

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 20.

13 Mei 1916.

13^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Verzoek van den Redacteur. — Verslag van de Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging, gehouden op 29 April te Amsterdam, waarin zijn opgenomen de gehouden voordrachten of samenvattingen daarvan. — Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN, Naar aanleiding van E y k m a n 's formule. — Boekaankondiging. — Personalía, vacatures, industriëele mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Lid:

G. DE CLERCQ, Parallelweg 1^a, Eindhoven,
voorgedragen door L. DE WEERD, scheik. ing. en L. HAMBURGER, scheik. ing.

Adresveranderingen:

Dr. G. H. LEOPOLD, Oosterstraat 36^a, Groningen.
Dr. B. R. DE BRUIJN, Villapark 265ⁱ, Wageningen.
H. G. VAN DER WAALS, scheik. ing., ass. T. H., Proveniersstr. 72^a, Rotterdam.
Dr. J. H. COERT, Suikerproefstation, Pasoeroean, Java.
L. R. VAN DILLEN, scheik. ing., Westerkade 5^{abis}, Utrecht.
Dr. H. C. S. SNETHLAGE, Martinikerkhof 22^a, Groningen.
W. P. SMIT, scheik. ing., Anna van Saxenstraat 29, 's-Gravenhage.
C. BLOMBERG, apoth., Crémmerplein 16, Amsterdam.

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

Verzoek van den Redacteur.

Men wordt dringend verzocht verhandelingen geheel persklaar in te zenden (vergelijk Chem. Weekbl. 1915, blz. 240 ¹⁾) en bij de correctie van drukproeven de gebruikelijke correctietekens toe te passen (zie bijv. het op blz. 80 van Chem. Weekbl. 1916 genoemde werkje).

¹⁾ Een afdrukje van de daar gegeven mededeeling over literatuuraanhaling wordt op aanvraag gaarne toegezonden.

ALGEMEENE VERGADERING DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING OP 29 APRIL 1916.

De Voorzitter, Dr. A. LAM, opent te half elf de vergadering en zegt het volgende: „Bij de opening dezer algemeene vergadering begin ik met de verklaring, dat zij bedoeld is als een buitengewone en dat mitsdien geen der reglementaire of statuaire bezigheden op haar agenda zijn geplaatst. Uit dit karakter volgt tevens, dat Gij van mij niet verwacht een overzicht van de fata en gesta van het vereenigingsjaar.

„Welkome aanleiding tot deze vergadering is geweest de bereidverklaring van Prof. HOLLEMAN, om mededeeling te doen van de uitkomsten van een onderzoek van de wetenschappelijke nalatenschap van den Groningschen Hoogleraar EYKMAN; ik breng onzen Oud-Voorzitter bij voorbaat dank voor de belangstellende welwillendheid hierdoor weder gegeven.

„Voor de eerste maal heeft het Bestuur gemeend aan deze Algemeene Vergadering te mogen verbinden een tweetal sectie-vergaderingen. Het is daarbij uitgegaan van het denkbeeld, dat naast vakonderwerpen van algemeen belang, naast uitgebreide studies over een bepaald onderdeel der wetenschap of uitvoerige overzichten over den oogenblikkelijken stand van eenig vraagpunt op het gebied der zuivere of der toegepaste wetenschap, de gelegenheid moest worden gegeven tot het doen van korte mededeelingen uit eigen studie of ervaring in het laboratorium geboren. Terwijl nu echter voor de eerst bedoelde onderwerpen belangstelling mag worden verwacht van alle leden onzer Vereeniging, zullen de laatst bedoelde daarvan alleen verzekerd kunnen zijn, indien zij behandeld worden in een engeren kring van meer speciale vakgenooten. Anders gezegd: terwijl de zuivere uiteenzettingen alleen belang ontleenen aan de samenbindende kracht, die zij op de leden uitoefenen, aan de vorming van een middelpunt, waarom ieder onzer zich gaarne schaart, zullen de door het bestuur bedoelde kleine mededeelingen alleen dan goed gevolg hebben, indien zij er in slagen de leden te verdeelen. Immers zij ontleenen hare waarde aan de gelegenheid tot gedachtenwisseling, die alleen dan vruchtbaar, d.i. nieuw levenwekkend, zal zijn, als zij plaats grijpt tusschen deskundigen in engeren zin en in een kring, waarin ook opmerkingen van oogenschijnlijk klein belang, een gretig

oor vinden. De gedachtenwisseling moet motiveeren, waarom zij zijn uitgesproken en niet enkel in geschrifte gepubliceerd.

„Bestaat er geen gevaar dat de hierbij noodzakelijk blijkende verdeeling het doel onzer Vereeniging zal verzwakken? Naar mijne meening geenszins; veeleer mag men verwachten, dat de Vereeniging krachtiger zal bloeien, naarmate zij meer belangstelling onder de leden weet te wekken. Een krachtig middel daartoe kan juist deze specialiseering zijn.

„Het Bestuur wenscht deze nieuwe richting in de Vereeniging beschouwd te zien als een proefneming, die, als zij slaagt, bestendig kan worden en voor verdere uitbreiding door verdeeling vatbaar is. Aanvankelijk heeft men gemeend de verdeeling zooveel mogelijk te moeten beperken; het Bestuur zal echter gaarne medewerken tot eenige vergrooting van het aantal secties in volgende vergaderingen van gelijke strekking, zoodra de noodzakelijkheid of de wenschelijkheid daarvan blijkt. Ik verwacht daarbij den steun onzer leden, overtuigd als ik ben, dat een bundel van innerlijke eenheden sterker moet zijn dan een centraal lichaam met zwakkeren samenhang”.
(*applaus*).

De Voorzitter verleent nu het woord aan Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN, die een voordracht houdt over de refractometrische onderzoekingen van wijlen Prof. J. F. EYKMAN. Het volgende is daarvan een resumé.

EYKMAN heeft bij bijna al zijne onderzoekingen van de refractie gebruik gemaakt.

Het eerste, meer speciale, onderzoek betrof echter de sirih. Tijdens zijn verblijf op Java zag hij inlanders de sirihbladeren, bestreken met wat kalk en catechu, kauwen en trof het hem, dat de werkzame bestanddeelen dezer bladeren, die toch zoo algemeen als genotmiddel in gebruik zijn, onbekend waren.

Hij isoleerde uit die bladeren o.a. een phenol $C_6H_{10}O$, *chavicol* genaamd (naar *chavica betle* = sirih). Daar de methylaether bij oxydatie anijszuur gaf, moet *chavicol* de structuur $HO.C_6H_4.C_3H_5(1,4)$ hebben. Nu was echter genoemde methylaether *niet* identiek met anethol $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$. In *chavicol* moet dus de groep C_3H_5 de structuur $-CH_2.CH:CH_2$ hebben, dus eene allylgroep zijn, terwijl die groep in anethol propenyl is; want deze laatste verb. kan synthetisch aldus bereid worden: $CH_3O.C_6H_4.CO + CH_3.CH_2.CO_2H = H_2O +$
 $+ CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_2.[CO_2]H \gg CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$.

Bij onderzoek der refractie werd toen gevonden, dat de moleculaire refractie van anethol hooger was dan die van methylchavicol. Zook ook voor iso-eugenol en eugenol, isosafrol en safrol (shikimol).

Door BRÜHL is dit verschijnsel veel later *exaltatie* genoemd.

EYKMAN onderzocht ook nog een aantal andere soortgelijke gevallen en bewees daardoor, dat men zoo refractometrisch de structuur der groep C_8H_8 kan bepalen. Hij toonde aan, dat de groep allyl door koken met alcohol, kali in propenyl overgaat. Hierop berust de technische bereiding van vanilline. Dit onderzoek is van 1890.

De groote serie zijner refractometrische onderzoekingen begint echter eerst in 1894 en is tot aan zijn overlijden voortgezet.

Spreker geeft hier een beknopt overzicht van het werk van LANDOLT, BRÜHL, GLADSTONE en DALE waaruit de atoomrefracties zijn afgeleid. EYKMAN had zich tot taak gesteld om de refractometrie der organische verbindingen aan eene algeheele revisie te onderwerpen. Hiertoe was vooreerst eene verbetering der apparatuur noodig; aan de hand der opgestelde toestellen geeft spreker eene beschrijving van de pyknometers en van den refractometer van EYKMAN. De theoretische grondslag voor zijn refractometer is als volgt: Voor een brekingsindex van 1.6732 en een brekenden hoek van het prisma van 50° is de minimumdeviatie 40° . Brengt men in het prisma eene minder sterk bekende vloeistof, dan is de minimumdeviatie kleiner. Laat men het prisma nu om eene verticale as wentelen, dan is weder eene deviatie van 40° te krijgen. In dien stand meet hij den invalshoek J en verkrijgt dan de formule (φ = brekende hoek van het prisma):

$$\operatorname{tg} i = \frac{\sin \varphi}{\frac{\sin (\varphi + 40^\circ - J)}{\sin J} + \cos \varphi}$$

waaruit $n = \frac{\sin J}{\sin i}$. Enkel J behoeft dus gemeten te worden. Spreker demonstreert vervolgens de thermometers, door EYKMAN zelf vervaardigd.

Ter afleiding van n heeft EYKMAN tabellen samengesteld, die echter eerst in 1909 zijn gepubliceerd. Spreker toont deze en beschrijft hunne inrichting. Deze tabellen zijn gedeeltelijk door EYKMAN zelf en enkele assistenten, grootendeels door den Heer RONDEEL, berekend.

Terwijl EYKMAN vroeger metingen der refractie van de 3 H-stralen deed, heeft hij in later jaren ook nog die van de 5 He-stralen uitgevoerd, zoodat talrijke metingen aan org. verb. over 8 stralen loopen.

Het voordeel van EYKMAN's toestellen is voornamelijk daarin gelegen, dat men tot 140° er mede kan gaan. Spreker beschrijft nu in het kort, PULFRICHS toestel, waarbij de verwarmingsinrichting onvoldoende is.

De noodzakelijkheid om bij hogere temperaturen te werken zal hoe langer hoe dringender worden, omdat tal van vaste stoffen dan direct op hunne refractie kunnen worden onderzocht. In oplossing is dit altijd onzekerder. EYKMAN is hierin zijne tijdgenooten ver vooruit geweest met zijne, reeds in 1894 uitgevonden, toestellen.

Indien dit echter goede resultaten zal hebben, moet men eene formule voor de mol. refr. hebben, die feitelijk onafhankelijk van de temp. is. Want eerst dan zijn de resultaten, die bij uiteenlopende temperaturen zijn verkregen, strikt vergelijkbaar. In gebruik waren de formules van GLADSTONE en DALE (G. en D.) $\frac{n-1}{d}$ en van LORENTZ (L.) $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$.

Spreker beschrijft nu de uitvoerige studie van EYKMAN aangaande deze formules aan de hand van een uitgebreid feitenmateriaal, waaruit volgt: 1^o. die van G. en D. geeft bij stijging der temp. dalende waarden; 2^o. die van L. stijgende en wel sterker dan de dalende van G. en D. Correcties bleken onzeker te zijn. EYKMAN stelde daarom eene eigen formule op, waartoe hij op de volgende wijze kwam: De formule van G. en D. kan ook geschreven worden: $\frac{n^2-1}{n+1} \cdot \frac{1}{d}$. Zij onderscheidt zich dan enkel van de formule van L. door den noemer. Er moet dus een noemer te vinden zijn, waardoor de uitdrukking werkelijk constant blijft. $\frac{n^2-1}{n+0.4} \cdot \frac{1}{d}$ voldoet hieraan, voor temp. intervallen tot 120^o toe, zooals uit eene geprojecteerde tabel blijkt. De superioriteit dezer formule werd wel erkend; toch werd zij niet gebruikt, omdat zij empirisch is.

De eigenlijke stand dezer zaak is echter volgens spreker deze: feitelijk hebben andere chemici nooit anders dan bij gew. temp. refracties bepaald. Alsdan zijn alle drie de formules even bruikbaar. Maar zoodra over een grooter temp.-traject gewerkt zal moeten worden, zal de verdienste van E.'s formule meer algemeen worden erkend.

Na deze verbeteringen aan apparatuur en aan de formule heeft EYKMAN voornamelijk 3 thema's bestudeerd:

1) de refr. waarde der homologie (CH₂-groep), 2) invloed der dubbele bindingen, 3) invloed der ringbindingen:

Homologie. Hiervoor heeft hij een zeer uitvoerig experimenteel materiaal (75 verb.) gebezigd. Door meting aan de serie der onverzadigde zuren bemerkte hij, dat de mol. refr. der lagere termen goed overeenstemden met de waarden, berekend met de atoomrefr. van BRÜHL, terwijl dit met de hogere termen niet het geval is. Daarom heeft hij toen metingen aan verzadigde zuren verricht, omdat hij meende, dat de afwijkingen zouden veroorzaakt worden door de ver-

schillende plaats der dubbele bindingen. Maar bij de zuren propionzuur – cerotinezuur ($C_{27}H_{54}O_2$) vertoonde zich hetzelfde verschijnsel. Het bleek nu, dat de refr. waarde van CH_2 enkel verlaagd is in de eerste termen der homologe reeks, maar verderop merkwaardig constant wordt. Ook in de homologe reeksen der verz. primaire alcoholen, der ketonen, der zuuramiden en der nitrilen wordt hetzelfde verschijnsel waargenomen en overal heeft CH_2 dezelfde waarde n.l. 7.587 (A. ¹⁾, G. en D.) of 10.27 (α ²⁾, E.).

De afwijking van de constante waarde, die CH_2 voor de eerste termen der homologe reeksen vertoont, is soms positief, in andere gevallen negatief.

