den Heer SCHERINGA genoemde phosphoresceerende radiumhoudende praeparaat, is verkrijgbaar bij de firma KOOL & Co. te Amsterdam (Keizersgracht 183).

R. te A. U kunt heen op hout kitten met een oplossing van celluloid in aceton.

G. te Z. In de „Nouvelle collection scientifique” van FÉLIX ALCAN (Paris) is in 1913 verschenen een boek van Prof. L. MARCHIS over „Le froid industriel” (fr. 3.50).

Zie ook: G. GÖTTSCHE, Kältemaschinen und ihre Anlagen, Berlin, 1915 (fünfte Auflage).

K. te A. Misschien kan U van dienst zijn: G. MARTIN, Chlorine and chlorine products, including the manufacture of bleaching powder, hypochlorites, chlorates etc. (London, CROSBY LOCKWOOD and Son).

J. te G. In de „Sammlung-Vieweg” zijn tot nu toe op chemisch gebied de volgende boeken verschenen: E. DONATH u. A. GRÖGER, Die flüssigen Brennstoffe (M. 2.—), W. FAHRION, Die Härtung der Fette (M. 3.—), C. von GISEWALD, Peroxyde und Persalze (M. 2.40), A. GÖCKEL, Die Radioaktivität von Boden und Quellen (M. 3.—), R. KREMAN, Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen (M. 2.40), E. LIEBREICH, Rost und Rostschutz (M. 3.20), S. LORIA, Die Lichtbrechung in Gasen als physikalisches und chemisches Problem (M. 3.—), C. OPPENHEIMER, Stoffwechselermente (M. 2.80), S. SIDERSKY, Brenneirefragen (M. 1.60). Verscheidene zijn reeds in dit Weekblad besproken. (Zie de registers der besproken boeken in de jongste jaargangen).

C. te D. Het werkje van DESCH over „Intermetallic Compounds” is verschenen in 1914 bij LONGMANS, GREEN and Co. Het kost 3 shilling.

Kan een der lezers noemen een *Nederlandsch* werk over de chemie en de technologie der zeepbereiding, dat tevens iets bevat omtrent de meest gebruikte oliën en vetten en omtrent de verwerking van de afvalproducten, speciaal de glycerine? Zoo niet, dan een Duitsch boek?

Den vrager naar een fabriek van vloeibaar SO_2 (afl. 52 van 1915) wordt in overweging gegeven inlichtingen aan te vragen aan de Bataafsche Petroleum-Maatschappij, Lange Vijverberg, 's-Gravenhage (Technische Afdeling).

Een onzer lezers schrijft: „Herhaaldelijk ontvangen wij aanvragen van verschillende chemikaliën voor het buitenland met verzoek, zoo wijzen niet zelf fabricceeren, om een opgaaf van andere chemische fabrieken hier te lande. Dit bevestigt mij nog meer in mijn meening, dat wij hier een band moeten vormen tusschen de verschillende chemische fabrieken.”

Het bekend maken in het buitenland, dat in Chem. Jaarb. 1915-'16 een lijst van Nederlandsche chemische fabrieken voorkomt, zou o.i. ook reeds van belang zijn.

Ook de firma L. J. M. KRUL te Rotterdam (Gaffelstraat 27) en Dr. G. C. A. VAN DORP te Katwijk aan Zee, kunnen inlichtingen geven over zwaveligzuur.

Ter bespreking zijn ontvangen:

J. CAMPBELL BROWN, Essays and Addresses; London, 1914, 208 pp.

L. WOLF, Reduktion von Halogenphosphor; Berlin, 1915.

W. C. RÖNTGENS Grundlegende Abhandlungen über die X-Strahlen (zum siebzigsten Geburtstag des Verfassers); Würzburg, 1915, mit 1 Porträt. ADOLF VON BAYER zur Feier seines 80. Geburtstages; Berlin, 1915, mit 1 Porträt.

C. H. KETNER, Scheikundige vraagstukken, 4^e druk; Groningen, 1915.

Leden der Nederl. Chem. Ver., die deze boeken eerstdaags wenschen te bespreken, gelieven zich spoedig te wenden tot den Redacteur. De boeken worden het eigendom van de besprekers.