In bovengenoemde reeksen is de waarde van CH_2 kleiner bij de begintermen; in de reeksen der aminen, alkyljodiden, phenylaethers en arom. koolw. echter grooter. Wat deze laatsten betreft, kan men daardoor hunne structuur bepalen, want

$$CH_2 \text{ direct aan de kern} = 7.93 \text{ (A., G. en D.)}$$

$$CH_2 \text{ als lid eener alkylgroep} = 7.59.$$

$$\text{Dus durol } C_6H_2(CH_3)_4 = 42.25 + 4 \times 7.93 = 93.97;$$

$$\text{maar butylbenzol} = 42.25 + \underset{C_6H_6}{23.25} + \underset{C_3H_6}{7.59} = 73.09;$$

$$\text{pentamethylbenzol} = 42.25 + 5 \times 7.93 = 81.90;$$

$$\text{maar amylobenzol} = 42.25 + 23.25 + 2 \times 7.59 = 80.68.$$

Uit het groote aantal onderzoekingen over de waarde van CH_2 werd als normale waarden ten slotte gevonden: $\alpha = 4.60$, $\beta = 4.67$ (L.). EISENLOHR berekende 17 jaar later $\alpha = 4.598$, $\beta = 4.668$. Toch is deze overeenstemming zuiver toevallig (zie blz. 522).

De constantheid van CH_2 voor de hoogere termen brengt met zich mede, dat ook de eindstandige groepen constante refr. waarden moeten hebben. EYKMAN leverde er het bewijs voor, door uit de mol. refr. van verb. $X(CH_2)_nX$ en $Y(CH_2)_nY$, die van verb. $X(CH_2)_nY$ te berekenen en met de waarneming te vergelijken. Hij onderzocht hiervoor 33 nieuwe verbindingen. Spr. toonde door eene tabel de buitengewoon fraaie overeenstemming tusschen de gevonden en de berekende waarden aan.

Met de formule E is $CH_2 = 10.26$ en $H_2 = (C_nH_{2n+2} - C_nH_{2n}) = 3.69$ voor (α).

EYKMAN zelf heeft naast zijne eigen formule ook steeds die van G. en D. en van L. gebruikt.

¹⁾ Licht van oneindige golflengte (formule van CAUCHY).

²⁾ α -straal van het H-spectrum.

Cyclische verbindingen. Wederom onderzocht hij hiervoor een zeer uitgebreid materiaal (37 verz. cycl. verb.). Ter bekorting geeft Spr. in het vervolg enkel de waarden voor H_α en voor de dispersie enkel $H_\beta - H_\alpha (\beta - \alpha)$.

Bij vergelijking der mol. refr. van C_nH_{2n} cycl. met verz. C_nH_{2n+2} verkrijgt men voor H_2 4.41, dispersie 0.065 in plaats van 3.69 en 0.03 ($\beta - \alpha$).


Het ligt voor de hand om dit aan de ringbinding toe te schrijven. De zaak is echter meer gecompliceerd. Want

- 1^o. De dispersie van CH_2 ($\beta - \alpha$) is door de ringsluiting onveranderd gebleven (0.168 in plaats van 0.170) en dispersie vooral is constitutief.
- 2^o. De waarde van H_2 ondergaat verandering als er zijketens aanwezig zijn, zooals Spr. aan eene tabel demonstreerde.

In methyl- en dimethylcyclohexaan is de refr. waarde van CH_2 der zijketen 10.51 en 10.45 in plaats van 10.26, dus hetzelfde verschijnsel als bij de homologen van benzol.

- 3^o. Bij de homologen van cyclopentaan daarentegen heeft CH_2 der zijketen de normale waarde 10.26.

Hierdoor is het dus mogelijk om vijfringen van 6-ringen te onderscheiden. Op deze wijze kon EYKMAN de formule van het pulegaan

als zijnde  bevestigen, zooals Spr. nader uiteenzette.

Ringen met 3 en 4 C-atomen hebben eene abnormale waarde voor CH_2 en wel grootere, dan berekend is uit de corresponderende cyclopentaanderivaten door aftrek van 2 resp. 1 $\times CH_2$. Ook dit lichtte Spr. aan de hand eener tabel nader toe.

Dubbele bindingen. Vroeger werd door EYKMAN al gevonden, dat in de arom. allyl- en propenylverb. de dubbele binding een verschillende waarde heeft (zie boven).

Het refr. verschil tusschen verzadigde en de overeenkomstige onverzadigde stoffen noemt hij $[H_2]$. Deze waarde is zeer variabel, wat Spr. aan eene tabel demonstreerde. EYKMAN vond, dat zij afhangt van het aantal C-atomen, dat aan $C=C$ gebonden is. Hierdoor kon hij een structuurbewijs voor allylcyanide langs refr. weg geven, dat het door LESPIAU langs zuiver chemischen weg gevonden resultaat bevestigde.

Onverzadigde ringbindingen. Indien men $[H_2]$ afleidt uit cyclohexaan-cyclohexeen, dan verkrijgt men 1.27 en $\beta - \alpha = - 0.19$. Voor α is

deze waarde dus nog hooger dan voor $[H_2]^1$, terwijl de dispersie daaraan gelijk is. EYKMAN trekt de conclusie, dat een gesloten keten zich ten opzichte van $C = C$ gedraagt als een enkele keten aan dit complex. Spr. lichtte dit door eene tabel nader toe.

Spr. wijst nu op het *verschil in theoretisch opzicht* tusschen EYKMAN en BRÜHL c. s.

Door LANDOLT is de atoomrefractie en atoomdispersie ingevoerd. Dit is door BRÜHL, EISENLOHR, AUWERS, enz. ook steeds toegepast en uitgebreid. Hierbij kwam het increment voor de dubbele binding, de differentieering voor zuurstof in O' , O'' en $O<$ enz.

Door vergelijking der gevonden waarden met de berekende worden conclusies omtrent de structuur getrokken.

EYKMAN verwerpt deze atoomrefracties en dispersies; hij gebruikt zeer dikwijls de waarden van CH_2 , die in zeer talrijke gevallen volkomen constant zijn gebleken. Dit is voor de atoomrefr. en disp. van BRÜHL c.s. in geenen deele het geval, omdat ook bij de nieuwste berekeningen van EISENLOHR (1910) 'van de lagere termen (azijnzuur, methylalcohol, methyljodide etc.) is gebruik gemaakt en dus de atoomrefr. het gemiddelde zijn van vrij sterk uiteenlopende waarden. Zoo b.v. voor H verschillen deze niet minder dan 7%.

Uit het bovenstaande volgt ook, dat het constante increment voor de dubb. binding, dat door BRÜHL is ingevoerd en door AUWERS en EISENLOHR is overgenomen, geheel te verwerpen is. BRÜHL c.s. amalgameeren dus alles. Men kan daardoor altijd volgens hetzelfde schema werken; dit is wel gemakkelijk, maar men verliest het inzicht in de fijnere details. EYKMAN's methode van interpreteren is omslachtiger, ook experimenteel, daar hij steeds door vergelijking van verschillende verbindingen werkt. Maar zijne resultaten veroorloven een dieper inzicht in de structuur der organische verbindingen.

Ten slotte wijdt spreker eenige woorden aan de nagelaten en onuitgegeven onderzoekingen van EYKMAN en drukt de hoop uit, dat de middelen zullen kunnen gevonden worden om dit buitengewoon belangrijke en omvangrijke materiaal te publiceren (*applaus*).

Discussie:

Nadat Prof. HOLLEMAN zich, op verzoek van den Voorzitter, bereid had verklaard vragen te beantwoorden, wees Prof. ERNST COHEN er op, dat hij het een nadeel achtte, dat EYKMAN door het opstellen van een empirische formule voor de moleculaire refractie den invloed van de temperatuur had geëlimineerd. In der tijd hadden THOMSON en von

HELMHOLTZ bij het opstellen eener betrekking tusschen chemische en elektrische energie van omkeerbare galvanische elementen eveneens de temperatuurfunctie buiten beschouwing gelaten; later hebben zij deze fout hersteld, en eerst daarna is een vruchtbare ontwikkeling van het begrip „affiniteit” mogelijk geworden.

Prof. HOLLEMAN blijft het toch een voordeel achten, dat men bij refractometrische onderzoekingen ter constitutiebepaling van organische stoffen onafhankelijk is van de temperatuur, omdat hierbij, anders dan bij de betrekking tusschen chemische en elektrische energie, verschillende verbindingen met elkander vergeleken moeten worden.

Prof. COHEN licht nog toe, dat de correctie, aan de formule van von HELMHOLTZ aangebracht, op streng theoretischen grondslag berust.

Prof. HOLLEMAN deelt daarop mede, dat hij met Prof. LORENTZ over de formule van EYKMAN heeft gecorrespondeerd. Prof. LORENTZ antwoordde, dat het niet-weglaten van de vereenvoudigingen, die geleid hebben tot de formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{1}{d}$, toch niet tot eene formule van den vorm als die van EYKMAN's formule zou leiden.

Dr. H. J. PRINS (Zaandam) sluit zich bij Prof. COHEN aan. Tot nu toe was de hoogste temperatuur, waarbij gewerkt werd, 140°. Het is zeer wel mogelijk, dat de formule van EYKMAN bij hogere temperaturen waardeloos zal worden.

Prof. HOLLEMAN antwoordt hierop, dat dus wellicht bij hogere temperaturen de kwestie van den temperatuurscoëfficiënt van belang zal blijken te zijn.

Nadat Dr. HOLTZ (Purmerend) nog een opmerking had gemaakt, vroeg de Voorzitter of de empirische constante 0.4 in EYKMAN's formule uit een omvangrijk materiaal is afgeleid en hoe groot de afwijkingen zijn. Prof. HOLLEMAN antwoordt, dat het gebruikte materiaal stellig een paar honderd waarnemingen omvat; de grootte der afwijkingen is hem niet bekend. Uit de zooeven medegedeelde cijfers voor de moleculaire refractie bij verschillende temperaturen volgt, dat de afwijkingen klein zijn.

Nadat de Voorzitter de hoop had uitgesproken, dat de talrijke door EYKMAN nagelaten en niet-gepubliceerde waarnemingen voor den druk zouden worden bewerkt, betuigt hij Prof. HOLLEMAN namens de vergadering hartelijk dank voor de belangrijke voordracht (*applanus*).

Na een aansporing tot een gemeenschappelijk noenmaal sluit de Voorzitter deze vergadering met een herinnering aan de namiddag-vergadering der twee secties.

Vergadering der eerste sectie : algemeene chemie.

Te twee uur werd in de groote collegezaal van het scheikundig laboratorium de sectie voor algemeene chemie geopend door Prof. Dr. W. REINDERS.

Aan de orde was allereerst een voordracht van Prof. Dr. H. R. KRUYT over het dubbelbrekende sol van vanadiumpentoxyde.¹⁾

Onderzoekingen van DIESELHORST en FREUNDLICH (1915) hebben het V_2O_5 -sol doen kennen als een vloeibaar kolloid systeem, dat sterke dubbelbreking vertoont, wanneer men het in strooming brengt, het aan elektrische kataphorese onderwerpt, of wel het in een sterk magnetisch veld brengt. Daar het hun gebleken was, dat de deeltjes zich in het kardioïd-ultramikroskoop als lange streepjes vertoonden, namen zij als oorzaak voor de dubbelbreking aan, dat de deeltjes zich onder invloed der genoemde krachten ordenen met hun lengteassen parallel aan de richting der beweging.

Door ultramikroskopisch onderzoek kan dit vermoeden bevestigd worden, speciaal ten aanzien der elektrische kataphorese. Bij dit onderzoek vertoonde zich bovendien een ander verschijnsel, n.l. dat de deeltjes in het spleet-ultramikroskoop alleen zichtbaar zijn, wanneer zij gelegen zijn loodrecht op de richting der verlichtingsbundel. Ook makroskopisch is dit verschijnsel waar te nemen, doordat het TYNDALL-licht versterkt resp. verzwakt, wordt wanneer men een elektrischen stroom door het sol laat gaan loodrecht op resp. evenwijdig aan de as van den lichtkegel (*applaus*).

Discussie:

De Heer VERKADE (Delft) vraagt, of er een bovenste temperatuur-grens voor het verschijnsel is waargenomen, wat inleider ontkennend beantwoordt.

Dr. JONKER (Zwolle) verwijst o.a. naar het kaolien, dat kristallijn genoemd wordt door de geologen, omdat het dubbelbrekend is; maar op grond der besproken proeven is dit nog zoo beslist niet te zeggen.

Prof. KRUYT zegt, dat hij opzettelijk de structuur der gedispergeerde deeltjes geheel in het midden gelaten heeft en haalt FREUNDLICH's meening aan, dat het niet waarschijnlijk is, dat die deeltjes kristallijn zijn. Bovendien is het V_2O_5 -sol eerst dubbelbrekend na schudding, terwijl kaolien dit waarschijnlijk reeds op zich zelf is. Overigens wijst inleider er op, dat wellicht adsorptieproeven daar tot een beslissing zouden kunnen leiden.

¹⁾ Een uitvoerige mededeeling zal verschijnen in het verslag van de Maartvergadering der Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam.

Dr. MONTAGNE (Leiden) meent, dat het conflict door Prof. KRUYT aangewezen tusschen de onderstelling van een rechtlijnige structuur volgens VORLÄNDER e.a. en de onderstelling van een ringvormige structuur, zooals die door de organici ook voor open ketens wel wordt aangenomen minder storend wordt, doordat ook een andere opvatting voor de open ketens mogelijk is, n.l. de onderstelling van een zig-zag-structuur, waardoor het geheele molecuul een langgerekten habitus verkrijgt.

Prof. KRUYT meent, dat hierdoor inderdaad de beide opvattingen met elkaar in overeenstemming gebracht zouden kunnen worden.

Prof. REINDERS vond FREUNDLICH's proeven ook bevestigd. Hij heeft verder het verschijnsel ook waargenomen bij eenige suspensies van zeer fijne kristallijne neerslagen, zooals PbI_2 , waarvan de grootte der deeltjes door toevoeging van een schutkolloïd naar willekeur gewijzigd kon worden en tot ultramicroscopische afmeting kon worden teruggebracht. Op grond daarvan is hij van meening, dat zoowel bij deze PbI_2 -solen als bij het V_2O_5 -sol kristalstructuur van de ultramicroscopie moet worden aangenomen. Men zou kunnen spreken van een kristallijn colloïd.

Dr. H. J. PRINS (Zaandam) verkrijgt nu het woord voor onderstaande voordracht over de verdeling der valentie in ringsystemen.

Door de wederzijdsche binding van de atomen van verschillende elementen, treedt in deze atomen een verandering op, die zoowel kwalitatief als kwantitatief beschouwd moet worden. Deze verandering uit zich in de gewijzigde houding dier atomen ten opzichte van andere atomen en verbindingen.

De organische verbindingen bestaan voor een groot deel uit aaneengesloten reeksen van koolstofatomen, die verder verschillende andere atomen chemisch gebonden houden.

De onderlinge binding van een reeks koolstofatomen levert een in de chemie vrijwel alleenstaand beeld van een binding van vele gelijksoortige atomen.

Onder chemische verbindingen worden in 't algemeen vereenigingen van atomen van verschillende elementen verstaan; in dit opzicht is dus de binding tusschen de koolstofatomen onderling niet-chemisch.

In de organische chemie spelen de bindingen tusschen de gelijksoortige koolstofatomen een even belangrijke rol als die tusschen ongelijksoortige atomen, zij vormen het min of meer neutrale skelet, waaraan atomen van zeer verschillende aard kunnen worden gehecht, zoodat een organisch geheel ontstaat, dat verschillende eigenschappen, op verschillende plaatsen gelokaliseerd, vertoont.

Zoo is een organische verbinding te beschouwen als een organisme, waarin de koolstofatomen het geraamte, de andere atomen de verschillende organen vormen.

Het is te verwachten dat, de bindingen tusschen de gelijksoortige koolstofatomen andere eigenschappen zullen hebben, dan die tusschen ongelijksoortige atomen in 't algemeen.

De koolstof verbindt zich zoowel met koolstof als met andere elementen, zij moet dus een dualistisch karakter bezitten.

Al naarmate nu de eene of de andere zijde van dit karakter overweegt, of wel beide elkaar in evenwicht houden, zullen verschillende toestanden op kunnen treden.

De koolstofatomen kunnen dus op tweërlei wijze tot een betrekkelijke verzadiging geraken:

- 1°. door polymerisatie;
- 2°. door chemische binding van andere elementen;
- 3°. zoowel door polymerisatie als door chemische binding.

Het eerste geval treedt op, zoodra koolstof uit een organische verbinding vrijkomt, hetgeen weer op tweërlei wijze veroorzaakt kan worden:

a. Doordat én aan de polymerisatie én aan de chemische neiging in de betreffende verbinding niet voldaan is. Dan krijgt de polymerisatoneiging de overhand en worden de andere atomen afgestooten, terwijl de koolstofatomen zich polymeriseeren. Dit is bijv. het geval bij acetyleen en verder door temperatuurverhooging bij alle koolwaterstoffen.

b. Doordat de aan de koolstofatomen gebonden elementen onder elkaar of met koolstof verzadigde chemische verbindingen vormen, waardoor de polymerisatoneiging van de koolstof de overhand krijgt. Dit is bijv. het geval bij de ontleding van organische stoffen in 't algemeen.

Deze twee gevallen zijn natuurlijk niet altijd scherp te scheiden en bij vele verbindingen zullen beide voorkomen.

Beschouwen we nu de tweede groep, waarbij de betrekkelijke verzadiging der koolstof bereikt wordt door chemische binding. Hiertoe behooren de verbindingen van een koolstofaatom met andere elementen. Deze rubriek omvat dus de chemische verbindingen der koolstof in engeren zin. Van de koolwaterstoffen behoort daartoe alleen het methaan, dat tevens ten opzichte van de andere koolwaterstoffen de eenige stabiele is. Dit is bij de verbindingen tusschen koolstof en chloor niet het geval; daaronder is juist een vertegenwoordiger van de derde groep de meest stabiele n.l. het perchloorbenzol.

De derde groep omvat verreweg de meeste organische verbindingen, waarbij dus de betrekkelijke verzadiging van de koolstofatomen zowel door polymerisatie als door chemische binding plaats vindt.

Deze rubriek is weer onder te verdeelen, al naarmate de eene of de andere van deze twee wijzen van verzadiging de hoofdrol speelt; we krijgen dan de volgende groepen:

- a. de verzadiging geschiedt in hoofdzaak door polymerisatiebinding;
- b. de verzadiging geschiedt in hoofdzaak door chemische binding;
- c. de verzadiging geschiedt in ongeveer gelijkwaardige mate door polymerisatie en door chemische binding.

Deze drie groepen zijn in 't geheel niet scherp gescheiden en de bedoeling is dan ook meer om 't accent aan te geven.

De eerste groep, de verzadiging door polymerisatie, kan eerst werkelijk verzadiging wezen, indien aan de neiging tot polymerisatie zooveel mogelijk is voldaan. Het is daartoe noodig na te gaan, hoe dit geschieden kan.

Aangezien de neiging tot polymerisatie een neiging is tot onderlinge binding van gelijksoortige atomen, kan daaraan alleen voldaan worden, door een zoo volkomen mogelijke onderlinge binding. Dit is natuurlijk niet mogelijk door een ketenvormige aaneenschakeling van koolstofatomen, omdat dan de einden van de keten slechts half voldaan zijn en geen onderlinge binding van alle tot stand is gekomen. De eenige oplossing wordt hier gegeven door de ringvormige aaneenschakeling. Het is dus te verwachten, dat bij ringvormig gebonden koolstofatomen aan de polymerisatieneiging het best voldaan kan worden, in zooverre tenminste geen storende invloeden aanwezig zijn. We moeten n.l. bedenken, dat de polymerisatiebinding tenopzichte van verschillende elementen onverzadigd is. Zóó wordt de, alleen door polymerisatie gebonden koolstof door fluor bij gewone temperatuur, door zuurstof, zwavel e.a. elementen bij weinig verhoogde, door metalen bij zeer hoge temperaturen aangegrepen.

De verzadiging in hoofdzaak door polymerisatie is dus, zooals begrijpelijk, ook niet volkomen. Vergelijken we nu koolstofatomen, die aan hetzelfde aantal atomen van hetzelfde element gebonden zijn, dan zullen dus diegenen het verzadigst zijn, waarbij aan de polymerisatieneiging het volledigst kan worden voldaan.

Een storende invloed wordt echter op de polymerisatiebinding uitgeoefend door een onsymmetrische belasting van de koolstofatomen. Dit vindt zijn oorzaak in het feit, dat de polymerisatiebinding als eene tusschen gelijksoortige atomen in zichzelf ook gelijksoortig moet

wezen en dus de atomen, die zij verbindt, op dezelfde wijze belast. Dit kan natuurlijk alleen bereikt worden, doordat het meest belaste koolstofatoom de rest van zijn daarvan bestemde energie beschikbaar stelt voor de polymerisatiebinding; deze hoeveelheid moet dus ook geleverd worden door het andere koolstofatoom, dat daardoor een rest zal overhouden. Dit is de oorzaak, dat onder overigens gelijke omstandigheden van een tweetal onderling verbonden, onsymmetrisch belaste, koolstofatomen het minst belaste neiging tot polymerisatie zal vertoonen, die zich ook door een onverzadigdheid ten opzichte van andere elementen uit. Deze beschouwingen gelden natuurlijk alleen, indien de polymerisatie een belangrijke factor is in de verzadiging der beschouwde koolstofatomen en deze niet in hoofdzaak bewerkt wordt door de binding van andere elementen.

Al naarmate dus de verzadiging door polymerisatiebinding volkomener is, zullen de betreffende koolstofatomen minder tot verdere polymerisatie neigen, alhoewel de neiging tot het opnemen van andere elementen blijft bestaan.

Hiermede komen we tot de tweede groep, waarin de verzadiging door chemische binding de hoofdrol speelt.

Alsdan is van neiging tot polymerisatie geen sprake en zal hoogstens een verdere verzadiging door opneming van andere atomen, of door uitwisseling, mogelijk zijn. Eventueel kan ook hierbij door geringe verhitting al afsplitsing van verbindingen plaats grijpen.

Uit de beschouwing van deze groepen blijkt verder, dat de chemische bindingen preferent zijn ten opzichte van de polymerisatiebindingen, die altijd een betrekkelijke onverzadigdheid laten. Daarbij kan echter onder omstandigheden de polymerisatiebinding preferent zijn, zooals bijv. het duidelijkst blijkt door de verhitting van acetyleen, waarbij de chemisch gebonden waterstof wordt afgestooten om tot polymerisatie over te gaan. Dit geval treedt natuurlijk alleen op, indien de binding in hoofdzaak door polymerisatie geschiedt, deze onvolkomen is, en veel meer van den energetischen inhoud van het koolstofatoom in beslag neemt, dan de betreffende chemisch gebonden atomen, m. a. w. indien de polymerisatieneiging de overhand heeft.

Alvorens tot de derde groep over te gaan, zij er op gewezen, dat de kenmerken van de 1^{ste} en de 2^{de} groep, ieder voor zich of tezamen, in verschillende deelen van eenzelfde organische verbinding kunnen voorkomen, zoodat in de meeste eenigszins ingewikkelde verbindingen beide groepen vertegenwoordigd zijn.

In de derde groep behooren de koolstofatomen tot welker verzadi-

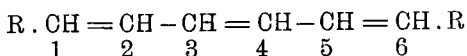
ging in ongeveer gelijkwaardige mate wordt bijgedragen door polymerisatie- en door chemische binding. In deze groep behooren dus de organische verbindingen of deelen daarvan, die ten opzichte van weinig ingrijpende veranderingen stabiel zijn en eerst door min of meer krachtdadige middelen in de eerste of in de tweede groep terechtkomen.

Een typische en bijna ideale vertegenwoordiger van deze groep vinden we in het benzol; hierin is aan de polymerisatieneiging voldaan door een ringvormige structuur en door de gelijkmatige belasting van alle koolstofatomen, een belasting, die voldoende is om verdere polymerisatie en de daarmee gepaard gaande sterke onverzadigdheid tegen te gaan en die toch niet zoo groot is, dat de polymerisatiebinding een totaal ondergeschikte rol speelt. Daardoor constateeren we hier een neiging zoowel tot additie als tot substitutie. Aangezien aan den eenen kant de polymerisatiebinding om zoo te zeggen de reserve vormt voor de koolstofatomen, teneinde de benodigde energie eventueel aan andere elementen toe te kunnen voeren en aan den anderen kant niet gemakkelijk de overhand krijgt, doordat de ringvormige structuur aan de polymerisatieneiging voldoet, hebben we in het benzol een organische verbinding, die talrijke en zeer verschillende substitutie kan ondergaan zonder veel van zijn stabiliteit in te te boeten.

We hebben al besproken, dat aan de neiging tot polymerisatie door een open keten nooit voldaan kan worden; zoodra de polymerisatiebinding belangrijk bijdraagt tot de verzadiging van de koolstofatomen, kan een dergelijk systeem alleen betrekkelijk verzadigd zijn, indien de op dezelfde wijze belaste koolstofatomen naast elkaar gelegen zijn; we hebben dus in koolwaterstoffen, waarin een aantal CH-groepen naast elkaar staan, maar die een open keten bezitten, het prototype van het benzol te zien.

Volgens de hier ontwikkelde beschouwingen is er geen reden aan te nemen, dat zoiets als een dubbele binding aangenomen moet worden tusschen twee koolstofatomen, die ieder twee eenwaardige atomen of groepen gebonden houden, alhoewel het schrijven van een dubbele binding zijn voordeelen heeft. Daarentegen geeft deze een verkeerd denkbeeld van de valentieverdeeling, indien we meerdere koolstofatomen naast elkaar hebben, waarvan ieder aan één eenwaardig ander atoom of groep gebonden is; de opeenvolging van enkele en dubbele bindingen geeft dan aan, dat de koolstofatomen, ook al dragen ze alle hetzelfde, toch verschillend gebonden zijn. In werkelijkheid moet de verdeeling der valentie even symmetrisch zijn als de ver-

deeling der belasting m. a. w. de bindingen tusschen gelijk belaste atomen zijn gelijk. Een verbinding als :



is symmetrisch ten opzichte van de middelste koolstofatomen de bindingen tusschen 2-3, 3-4, 4-5 zijn gelijk; die tusschen 1-2 en 5-6 zijn onderling gelijk, maar kunnen verschillend zijn van de andere, afhāngende van den invloed, die de R's op 1 en 6 uitoefenen. Is R van zoodanigen aard, dat de polymerisatiebindingen het sterkst zijn, dan zullen de bindingen 1-2 en 5-6 vrijwel gelijk zijn aan de andere en dus in hoofdzaak de koolstofatomen 1 en 6 in een bijzonderen toestand verkeeren.

Is de invloed van R daarentegen overwegend, dan zullen de bindingen 1-2 en 5-6 in 't geheel niet gelijk aan de andere polymerisatiebindingen kunnen worden en zal de storing zich minstens tot 2 en 5 uitstrekken.

In het benzol is dus voor de onderstelling van deze dubbele bindingen niet de minste reden; we hebben daar met absoluut gelijke polymerisatiebindingen te doen.

Aangezien het naast elkaar zijn van symmetrisch belaste koolstofatomen voor het voldoen aan de polymerisatieeiging het gunstigst is, zullen organische verbindingen, waarin de polymerisatiebinding een belangrijke rol speelt, zich zoo trachten te isomeriseeren, dat daaraan zooveel mogelijk tegemoet gekomen wordt. We zien dit in hooge mate bij verschillende onverzadigde koolwaterstoffen (olefinen, phenyl-olefinen, terpenen). Ook wel wordt dit door ringvorming bereikt.

In meer gecompliceerde ringsystemen, als naphtaline, anthraceen, phenanthreen e. d., treden koolstofatomen op, die zich zuiver door polymerisatiebinding moeten verzadigen en daar zeer goed in slagen; we hebben daar zoogenaamde driewaardige koolstofatomen in overvloed.

Toch zijn deze betrekkelijk verzadigd en het is met het oog op de substitutie in deze verbindingen, zoowel als in het benzol, van belang te constateeren, dat deze koolstofatomen bij de substitutiereactie's overgeslagen worden en bij de additiereactie's eerst aan de beurt komen als de andere geweest zijn. Indien nu additie aan de substitutie voorafging, zou men mogen verwachten, dat, aangezien daardoor het geheele systeem sterk gestoord wordt, vooral wanneer dat door halogenen, salpeterzuur of zwavelzuur geschiedt, de eerste additie onmiddellijk gevolgd werd door verdere, additie terwijl dit toch geenszins het geval is. Het is dan ook wel waarschijnlijk, dat een

additie aan de polymerisatiebinding niet de eerste fase van het substitutieproces is. Het duidelijkst treedt dit aan den dag bij het chloreeren van naphthaline; dit geeft met zoutzuur en kaliumchloraat een naphthalindichloride, dat bij 40° – 50° onder HCl afsplitsing overgaat in α -chloornaphthaline; ditzelfde α -chloornaphthaline kan verkregen worden door chloreeren van kokende naphthaline, dus bij 218° .

Het lijkt mij nu niet waarschijnlijk, dat daarbij ook eerst additie zou plaats grijpen tot naphthalindichloride, gezien het feit, dat dit bij 40° à 50° al ontleedt, dus bij 200° wel onbestaanbaar zal wezen; er is dus ook geen reden om aan te nemen, dat het zich zal vormen.

Dat het naphthaline meer neiging tot additie vertoont dan het benzol, is in verband met de aanwezigheid van twee koolstofatomen, die zich alleen door polymerisatiebindingen moeten verzadigen, duidelijk. De α -koolstofatomen, die daaraan onmiddellijk gebonden zijn, zullen dus den invloed daarvan ondergaan en zich van de β -koolstofatomen merkbaar onderscheiden. Daardoor is het ook verklaarbaar, dat het tetrahydronaphthaline meer op benzol gelijkt, dan het naphthaline zelf, aangezien daar het bijzondere karakter van de bedoelde koolstofatomen is verdwenen. Het is dan ook onnoodig om aan te nemen, dat naphthaline een asymmetrische structuur zou hebben – wat a priori onwaarschijnlijk is – zooals WILLSTÄTTER en WASER¹⁾ hebben aangenomen, naar aanleiding van hunne onderzoekingen over de hydreeering van het naphthaline.

De aanwezigheid van de twee driewaardige koolstofatomen, die zich door polymerisatie alléén verzadigen, levert een voldoende verklaring voor de verschillen tusschen het benzol en het naphthaline. Het schijnt wel, alsof de koolstof tenopzichte van een verzadiging alléén door polymerisatie als een driewaardig element fungeert.

Ten slotte wil ik erop wijzen, dat men bij de toepassing van deze verklaringswijze rekening moet houden met het feit, dat niet *altijd* de polymerisatiebindingen den toon aangeven, maar dat somtijds de chemische bindingen, ook in zoogenaamde onverzadigde verbindingen, de verdeling der valentie in hoofdzaak kunnen aangeven. TSCHITSCHIBABIN²⁾ heeft bijv. aangenomen, dat onverzadigde atomen elkaars affiniteit sterker verzadigen, juist doordat zij onverzadigd zijn; dit is nu één zijde van den aard van een polymerisatiebinding, die echter niet mag worden overgedragen op chemische bindingen en bovendien is hierdoor niet in te zien, waarom in dergelijke gevallen

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 3430 (1911).

2) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **86**, 381 (1912).

de onverzadigdheid toch nog zoo sterk kan zijn. Juist is deze opvatting alléén, indien men tevens onderscheid maakt tusschen de polymerisatie en de chemische binding, aangezien dan alleen blijkt, hoever de toepasbaarheid gaat.

Tschitschibabin beschouwt echter deze opvatting als algemeen geldig, past ze ook toe op chemische bindingen en komt daardoor tot onjuiste conclusie's.

Maar zelfs voor polymerisatiebindingen geldt deze opvatting van Tschitschibabin niet, wanneer de polymerisatiebinding tusschen twee koolstofatomen in hoofdzaak de onderlinge verzadiging der koolstofatomen uitmaakt, evenmin als Thiele's theorie van de geconjugeerde dubbele bindingen overgedragen kan worden op de acetyleenderivaten.

Men heeft dus, teneinde de valentieverdeeling in anorganische verbindingen in 't algemeen, en in ringsystemen in 't bijzonder, na te gaan, rekening te houden met het onderscheid tusschen polymerisatie en chemische bindingen en te bepalen, hoe groot de invloed van ieder dezer bindingen op de betreffende koolstofatomen is (*applaus*).

Discussie: Een opmerking van den Heer STRAUB (Amsterdam) wordt door den inleider beantwoord

Van de nu volgende mededeeling van Dr. W. HELDERMAN (Utrecht) over de allotropie van het zilver mag geen verslag in druk verschijnen alvorens publicatie heeft plaats gevonden in het orgaan van het Iron and Steel Institute te Londen.

Thans was het woord aan Dr. P. J. MONTAGNE (Leiden) voor zijn mededeeling over bereiding en constitutie-bepaling van eenige halogeen-nitro-benzophenonen.

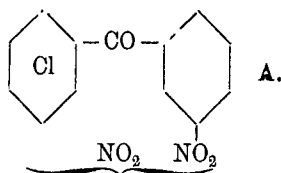
Voor de voortzetting van een onderzoek had ik noodig — zegt spreker — het 4. chloor-3.3'-diamino- en het 4. broom-3.3'-diamino-benzophenon. Deze zijn te verkrijgen door reductie der overeenkomstige nitro-verbindingen, en de vraag was, hoe deze laatste te bereiden, en hoe de constitutie te bewijzen. Ik zal alleen de bereiding en constitutie-bepaling van het 4. chloor-3.3'-dinitro-benzophenon en van eenige andere chloor-nitro-benzophenonen bespreken; de resultaten bij de overeenkomstige broom-nitro-benzophenonen bereikt, waren volkomen dezelfde en behoeven dus geen bijzondere vermelding.

Door inwerking van 3-nitro-benzoylchloride op chloorbenzol zal als hoofdprodukt ontstaan het 4. chloor-3'-nitro-benzophenon. Wordt dit in

de koude genitreerd, dan zal één nitro-groep intreden onder vorming van 4. chloor-3.3'-dinitro-benzophenon; op deze wijze is dus het verlangde lichaam te verkrijgen, indien de verschillende reacties verlopen, zooals wij dat naar analogie van andere gevallen verwachten mogen.

Vast staat evenwel alleen, dat één nitro-groep zich in stand 3 bevindt, dat de andere kern een chlooratoom bevat, en dat bovendien nog een nitro-groep in de verbinding voorkomt.

De verbinding moet dus voorloopig geschreven worden:



Zij is nog langs een anderen weg te verkrijgen.

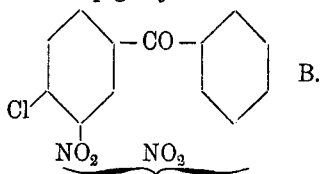
Uit 4. chloor-3-nitro-benzoylchloride en benzol wordt het 4. chloor-3-nitro-benzophenon bereid. Wanneer dit lichaam genitreerd wordt, dan mag men een mengsel van drie isomeere chloor-dinitro-benzophenonen verwachten, n.l.:

I. 4. chloor-3.3'-dinitro-benzophenon: hoofdprodukt.

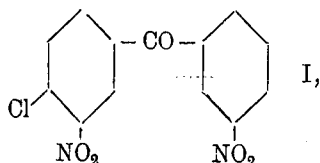
II. 4. chloor-3.2'-dinitro-benzophenon: bijprodukt.

III. 4. chloor-3.4'-dinitro-benzophenon: zeer gering bijprodukt.

Inderdaad gelukt het, uit dit reactiemengsel als hoofdprodukt een verbinding in zuiveren toestand te isoleeren, identiek met A. In die verbinding is de plaats van de ingevoerde nitro-groep niet bekend; de formule moet dus voorloopig zijn:



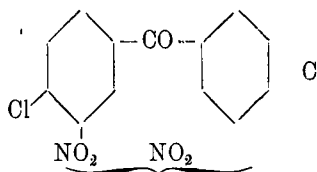
Uit A = B volgt nu de structuur:



zooals wel zonder nadere toelichting duidelijk zal zijn. Daaruit volgt dus, dat de bereide stof inderdaad de te verwachten structuur bezit.

Uit het nitreeringsmengsel van het 4. chloor-3-nitro-benzophenon is nu nog een tweede stof te isoleeren, die dus vermoedelijk de structuur: 4. chloor-3.2'-dinitro-benzophenon zal bezitten, maar waaraan voor-

loopig de structuur :



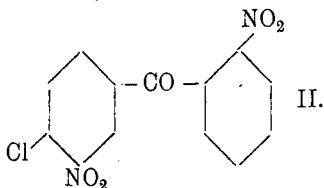
C gegeven moet worden.

Dat aan de stof inderdaad deze te verwachten structuur toekomt, werd op de volgende wijze aangetoond: door inwerking van 2-nitrobenzylchloride op chloorbenzol en daarop volgende oxydatie wordt als hoofdproduct een verbinding verkregen van de structuur ? chloor-2'-nitro-benzophenon. Bij de nitreering treedt één nitro-groep in, zoodat dus een chloor-dinitro-benzophenon ontstaat, waaraan moet toegekend

worden de structuur:

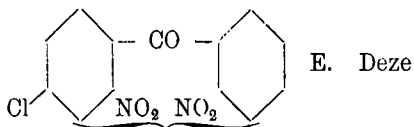
D. Nu is C = D; daaruit

volgt voor de structuur:



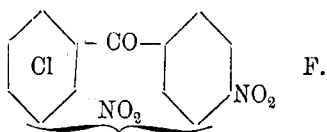
De beide verbindingen I en II moeten eveneens te verkrijgen zijn door nitreering van het 4. chloor-benzophenon; indien toch het 4. chloor-benzophenon genitreerd wordt, kan men dezelfde drie producten verwachten als bij de nitreering van het 4. chloor-3-nitro-benzophenon (mogelijk in een iets andere verhouding). Inderdaad werd dan ook uit het nitreeringsmengsel van het 4. chloor-benzophenon het 4. chloor-3. 3'-dinitro- en het 4. chloor-3. 2'-dinitro-benzophenon geïsoleerd, terwijl het bovendien gelukte in dit geval ook het derde isomeer in zeer kleine hoeveelheid te isoleren. De structuur van deze verbinding is waarschijnlijk 4. chloor-3. 4'-dinitro-benzophenon (III). Vast staat alleen de plaats van het chloor-atoom, zoodat de formule voor-

loopig geschreven moet worden:

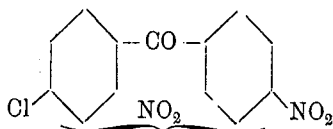


verbinding bleek identiek te zijn met een verbinding, die ontstaat door inwerking van 4. nitro-benzoylchloride op chloorbenzol (→ ? . chloor-4'-nitro-benzophenon) en daarop volgende nitreering, waarbij één nitro-

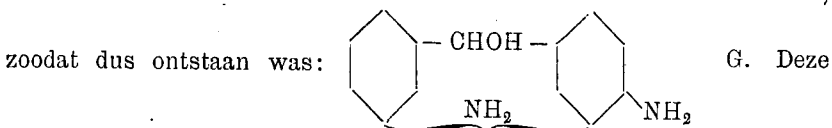
groep intreedt en een verbinding ontstaat, waaraan de structuur



moet toegekend worden. Uit $E = F$ volgt de plaats van één nitrogroep; die van de tweede is onbekend. De structuur wordt dus voorloopig:



Deze verbinding werd nu gereduceerd tot de amino-verbinding en vervolgens met Na-am. en alcohol gekookt, waarbij het chlooratoom vervangen werd door waterstof en de CO-groep gereduceerd werd tot CHO, zoodat dus ontstaan was:



verbinding bleek identiek te zijn met het 3.4'-diamino-benzhydryl (H) verkregen door reductie van 3.4'-dinitro-benzophenon (uit nitrobenzol en 4-nitrobenzyl-alcohol).

Uit $G = H$ volgt, dat de structuur van het produkt III inderdaad was: 4-chloor-3.4'-dinitro benzophenon (*applaus*).

Discussie:

De spreker beantwoordt eerst een inlichting door Dr. PRINS (Zaandam) gevraagd en een opmerking door Dr. WIBAUT (Amsterdam) gemaakt.

Prof. REINDERS merkt op, dat niet behoeft aangenomen te worden, dat de eene kern altijd het eerst genitreerd wordt, maar dat ook hier (evenals bij de onderzoekingen van Prof. HOLLEMAN gebleken is) de kwestie deze zal zijn, in welke kern het meest veelvuldig de eerste nitrogroep zal intreden.

Met deze opmerking blijkt spreker zich te kunnen vereenigen.

Het slot van de vergadering vormde onderstaande voordracht van den Heer L. HAMBURGER, scheik. ing. (Eindhoven), over chemische werkingen in de gloeilamp.

In de gloeilamp kunnen talrijke chemische werkingen plaats vinden, welke eenerzijds afhangen van de daarin aanwezige stoffen en anderzijds onder invloed staan van de, tengevolge van de toegevoerde energie, ontwikkelde energievormen. Zij treden op onder zulke bijzondere omstandigheden van temperatuur en druk en kunnen zulk een

eigenaardig verloop hebben, dat ik in den korten tijd, welke tot mijn beschikking staat, slecht op enkele punten zal wijzen en voorts iets zal mededeelen omtrent eigen ervaring op dit gebied.

Veelal zijn de hoeveelheden der stoffen, die met elkaar reageeren, zoo buitengewoon gering, dat het uit elkaar halen van een wir-war van mogelijke verschijnselen kwalitatief en natuurlijk ook quantitatief uiterst moeilijk wordt. Indien men echter geschikte hulpmiddelen kiest, zoo bieden diezelfde omstandigheden voordeelen, welke gelegenheid geven tot een dieper doordringen in het wezen der bovenbedoelde reacties.

In de gloeilampen-techniek deden zich tengevolge van de boven aangeduide werkingen moeilijkheden voor, welke in sterke mate toenamen, toen in plaats van de kooldraadlamp die met metaaldraad werd gefabriceerd. Hierdoor werd een nadere studie van die invloeden voor genoemde techniek noodzakelijk; zij heeft tot groote verbeteringen geleid.

Bij temperatuurstralers neemt de verhouding tusschen de uitgestraalde hoeveelheid licht en de toegevoerde energie zeer sterk met de temperatuur toe en het zou dus ook in het geval van de wolfram-gloeilamp aangewezen zijn, om het gloeilichaam op een dicht bij het smeltpunt van het element gelegen temperatuur te laten functioneeren. In werkelijkheid zorgt men bij de geëvacueerde gloeilampen er voor, dat de elektrische stroom het metaal bij veel lager temperatuur doet gloeien, daar anders vooral door het zwart worden van het binnenoppervlak van het glazen omhulsel, tengevolge van afzetting van verdampt wolfram, de lichtsterkte te snel zou afnemen. Dit zogenoemde „afzwarten” kan zeer beïnvloed worden door aanwezigheid van verschillende gassen, ook al zijn deze slechts in uiterst geringe hoeveelheden aanwezig. Dit bleek zelfs nog in hooge mate het geval te kunnen zijn bij drukkingen van 1 millioenste van een atmosfeer en daar beneden. Dat wil dus zeggen, dat onder invloed van de sporen gassen, die nog in een technisch geëvacueerde lamp (in den aanvang) aanwezig zijn, zeer merkbare chemische werkingen kunnen plaats vinden en het wordt dus zaak, dat men eenerzijds middelen toepast, om een zoo goed mogelijk vacuüm in de lamp bij de fabricatie aan te brengen of anderzijds de bronnen, welke schadelijke gassen in de lampen kunnen ontwikkelen, tracht op te sporen, alsook tracht na te gaan *de chemische werkingen, welke zich bij zeer lage drukken kunnen afspelen.*

Wat de verbetering van het vacuüm betreft, heeft reeds in 1894 de Italiaan MALIGNANI een voor de gloeilampentechniek uiterst bruikbaar

„chemisch” hulpmiddel aangegeven: n.l. phosphorus. 1) Ik kan op de werking daarvan slechts even ingaan: Door verschillende omstandigheden kunnen, vooral ook in den aanvang bij het branden van de lamp, gassen vrijkomen. Zorgt men nu voor aanwezigheid van een weinig phosphordamp, zoo zal deze, waarschijnlijk mede onder invloed van electriche ontladingen (welke, tengevolge van de aanwezigheid van gasmoleculen, tusschen de toeleidingsdraden van den electriche stroom over kunnen gaan 2), onder andere onder ionisatie van het gas) zich met die gassen tot niet vluchtige verbindingen kunnen omzetten, welke op den ballonwand neerslaan. Daar hoeveelheden van 0,05 mgr. voor dit doel meestal reeds een groote overmaat vormen, bemerkt men van dit neerslag niets en is men toch tot een gloeilamp met veel verbeterd vacuüm gekomen.

Straks zullen wij zien, dat op den duur ook het op hooge temperatuur gebrachte gloeilichaam tot verbetering van den graad van luchtledigheid kan bijdragen en ik wil dan eerst overgaan tot de behandeling der bronnen, welke schadelijke gassen kunnen ontwikkelen. Speciaal IRVING LANGMUIR, een der meest productieve leden van het onderzoekingslaboratorium der *General-Electric-Company*, dat 14 jaar geleden werd opgericht en thans met een staf van 150 leden gehuisvest is in een grootsch gebouw, heeft dit nader onderzocht 3). Er zijn vier bronnen, welke de aanwezigheid van gas binnen de geëvacueerde lamp veroorzaken; deze zijn: I. Sporen gassen, welke de pomp niet heeft weggepompt. II. Gassen door het gloeilichaam bij hooge temperatuur afgegeven. III. Die, welke door de toeleidingsdraden van den electriche stroom worden afgegeven. IV. Die, welke van den ballonwand afkomstig zijn.

Bij behoorlijke voorzorgsmaatregelen blijken I, en wat men uit vroegere opgaven in de litteratuur niet verwacht zij hebben, ook II en III te verwaarloozen tegenover de hoeveelheden gas, welke de ballonwand kan afstaan. Aangezien de afgifte van gassen door glas van belang kan zijn voor allen, die met glazen toestellen werken, zoo moge even op enkele resultaten ingegaan worden 4). Bij verhitting van een glazen ballon van een 40-Watt-lamp (waarvan het glas een kalium-natrium-loodsilicaat was en het binnenoppervlak vermoedelijk

1) D. R. P. 82076 (1894). Stoffen als As, S, J zijn ook wel aangegeven, maar minder gebruikt.

2) Na de ruimte binnen het glazen omhulsel doorloopen te hebben. Vergel. HOULLEVIGUE, Journ. de phys. (5) 2, 525 (1912).

3) Trans. Amer. Inst. of Electr. Eng. 1913, 1902.

4) Ibid. 1913, p. 1902.

± 120 cM.³ bedroeg) gedurende 3 uur op een temp. van 200° C. ¹⁾, werden gemiddeld de volgende hoeveelheden gas afgegeven: 200 mM.³ waterdamp, 5 mM.³ CO₂, 2 mM.³ N₂ ²⁾. Laat men de temperatuur van den ballon stijgen van 200° op 350° , zoo nam het totaal toe tot: 300 mM.³ H₂O, 20 mM.³ CO₂, 4 mM.³ N₂. Een daarop volgende verhitting op 500° C. deed deze bedragen stijgen tot 450 mM.³ waterdamp, 30 mM.³ CO₂, 5 mM.³ N₂ ³⁾. Het schijnt dus, dat zelfs bij verhitting van den ballon op 500° C. nog niet alle waterdamp ervan weggenomen kan worden, al ligt het voor de hand, dat het op gewone temperatuur teruggekeerde glas geen waterdamp meer zal afgeven.

Men komt dus tot de conclusie, dat de gassen, die verwacht kunnen worden, in de volgorde van hun belangrijkheid zijn: H₂O, CO₂, (koolwaterstoffen, waterstof en CO uit den draad), N₂ en indien phosphor gebruikt is, verschillende phosphorverbindingen.

Nu wij dus weten, met welke gassen wij te doen hebben, zoo dient in de eerste plaats hun invloed op het „afzwarten” van de gloeilamp nagegaan te worden. Het blijkt dan, dat het eenige gas, dat de afzetting van wolfram op den glaswand versnelt, de waterdamp is. Zoo wordt een lamp snel zwart, welke van een zijbuis voorzien is, waarin een weinig water gekoeld wordt door een mengsel van vast koolzuur en aceton (-78° C.), niettegenstaande de dampdruk van water bij die temperatuur slechts $0,0004$ mM. bedraagt. Nu is het wel merkwaardig, dat waterdamp een dergelijk ingrijpend effect uitoefent, terwijl haar samenstellende deelen (waterstof en zuurstof), wanneer zij afzonderlijk aanwezig zijn, geen zwart worden veroorzaken. LANGMUIR is tot de volgende opvatting gekomen: de waterdamp, welke met den gloeienden draad in aanraking geraakt, wordt ontleed en de zuurstof verbindt zich met het wolfram, waarbij dus waterstof vrijkomt. Het oxyde destilleert naar den ballonwand, waar het vervolgens gereduceerd wordt tot metaal door de atomere waterstof, ⁴⁾ welke door den draad wordt afgegeven. Hierdoor wordt opnieuw waterdamp gevormd en de werking kan zich aldus talloze malen met een beperkte hoeveelheid waterdamp herhalen. Uit ver-

1) Na de ballon bij kamertemperatuur gedurende 24 uur gedroogd te hebben door middel van een goed vacuüm en onder gebruik van vloeibare lucht als condensatiemiddel van het vocht.

2) Hoeveelheden gas uitgedrukt in mM³. bij kamertemp. en atm. druk.

3) Bij iedere temp. liet het glas na een half uur verhitten geen gas meer los. De ontwikkeling geschiedde alleen, wanneer de temperatuur tot een hooger bedrag steeg, dan waaraan de ballon van te voren was blootgesteld.

4) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1310 (1912).

schillende proeven bleek, dat de hoeveelheid wolfrام, welke van den draad op den glaswand werd overgebracht, verscheidene malen grooter was dan het chemische æquivalent van de geproduceerde waterstof, zoodat het neerslag op den wand niet wel door een eenvoudige aantasting van den draad door waterdamp kan teweeggebracht zijn.

Het bleek inderdaad uit het abnormale gedrag van het warmtegeleidingsvermogen van waterstof bij hooge temp., dat genoemd gas, met den gloeienden wolfrامdraad in aanraking komend, gedeeltelijk gedissociëerd wordt. LANGMUIR heeft hierover ook getallen gepubliceerd,¹⁾ welke, tengevolge van critiek van VON WARTENBERG²⁾, later in samenwerking met MACKAY herzien zijn³⁾, en al zijn er in quantitatief opzicht nog enkele moeilijkheden,⁴⁾ zoo mag men toch wel aannemen, dat de eind-opgaven omtrent den dissociatie-grad van de goede grootteorde zijn. Bij 2000° K. wordt opgegeven een dissociatie-grad van 0,33 % en bij 3000° K. 13 % bij atmospherischen druk. Het spreekt van zelf, dat die dissociatie bij de heel lage drukken, die wij hier beschouwen, veel grooter is.

De eind-conclusie is dus, dat men, indien men een rationeele gloeilamp wil maken, de aanwezigheid van waterdamp moet uitsluiten. Om andere redenen geldt dit ook vooral voor koolwaterstoffen, waarvan sporen voor de gloeilamp verderfelijk kunnen zijn, maar misschien mag ik hiervoor ook wel naar een mededeeling van mij in het „Chemisch Weekblad” van het vorige jaar verwijzen.⁵⁾

Nu kan men zich afvragen: *zijn er ook gassen, welke de gevolgen van de afzwarting van den gloeilampballon verminderen kunnen?* Men moet, ter beantwoording daarvan, goed voor oogen houden, dat, bij afwezigheid van waterdamp, de afzwarting van den ballon alleen een gevolg is van den dampdruk van het wolfrام bij de hooge gloei-temperatuur. En dan staan er 2 wegen open, om tot het doel te geraken. De eerste is een physische: men brengt den draad in de omgeving van een indifferent gas, waardoor de verdampingssnelheid verminderd wordt, terwijl men door spiraliseering van den gloeidraad de warmte-afleiding door het gas verkleint. Ik zal, waar ik *chemische* werkingen in de gloeilamp heden bespreek, hierop niet verder ingaan.

Een tweede weg is: men brengt in het glazen omhulsel een uiterst verdunde gas-atmosfeer aan, welke het op den wand neergeslagen

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 860 (1912).

2) Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 901 (1913).

3) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1708 (1914); **37**, 417 (1915).

4) Zie ook T. ISNÁRD, Zeitschr. f. Elektrochem. **21**, 405 (1915).

5) Chem. Weekbl. 1915, 62.

zwarte wolfram in een minder gekleurde verbinding omzet. En om te begrijpen, waarom men op die wijze het doel kan bereiken, is een nauwkeurige kennis noodig van het gedrag van wolfram tegenover verschillende gassen bij zeer lage drukkingen. Het is weer LANGMUIR, die hierover systematischen arbeid geleverd heeft en bij zijn werk, omtrent chemische reacties bij lage drukkingen ook theoretisch nieuwe gezichtspunten heeft verkregen. Bij gewone drukking wordt, tenzij zij zeer gering is, de snelheid bij een heterogene reactie grootendeels bepaald door de snelheid, waarmede de reageerende stoffen naar het oppervlak kunnen diffundeeren, alsook waarmede zij er van weg kunnen komen. Bij de metingen van reactie-snelheden speelt dan ook de diffusie ons parten. Bij drukken zoo laag als 10 dyne/cm.^2 daarentegen kan de diffusie als oneindig snel beschouwd worden. Bij dien druk is de gemiddelde vrije weglengte van de moleculen der meeste gassen dicht bij 1 cm. gelegen. Onder deze condities behoeven de gassen niet door elkander op de gewone wijze te diffundeeren. Maar bovendien is dan de snelheid der moleculen rondom den draad in ons geval door de temp. van den glaswand bepaald en dus onafhankelijk van die van den gloeienden draad. Dit is natuurlijk alleen mogelijk bij reacties bij lage drukken. Bij gewone drukken hebben de moleculen, die den draad treffen, practisch dezelfde temp. als van den draad gekregen, vóór zij dezen bereikt hebben.

Bovendien zullen bij voldoende lage drukken (1 tot 2 baryes) de moleculen van den draad direct naar den glaswand kunnen gaan, zonder andere moleculen te treffen. Zij kunnen dus op weg naar den ballonwand geen energie afgeven en indien wij het glazen omhulsel bijv. nog in vloeibare lucht dompelen, kunnen wij op deze wijze van een zeer hooge temp. op een zeer lage afkoelen met de grootst mogelijke snelheid, die denkbaar is. Aldus kan men verbindingen vasthouden, die anders zouden ontleden. Maar het belangrijkste is wel, dat bij zulke lage drukken de reactie-snelheid in zooveel nauwer verband staat tot het gedrag van het individueele molecuul. De kinetische gastheorie wordt het leidende beginsel en de snelheid van een reactie van statistisch standpunt beschouwend, kan men onderzoeken, welk deel van alle gasmoleculen, die den draad treffen, ermede in reactie treden. Het spijt mij, hierop niet nader te kunnen ingaan. Ik moet volstaan, met er op te wijzen, dat LANGMUIR²⁾ menig

1) 1 dyne per cm^2 . = 1 barye is bijna precies 1 millioenste van den atmospherischen druk, indien men dezen gemiddeld op 750 mm. aanneemt.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1142 (1915).

nieuw gezichtspunt hierbij heeft gekregen en dat de feiten hem genoodzaakt hebben de theoriën van NERNST, zoowel als die van BODENSTEIN en FINK¹⁾, omtrent de snelheden van heterogene reacties te wijzigen: Daarentegen vond hij, dat de ideeën, welke STRUTT²⁾, naar aanleiding van de moliseering van atomere stikstof, geuit had, bevestigd werden en dat *chemische reacties* met negatieven temp. coëfficiënt voor de reactiesnelheid vaak moeten voorkomen, maar dat dit effect gemaskeerd wordt door andere, *physische* factoren, welke een grooten, positieven temp. coëfficiënt bezitten.

Terugkomend op de wolfram-gloeilamp blijkt het, dat 4 soorten van reacties tusschen metaal en omringend gas zich kunnen afspelen: I. De gloeidraad wordt door het gas direct aangetast. II. Het gas reageert alleen met den metaaldamp, door den draad afgegeven. III. De gloeidraad veroorzaakt slechts een chemische verandering in het gas, zonder zelf een duurzame verandering te ondergaan. IV. Het gas wordt chemisch veranderd of reageert met den draad, onder invloed van elektrische ontladingen door het gas.³⁾

Van reactie-type II is het gedrag van stikstof tegenover W een voorbeeld.⁴⁾ Vandaar, dat het mogelijk is, bij „half watt“-lampen, stikstof onder relatief hoogen druk als „inert“ gas te gebruiken. Maar ook bij zeer lage drukken heeft het een bruikbare werking, gelijk МАСКАУ heeft aangetoond. Immers het verdampende wolfram zal WN_2 vormen, dat in dunne lagen licht-bruin is, inplaats van zwart, gelijk wolfram. Werkelijk zijn dus „vacuüm-lampen“ met een zeer geringen druk aan stikstof gevuld reeds beter.

Van reactie-type I geeft het gedrag van zuurstof een voorbeeld. Bij zeer hooge temperatuur van den gloeidraad en zeer lagen druk echter blijken de voor de vorming van WO_3 benodigde tusschen-producten te dissociëren vóór vorming van WO_3 plaats kan hebben, zoodat dan slechts atomere zuurstof van bijzondere reactiviteit ontstaat.⁵⁾ In sterkere mate is dit het geval met *chloor*, dat bij 1500° K een maximum snelheid van directe aantasting van den wolframdraad bereikt, maar bij hoogere temperatuur een ander gedrag gaat vertoonen, zoodat de reactie-snelheid ten slotte uiterst gering wordt. Dit zal ook moeten verklaard worden door de ontijdige dissociatie van één of meer der tusschenproducten, welke noodig zijn voor de vorming van WCl_6 . Bij zulk een hooge temp. wordt het chloor alleen in atomen gedissocieerd,

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 1 (1907),

2) Proc. Roy. Soc. A 87, 302 (1912).

3) Op het gedrag van reactie-type IV kan ik thans niet ingaan.

4) Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 931 (1913).

5) Ibid. 35, 105 (1913).

hetgeen tot merkwaardige werking aanleiding geeft. Verhit men bijv. een wolframdraad gedurende korten tijd tot 3000° K in hoog-vacuüm, dan wordt, door de verdamping, betrekkelijk snel een zwart neerslag op den wand gevormd. Laat men nu chloor tot lagen druk toe, zoo wordt het neerslag op den wand niet merkbaar aangetast, zelfs indien men den glaswand op 200° C. verwarmt. Brengt men den gloeidraad echter op hooge temperatuur, terwijl de ballonwand koud gehouden wordt, zoo verdwijnt het neerslag van den wand. Klaarblijkelijk is het chloor door den draad geactiveerd of gedissocieerd en de gevormde atomen vliegen bij deze lage drukken direct naar den wand, zonder onderweg kans te hebben zich met elkander opnieuw te vereenigen. Ik kan op nadere bijzonderheden niet ingaan, maar heb zelf deze verschijnselen door de volgende proef geïllustreerd gevonden:

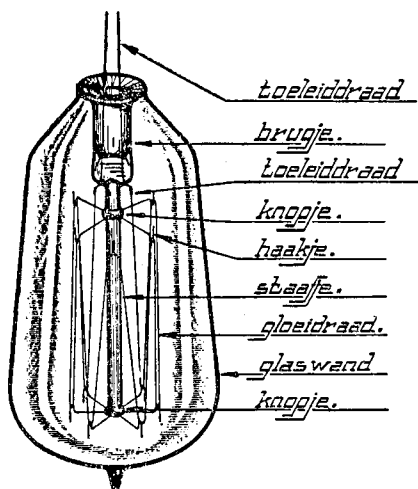


Fig. 1.

van het draadgestel moet afvallen. Geheel iets anders vindt men, indien men den draad op relatief lage temperatuur laat gloeien; dan reageert juist deze met maximale snelheid, zoodat hij het is, die snel verteerd wordt. Neemt men haakjes van molybdeen en toevoerdraden van kopernikkel-alliage (gelijk in de techniek wel gebruikelijk is) zoo is het gedrag ook weer anders. Maar ook deze metalen zullen met vrij chloor kunnen reageeren, evenals die deelen van den draad, waarvan de gloeitemperatuur lager is. Hierdoor komt het, dat, indien men

Maakt men van de gloeilamp ook de haakjes en toevoerdraden (vergel. fig. 1) van wolfram en brengt men in de gloeilamp een verdunde chloor-atmosfeer aan, zoo zal men, indien de gloeidraad snel op hooge temperatuur gebracht wordt, zien, dat hij in dikte *toeneemt* — blijkens de toename in stroomsterkte bij constant potentiaalverschil — terwijl haakjes en toeleidingsdraden verteerd worden¹⁾. De groei van den buitengewoon heeten draad ten koste der koudere deelen schrijdt voort tot de haakjes verteerd zijn en daardoor de draad

¹⁾ Het daarvan afstammende wolframchloride wordt dus door den heftig gloeienden draad ontleed, waarbij W op het gloeilichaam afgescheiden wordt en atomeer chloor weer vrijkomt.

geringe hoeveelheden chloor in de lamp brengt, deze na korten tijd brandens verbruikt is en een duurzaam kringproces niet plaats vindt. Toch heeft men middelen weten toe te passen om het afzwarten volgens dit principe tegen te gaan. Brengt men n.l. in de gloeilamp stoffen, welke *bij voortduring* zeer geringe hoeveelheden halogeen of zuurstof ontwikkelen, zoo zullen deze gassen steeds door den zeer heeten wolframaandraad geactiveerd worden en naast een zwakke aantasting van koudere deelen ook het neerslag op den ballonwand kunnen omzetten in een lichter gekleurde verbinding. Hier vooral heeft FRANZ SKAUPY¹⁾ practisch resultaat bereikt door stoffen als kalium-thallium-chloride, platina-chloride, enz. aan te brengen op plaatsen in de lamp, waar zij door warmte-ontwikkeling gedurende den levensduur ervan kleine hoeveelheden halogeen ontwikkelen, die hun werking kunnen verrichten. Anderen, zooals SIEMENS en HALSKE, bevelen stoffen aan, welke onder invloed van het door het gloeilichaam uitgezonden licht, ontleed worden, zooals de zilverhalogeniden. *In het algemeen worden dus verbindingen toegepast, welke zich door geringe stabiliteit kenmerken*²⁾. SKAUPY wijst er dan ook uitdrukkelijk op, dat lampen, waarin stabiele halogeniden, zooals natriumchloride, aangebracht zijn, niet werkzaam zijn of kunnen zijn.

En toch, mijne heeren, zijn uit Amerika lampen tot ons gekomen, welke keukenzout bevatten, waardoor de nuttige levensduur van de lamp wel degelijk vergroot wordt. Het zij mij vergund hier ook enkele eigen ervaringen mede te deelen.

Wij hebben ons tot nu bezig gehouden met de toepassing van een meer of minder verdunde gas-atmosfeer, om de economie van de gloeilamp te vergrooten en willen wij ons ook nu nog binnen het kader dier gedachte houden, zoo moeten wij aannemen, dat op een of andere wijze het keukenzout ontleed wordt, onder afsplitsing van chloor, dat dan haar werking kan uitoefenen. De vraag wordt dan: is een dergelijke ontleding van keukenzout bekend en zoo ja, is zij in de gloeilamp denkbaar? Men moet daartoe teruggaan tot het jaar 1895, toen WIEDEMANN en SCHMIDT³⁾, naar aanleiding van voorafgaande proeven van GOLDSTEIN⁴⁾, voor het eerst aantoonde, dat onder invloed van kathode-stralen ook alkali-halogeniden, als NaCl, ontleed kunnen

1) D. R. P. 246820 (1909).

2) Gememoreerd worde, dat de Allgem. Elektr. Ges. nog stoffen als MnO₂, bariumchloraat of in het algemeen zuurstof-afgeevende stoffen, aanbeveelt. D. R. P. 273963 (1912).

3) Ann. d. Physik. 54, 604 (1895); 56, 201 (1895); 64, 73 (1898).

4) Ibid. 54, 371; 60, 491 (1897).

worden, waarbij chloor ontwijkt en, naar wij nu wel kunnen aannemen, een colloïdale oplossing van Na in resteerend NaCl overblijft, waarvan de kleur blauw-violet is.

Staat nu keuzenzout – dat, indien het met zoo groot mogelijk oppervlak op den glaswand van den ballon is aangebracht, de beste werking vertoont – onder de omstandigheden van de gloeilamp aan een dergelijk electronen-bombardement bloot? Is er in de gloeilamp een bron van electronen aanwezig? De laatste vraag kan direct bevestigend beantwoord worden, dank zij de onderzoekingen van PREECE¹⁾, FLEMING²⁾ en vooral O. W. RICHARDSON³⁾: op hooge temp. gloeiende metalen zenden electronen uit. En al is het doordringingsvermogen van kathode-stralen zeer gering (zoodat SCHMIDT⁴⁾, bij zijn proeven omtrent ontleding van stoffen met behulp van electronen van groote snelheid, vaststelde, dat alleen tot op een diepte van 10^{-6} cM. werking werd uitgeoefend), zoo moeten wij aan den anderen kant niet vergeten, met welke geringe hoeveelheden van reageerende stoffen wij hier te maken hebben.

Er zijn echter bezwaren. Onder de omstandigheden van de gloeilamp – mits op rationeele wijze gemaakt – wordt de uitzending van electronen door den gloeienden draad in hooge mate bemoeilijkt en al heeft zij plaats, zoo is de gemiddelde snelheid van de electronen zeer gering. De theorie van geleiding door middel van electronen in een ruimte, welke geheel bevrijd is van alle positieve ladingen of gasmoleculen⁵⁾, is betrekkelijk verwaarloosd. LANGMUIR⁶⁾ heeft hierover meer licht verspreid en wees er o. a. op, dat de onderlinge afstooting der electronen (ruimte-lading) den stroom beperkt en dat in het algemeen, bij zeer lage drukken, gassen de electronen-emissie van een gloeiend metaal verminderen, in tegenstelling met de opvatting, die men vroeger daarover had. Om deze en andere redenen zullen relatief weinig electronen met groote snelheid in de gloeilamp aanwezig zijn. Wel is waar behoeft de ontwikkelde chloordruk slechts buitengewoon gering te zijn. Want zelfs indien men den draad op zulk een hooge temp. als 2600° K gloeit, bedraagt de dampdruk van

1) Proc. Roy. Soc. **38**, 219 (1886).

2) Ibid. **47**, 118 (1890).

3) Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 26 (1902); Phil. Mag. (6) **16**, 740 (1908).

4) Ann. d. Physik. (4) **7**, 325 (1902).

5) Aangezien door het op hooge temp. gloeiende wolfram of zijn damp vrijwel alle gassen gebonden worden, heerscht na eenigen tijd branden in een goede lamp een vacuüm, dat waarschijnlijk beter is, dan op gewone wijze zou te produceren zijn. Vergelijk ook W. WHITNEY, Trans. Amer. Inst. Elect. Eng. **31**, 921 (1912).

6) Phys. Rev. (2) **2**, 454 (1913).

het W nog slechts $1.5 \cdot 10^{-6}$ mM.¹⁾ En zolang de chloordruk nog van die grootte-orde is, kan men werking ervan verwachten.

Nu zou men de veronderstelling kunnen maken, dat de geheele energie van een opvallend electron verbruikt wordt voor de ontleding van het keukenzout-molecuul en daaruit afleiden, van welke grootte-orde de snelheid van zulk een electron zou moeten zijn. Dit is het omgekeerde van wat F. HABER²⁾ naar aanleiding van zijn onderzoekingen over electronen-emissie bij *vorming* van chemische verbindingen reeds aangegeven heeft en waarbij hij vond, dat zulke relatief geringe snelheden als 1200 kilometer per seconde mogelijk waren. Het is echter de vraag of men dit omgekeerd mag toepassen op de *ontleding* van verbindingen door electronen. Zoo is bekend, dat kathode-stralen vele stoffen ook tot luminescentie kunnen opwekken en dat deze eigenschap verloren gaat, zoodra men met zulke zeer weeke stralen te maken heeft. En het is daarom, zooals wij ook later zullen zien, niet zoo waarschijnlijk, dat zulke langzame electronen een ontledende werking kunnen uitoefenen.

Ook een eenvoudige opmerking echter kan reeds doen inzien, dat hier iets anders nog in het spel moet zijn. 't Blijft n.l. toch wel merkwaardig, dat, welke poging men ook aanwendt, om die quasi-aanwezige chloor-atmosfeer weg te nemen (bijv. met vloeibare lucht en kool), van een vermindering der werkzaamheid van het NaCl in de lamp niets te merken is. Maar bovendien houde men in het oog, dat de voor werking beschikbare hoeveelheid keukenzout op den wand van de gloeilamp bij het gemiddelde 110 V./50 Watt-type ongeveer 0.6 à 0.9 mgr. bedraagt. Van den draad van zulk een lamp kan minstens tweemaal zooveel W verdampen, vóór de lichtsterkte op 80% der oorspronkelijke waarde is terugggevallen, dan bij een vacuüm-lamp zonder zout. Een korte berekening, waarbij men de gloeitemp. en het oppervlak van den draad in aanmerking neemt, leert dan, dat de hoeveelheid chloor, die beschikbaar zou moeten zijn bij totale ontleding van het zout in Na en Cl, nauwelijks voldoende zou zijn, om het verdampende wolfram in WCl_6 om te zetten. En dit is wel zeker: Indien het keukenzout ontleed wordt, zoo is het slechts voor een zeer klein onderdeel.

Maar daarbij komt nog, dat ik heb kunnen constateeren, dat zelfs, indien men de gloeilamp tijdens het branden geheel in vloeibare lucht dompelt, en er dus voor zorgt, dat het zout de werking bij de temperatuur van vloeibare lucht moet uitvoeren, dat dan nog onverzwakte

¹⁾ Phys. Rev. (2) 2, 330 (1913).

²⁾ Physik. Zeitschr. 12, 1035 (1911).

werking plaats heeft.¹⁾ Nog sterker: ook KBr werkt bij die lage temperatuur en ook bijv. . . . Na_2O . Veronderstelt nu eens, als uiterste geval, dat zelfs bij vloeibare-lucht-temperatuur uit een stof als keukenzout op een of andere wijze zooveel chloor vrijgemaakt werd, dat men met de verzadigde dampspanning ervan bij die temperatuur zou te maken hebben. Dan kan men een schatting daarvan verkrijgen. H. KAMERLINGH ONNES en S. WEBER²⁾ hebben met behulp van een absoluten manometer den dampdruk voor koolzuur bij -183° op 0,008 barye bepaald. Wij kunnen dus veilig zeggen, dat de dampdruk van het chloor daar beneden moet blijven. Extrapoleerend uit de metingen van JOHNSON en Mc. INTOSH³⁾ vindt men (bij benadering, doch als hoogste grens) een druk van 1.10^{-3} barye. Het is duidelijk, dat voor KBr in een dergelijk uiterste geval de druk nog veel en veel kleiner zou worden.

Daarbij blijft het echter niet. Het is ons n.l. gebleken, dat voor een zeer gunstige werking der aangegeven verbindingen, deze in een bijzonderen toestand in de gloeilamp aanwezig moeten zijn. Men kan hen daarin op de volgende wijze verkrijgen: Brengt men het zout aanvankelijk op den dunnen wolframdraad aan, welke het latere gloeilichaam vormt, dan zullen naderhand, wanneer men het metaal in vacuo tot gloeiing brengt, de geringe hoeveelheden zout, welke zich daarop bevinden, verdampt worden en op den glaswand condenseeren.⁴⁾ Eigenaardig genoeg ziet men van een neerslag op den wand niets. Opent men echter den ballon, zoodat vochtige lucht kan toetreden, dan doet een rekristallisatie zich gelden en de wand van den ballon „slaat wit aan”. Toetreden van droge lucht in de geëvacueerde ruimte geeft dit verschijnsel niet. Het is nu belangwekkend, om na te gaan,

1) Men kan zich afvragen, of de op de binnenzijde van den ballonwand aanwezige verbinding niet een hoogere temp. heeft dan de vloeibare lucht, welke de buitenzijde omspoelt. Of dus niet de door den gloeidraad uitgezonden energie een hoogere temp. aan de binnenzijde van het glazen omhulsel veroorzaakt. Een eenvoudige berekening (welke rekening houdt met de per seconde uitgezonden energie, en het warmtegeleidingsvermogen, de wanddikte en het oppervlak van het glas) leert, dat daarvoor geen vrees behoeft te bestaan. Onder deze omstandigheden kan men ook wel speculaties over een eventuele electrolyse van keukenzoutdamp uitschakelen.

2) Comm. Phys. Lab. Leiden No. 137b.

3) Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 1138 (1909).

4) Er zij uitdrukkelijk op gewezen, dat tijdens de afdrijving van het zout van den gloeidraad geen gassen ontwikkeld worden, waaraan een beïnvloeding ten goede mag toegeschreven worden. Ook als men deze manipulatie uitvoert, terwijl de gloeilamp nog met de hoog-vacuüm-leiding verbonden is, blijft het gunstige effect in vollen omvang bestaan. Trouwens op den wand zijn zelfs sporen wolfram — direct na de afdrijving van het zout — niet te vinden. De gladde, getrokken W.-draad blijkt dus niet met het verdampende NaCl tijdens het afdrijven daarvan te reageeren, in overeenstemming met de buitengewoon geringe activiteit, welke in chemisch opzicht den getrokken W.-draad kenmerkt.

wat voorvalt, indien men er zorg voor draagt, dat de dikte van de op den glaswand gesublimeerde, onzichtbare zoutlaag toeneemt. Weldra neemt men interferentie-klenren waar, maar bij nog grotere hoeveelheden treedt naast de doorschijnende laag een witte, gekristalliseerde aanslag op. Verhit men nu den geëvacueerden ballon op bijv. 250°C ., dan wordt het neerslag op den wand veel dichter en veel sterker wit. Het blijkt dat met deze rekristallisatie gepaard gaat een sterke vermindering van de gunstige werking van het zout op de lamp. Men kan dit niet wijten aan de absorptie van licht door de gerekristalliseerde laag, waardoor deze een belangrijke hoeveelheid energie in warmte zou omzetten, hetgeen met schadelijke gevolgen, in de gloeilampen-techniek welbekend, zou samengaan. Immers de lagen, waar het hierover gaat, zijn nog zoo dun, dat blijkens photometrische metingen een dergelijk effect niet aanwezig is en voor warmtestralen vertoont NaCl een zeer gering absorptie-vermogen. Men ziet hieruit, dat er voor gewaakt moet worden, om juist de metastabiele modificatie van het zout in handen te houden. Zij is o. a. door een afwijkende oppervlakte-energie (resp. energie-inhoud) gekenmerkt.

Het is Prof. E. COHEN geweest, die er in den nieuwsten tijd op gewezen heeft ¹⁾, dat men (ondanks het feit, dat ook bij zouten het verschijnsel der polymorphie uiterst vaak voorkomt) in het algemeen, bij kamertemp., den stabielen vorm van het zout krijgt, maar dat dit toe te schrijven is aan het steeds aanwezige water, dat de omzetting in den stabielen vorm katalytisch versnelt. Als echter het zout zorgvuldig gedroogd wordt, kan het langen tijd in den metastabielen toestand bewaard blijven. En dit is nu juist een voorwaarde, waaraan bij de gloeilamp in hooge mate voldaan is. Behalve bij keukenzout kon ik een volkomen analoog gedrag ook bij andere alkalihalogeniden, bij Na_3PO_4 , bij Na_2WO_4 , enz., in sterke mate ook bij KCN terugvinden. En niet alleen bij zouten was dit het geval; ook voor het natriumoxyde kon ik dit constateeren. Zelfs was het mij mogelijk uit een uiterst dunne aanslag van metallisch natrium op den glaswand, door toevoeging van een weinig droge, koolzuurvrije lucht het Na_2O syntetisch in den metastabielen toestand te verkrijgen. Een analogon van den „glasachtigen” toestand dezer verbindingen is in de litteratuur bij het NH_4Cl waarschijnlijk te vinden. ²⁾

Is het nu mogelijk, dat de werking der zouten daarin gezocht moet

1) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 24, 886 (1915).

2) KRAUTZ, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 278 (1893); RASCHIG, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 694.

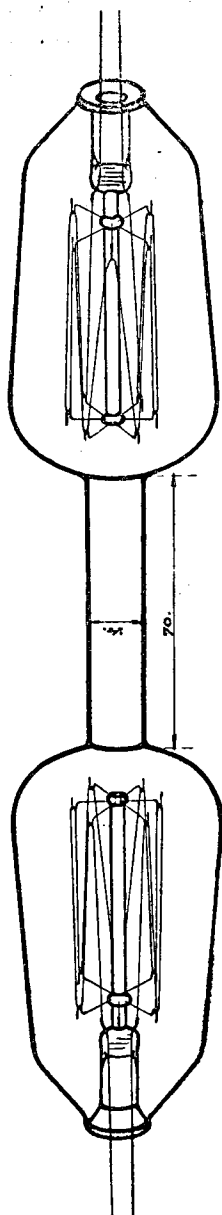


Fig. 2.

worden, dat bij die bijzondere modificatie der zout-bekleding van den glaswand, het neerslaan van den wolframdamp vertraging ondervindt? Het antwoord moet blijken door ons uit gevoerde micro-analyses ontkennend luiden; de quantitative bepalingen van de hoeveelheid op den wand aanwezige wolframdamp waren in overeenstemming met die, welke uit den dampdruk van het op bepaalde temp. gloeiende materiaal konden verwacht worden.

Voorts bleek, dat *vernieuwing van de zoutlaag* op den wand, tijdens den levensduur der lamp, een nuttige werking heeft. Op den duur schiet n.l. de werking der zoutlaag te kort en ontstaat er toch een neerslag, dat blijken metingen van het geleidingsvermogen uit metallisch wolframdamp bestaat. Ververscht men nu het zout-oppervlak, zoo wordt dit eenmaal neergeslagen wolframdamp niet merkbaar veranderd, hetgeen er ook op wijzen kan, dat een werking van gassen bij deze stoffen onwaarschijnlijk is. Maar dit nieuwe zoutoppervlak kon nieuw optreffend wolframdamp wel in een minder gekleurden toestand overbrengen.

Dit alles brengt er ons toe, om een *werking tusschen het verdampde wolframdamp en de vaste verbinding* op den wand aan te nemen. En hierdoor zijn wij in een nieuwe categorie van voor de gloeilamp nuttige werkingen getreden, hetgeen mijn collega D. LELY Jr. en mij aanleiding heeft gegeven tot een octrooi-aanvraag op 29 December 1915.

De *vaste stof* op den wand zou dus werken. Welnu, daarvan kan de volgende proef ons nog een aanwijzing geven. (Fig. 2). Men neme daartoe een dubbel-lamp gelijk in de figuur is aangegeven; onder en boven bevinden zich precies gelijke gloeilamplichamen. ¹⁾ Boven echter is de glaswand met vast zout, bijv. NaCl bedekt; onder niet. Dan blijkt,

¹⁾ De drukker heeft deze fig. verticaal geplaatst. Ik spreek daarom in den tekst van „bovenste” en „onderste” lamp. In werkelijkheid werd de proef uitgevoerd bij horizontalen stand van de dubbellamp, zoodat men daarbij „linker”- en „rechter”-lamp onderscheidde.

indien men door beide lampen gelijken stroom gedurende gelijken tijd zendt, de onderste veel sneller af te zwarten; terwijl toch steeds de ruimte van de bovenste lamp in zeer gemakkelijke verbinding staat met die van de onderste lamp.

Wat is nu het wezen van de werking tusschen het verdampte wolfram en het vaste zout? In het stadium, waarin de proefnemingen gekomen waren op het tijdstip van de octrooi-aanvraag, was een opvatting van een ander soort werking van electronen dan boven is aangegeven, niet geheel uitgesloten. Ik bedoel de „disloqueering” van de op den wand aanwezige zout-moleculen. De ontdekker der kanaalstralen, E. GOLDSTEIN, heeft in den jongsten tijd ¹⁾ met nieuwe argumenten nog de aandacht er op gevestigd, dat bij korte inwerking van snelle kathode-stralen ²⁾ de werking niet zoo ver gaat, dat zij tot dissociatie aanleiding geeft, maar zij het zout alleen in een anderen, gedisloqueerden toestand brengt; dus dat bijv. bij NaCl het chloor niet uit de vaste phase ontwijkt. De kleuringen, die hierbij optreden, zijn bijv. bij NaCl geel in plaats van violet ³⁾ en de gele modificatie onderscheidt zich van de vroeger behandelde violette, doordat zij neutraal reageert, door daglicht ontleurd wordt ⁴⁾, een sterk photo-electrisch effect vertoont en doordat zij onder omstandigheden phosphorescentie-licht geeft, terwijl wij uit de onderzoeken van P. LENARD kunnen weten, dat dit laatste niet op een tot dissociatie geleid hebbende („chemische”) verandering behoeft te wijzen. Ik kan hierop niet verder ingaan, wil er echter opmerkzaam op maken, dat bedoeld geel NaCl bij de temp. van vloeibare lucht in de gloeilamp wel bestendig bleek, maar niet onder de gewone omstandigheden der brandende lamp. Trouwens proeven in samenwerking met G. HOLST hebben waarschijnlijk gemaakt, dat een krachtig tegenwerkend, electricch veld (het potentiaalverschil tusschen de daartoe aangebrachte electroden bedroeg 400 Volt) toch geen invloed heeft op het gedrag van keuzenzout tegenover het sublimerende wolfram. Bedenkt men nu, dat een potentiaal-val

¹⁾ Chem. News 111, 27 (1915).

²⁾ Snelle electronen zijn er in de gloeilamp relatief weinig. Het zou dus denkbaar zijn, dat de inwerking van een gering aantal snelle electronen overeenkwam met die van vele, welke korten tijd inwerken.

³⁾ De zetel van de gele kleur bij het NaCl kan niet alleen in het metaal gelegen zijn, daar, volgens GOLDSTEIN, het zuurradicaal er grooten invloed op heeft, en GOLDSTEIN er ook in geslaagd is organische verbindingen (bijv. monochloor-azijnzuur) in gekleurde modificaties om te zetten, welke onder invloed van het daglicht in den ouden toestand terugkeeren. Zelfs het element zwavel vertoont bij de temp. van vloeibare lucht dergelijke verschijnselen.

⁴⁾ Ook mij bleek, dat deze ontkleuring plaats vond, al sloot men alle inwerking van vreemde gassen uit.

van 1 Volt voor een electron met een snelheid van 6×10^7 cm. overeenkomt, zoo zou dan slechts voor die electronen, welke met buitengewone snelheid door den draad uitgeslingerd mochten worden, eenige werking te verwachten zijn.

Is een directe chemische werking tusschen wolfrum en vast zout, bijv. NaCl denkbaar? Ik heb hiervoor bij een temperatuur van $\pm 700^\circ$ aanwijzing gevonden. Trouwens J. FILIPPO en W. ADRIANI hebben nog onlangs aangetoond ¹⁾—naar aanleiding van proeven omtrent omzettingen bij het verasschen van keukenzout-houdende voedingsmiddelen—dat ook koolstof met vast NaCl kan reageeren. Het is dus niet geheel uitgesloten, waar wij hier in de lamp met het samentreffen te maken hebben van wel haast in atomen toestand zich bevindend (sublimeerend) wolfrum met de vaste verbinding, dat reactie plaats grijpt. Het is immers bekend, dat in een dergelijken, fijn verdeelden toestand het wolfrum zelfs bij de temperatuur van vloeibare lucht met op den wand geabsorbeerde stikstof-moleculen kan reageeren.

Maar wij moeten wel degelijk nog met andere feiten rekening houden. Het keukenzout op den wand der gloeilamp wordt, blijkens titraties met 0.001 n. oplossingen en jood-eosine als indicator, ook na het branden der lamp niet alkalisch; blijkens condensatie-pogingen in met vloeibare lucht gekoelde ontvangers, worden geen, of in het uiterste geval slechts sporen van door het zout losgelaten vluchtig W-chloridé gevormd. Van het na afloop van een matig langen brandtijd op den wand aanwezige wolfrum lost bij de „zout”lamp een grooter deel in water op, dan bij de gloeilampen, waarbij op den wand geen zout is aangebracht ²⁾.

Doch het merkwaardigste is wel, dat, naar mij gebleken is, de omzetting door NaCl van het verdampende metaal in een minder gekleurd aanslag niet tot W. beperkt blijft. Ik heb gevonden, dat ook andere elementen, bijv. C, Mo, Pt, Fe, Ag, Zn een soortgelijke werking ondergaan. Het laatste zelfs, indien men den zinkdraad bij $\pm 350^\circ$ C. ³⁾ in hoog vacuüm laat verdampen en de sublimeerende deelen op het zout laat treffen. Behoef ik er nog op te wijzen, dat onder die omstandigheden de onderstelling van een electronen-bombardement (zie boven) zeer onwaarschijnlijk is geworden?

Wij zien dus, dat wij hier met een reeks verschijnselen te maken hebben, die zich blijven afspelen, zoowel als wij het karakter van de

¹⁾ Chem. Weekbl. 8 April 1916.

²⁾ Dat in het laatste geval ook metaal in oplossing gaat, is te danken aan de ontzaglijke fijne verdeling, waarmede men hier te maken heeft.

³⁾ De verwarming werd steeds langs electrischen weg tot stand gebracht.

verbinding op den wand, als dat van het gloeimateriaal veranderen en constateeren, dat de werking zich blijft afspelen over een merkwaardig temperatuur-gebied. Is het niet het beste om aan te nemen, dat even goed als natrium-damp in NaCl kan oplossen, het uiterst fijn verdeelde wolfram dat naar den wand komt, in het daar aanwezige zout dringend, daarin *colloïdaal oplost*? Men weet immers ook, dat zilver dit in AgCl vermag te doen; en ook zijn voorbeelden bekend, dat een zout als AgCl een vreemd metaal als Au colloïdaal kan oplossen. Men vergelijkte daarvoor ook door Prof. REINDERS genomen proeven ¹⁾.

Mag ik dan nog even de aandacht er op vastigen, dat ik bij mijn sublimatie-proeven met dunne draden van de genoemde metalen in hoog-vacuüm, in overeenstemming met L. HOULLEVIGUE ²⁾ vond, dat alleen bij zilver een gekleurd aanslag op den wand ontstond? Men vergete niet, dat men in het begin hier op de relatief zeer groote oppervlakte van den glaswand wel met lagen ter dikte van 1 atoom te doen heeft.

Ik kon dan opmerken, dat bij het dikker worden der zilverlaag de absorptie-kleur daarvan aldus verandert: geel, geelbruin, rood, roodviolet, blauw. Dus precies dezelfde volgorde, welke Prof. REINDERS bij zijn studies over de photohaloiden heeft geconstateerd; men kan hierin dus een bijdrage te meer zien voor de opvatting, dat de photohaloiden colloïdale oplossingen van zilver in zilver-halogeniden zijn.

Keeren wij echter tot de gloeilamp terug. Dan kunnen wij resumeerend zeggen, dat het zeker is, dat uiterst geringe hoeveelheden van zeer uiteenlopende soorten verbindingen in *vasten toestand* — op den glaswand aangebracht — bij zeer verschillende omstandigheden (van temp. en soort van metaal) hun werking kunnen doen. De mogelijkheid zij daarbij nog opengelaten, dat in sommige gevallen het colloïdale oplossen van het metaal in het zout door een iets verder gaande werking gevolgd wordt ³⁾.

En al is dan tot dusver in de gloeilampen-techniek de glaswand als de groote boosdoener aangezien, als de voorraadschuur van schadelijke gassen, in het bijzonder waterdamp, zoo blijkt hij toch ook de voorraadschuur te kunnen vormen voor geringe hoeveelheden andere,

1) Zie bijv. Chem. Weekbl. 1910, 971 en 1001.

2) Compt. rend. 149, 1368 (1909).

3) Ook bij de temp. van vloeibare lucht n.l. vertoonen verschillende vaste zouten verschil in werking. Misschien kan dit onderscheid in verschil van afstand der atomen in de vaste stof gezocht worden. Maar bij een meer ingrijpende werking zal ook het chemisch karakter meer invloed krijgen.

vaste verbindingen, welke op de gloeilamp ten goede kunnen werken.

Hiermede ben ik aan het einde van mijn voordracht gekomen ¹⁾. Mij rest nog den heer G. PHILIPS hartelijk te bedanken voor zijn toestemming om op dit gebied in dezen kring te kunnen spreken (*applaus*).

Discussie:

Prof. COHEN vraagt, of spreker ook gelegenheid had proeven te doen, om grootere hoeveelheden der in de voordracht aangegeven metastabiele modificaties te bereiden en van welke verbinding die het gemakkelijkste zouden te bereiden zijn.

De inleider beantwoordt de eerste vraag ontkennend en zegt ten opzichte van de tweede vraag, dat waarschijnlijk voor salmiak de daartoe noodige condities het gemakkelijkste zullen te verwezenlijken zijn.

Prof. KRUYT merkt op, dat het wellicht mogelijk zou zijn de zeer dunne colloïdale suspensie als zoodanig in het ultramicroscop te herkennen.

Dr. MONTAGNE vraagt een inlichting over het voorkomen van witte strepen, die soms bij lampen ontstaan.

De Heer HAMBURGER zegt, dat die meestal 't gevolg zijn van fouten in de fabricatie.

De Voorzitter der sectie, Prof. REINDERS, dankt de verschillende sprekers voor hun interessante mededeelingen en sluit hierop de vergadering.

Vergadering der tweede sectie: toegepaste chemie.

Om precies twee uur opent de Voorzitter, Dr. A. LAM (Rotterdam), de bijeenkomst. Hij heet de aanwezigen — ongeveer een 50-tal — welkom en deelt mede, dat het Algemeen Bestuur der Ned. Chem. Vereeniging heden iets geheel nieuws beproeft. Knoopte men vroeger aan de Algemeene Vergadering veelal een bezoek aan fabrieken vast, thans heeft men vergaderingen in secties uitgeschreven, waardoor ieder gelegenheid krijgt denkbeelden en ervaringen in den kring zijner vakgenooten ter sprake te brengen. Niet alleen, dat men hierdoor in de gelegenheid wordt gesteld iets nieuws te hooren, ook de gedachtenwisseling, welke op de mededeelingen volgt, zal ongetwijfeld veel nut kunnen afwerpen.

Daar het aantal sprekers, dat zich voor de sectie: „toegepaste chemie” heeft opgegeven, groot is, moet spreker op korthed, zoowel in voordracht, als in debat aandringen.

¹⁾ Van het aangestipte feiten-materiaal en van de wijze, waarop het gewonnen is, zal in een afzonderlijke publicatie een uitgebreider verslag gegeven worden.

Spreker geeft het woord aan den Heer A. SLINGERVOET RAMONDT, scheik. ing. (Helder), voor zijn voordracht over nieuwere detonatoren.

Wanneer bij eene chemische reactie in een zeer kort tijdsverloop eene groote hoeveelheid gassen en eene groote hoeveelheid warmte vrijkomen, spreekt men van eene ontploffing. De tijdsduur van die reactie is van groot praktisch belang. Men onderscheidt tusschen eene deflagratie, die betrekkelijk langzaam verloopt, eene explosie en ten slotte eene detonatie, als het tijdsverloop uiterst gering is.

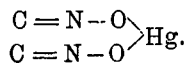
Het effect van eene ontploffing hangt samen met den arbeid, dien de gassen kunnen verrichten; deze hangt dus weer af van de hoeveelheid dier gassen en de temperatuur, waarop zij worden gebracht. Wanneer nu de snelheid, waarmee de reactie plaats vindt, zeer groot wordt, wordt de waarde van den maximalen druk, die optreedt, bij een en dezelfde springstof grooter, omdat vooreerst het warmteverlies, dat de ontploffingsprodukten ondergaan door geleiding en straling des te minder wordt en verder, omdat bij snelle stijging van den druk de omgevende vaste, vloeibare of gasvormige stoffen geen voldoende tijd hebben, in beweging te komen en langzaam met den druk mede te geven.

De explosieve werking van ontploffingsmiddelen hangt af van de wijze, waarop de ontsteking geschiedt. B.v. schietkatoen of rookzwak kruit branden bij aansteken rustig af; zij kunnen echter ook sterk explodeeren, wanneer de ontleding op andere wijze wordt ingeleid. Stoffen, welke eene sterke explosie inleiden, heeten in de techniek *detonatoren*. In 1864 zijn die het eerst door NOBEL bestudeerd. Hij vond b.v. dat nitroglycerine door een slaghoedje met knalkwik tot ontploffing te brengen was. De verklaring hiervoor is, dat de ontploffing van het slagkwik eene zoodanige plotselinge drukverhooging of drukstoot geeft, dat de daardoor ontstane warmte geen gelegenheid heeft zich gelijkmatig door de geheele massa te verspreiden, maar slechts plaatselijk de temperatuur kan verhoogen en wel tot de z.g. ontstekings temperatuur. Daardoor zal de dichtstbijzijnde laag op de wijze der ontploffing uiteenvallen en de daarbij plotseling ontwikkelde gassen oefenen een sterken druk uit op de volgende lagen, enz.

Nu zijn de meest geschikte detonatoren niet altijd diegene, welke oogenblikkelijk ontploffen. Zoo is b.v. joodstikstof, dat zulk eene bijzonder groote gevoeligheid voor wrijving bezit, niet geschikt om schietkatoen tot ontploffing te brengen. Knalkwik daarentegen wel, hoewel de gevoeligheid daarvan, vergeleken met NJ_3 , kleiner is. Dit komt, doordat knalkwik meer warmte oplevert bij ontploffing.

Men verlangt dus van een detonator als inleider van de ontploffing van andere stoffen, als *initiaalspringstof* dus, dat hij in een zoo kort mogelijk tijdsverloop uiteenvalt en daarbij voldoende gas en warmte levert. Die hoeveelheid warmte is, in vergelijking tot andere springstoffen niet altijd groot (b.v. knalkwik levert per K.G. slechts ± 410 Cal., terwijl nitroglycerine er ± 1500 geeft) maar er moet bij de detonatie toch een voldoende hoeveelheid heete gassen ontstaan, dus een voldoende plaatselijke druk ontstaan, om de ontploffing van de hoofdmassa van de springstof in te leiden. In de praktijk zijn bij die detonaties nog voorzorgen te nemen om eene goede uitwerking te verzekeren. Zoo kan nat schietkatoen alleen tot ontploffing worden gebracht met droog schietkatoen en dat weer met een slaghoedje met knalkwik of dergelijke detonatoren. Zoo kan men schietkatoen niet tot ontploffing brengen door nitroglycerin, wel door den veel heviger detonatiestoot van knalkwik, mits dit in een metalen huls is ingesloten, die in onmiddellijke aanraking is met het schietkatoen.

Er zijn nu in den loop der jaren veel verbindingen gemaakt en beproefd, die sterk explosieve werking hebben en die voldoende hanteerbaar zijn om met de noodige voorzorgen als detonator gebruikt te worden. Joodstikstof is, al had het voldoende uitwerking, voor de praktijk onbruikbaar, omdat het te gevoelig voor wrijving is. De oudste gebezigde detonator is het knalkwik of kwikfulminaat, in 1799 door HOWARD ontdekt en dat beantwoordt in samenstelling aan de formule



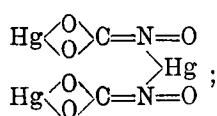
De bereiding geschiedt door oxydatie van aethylalkohol met mercurinitraat en salpeterzuur. Het wordt gewoonlijk gemengd met kaliumchloraat en antimoonsulfide (10–50 % knalkwik) in de slaghoedjes. Het zilverzout van knalzuur is nog veel gemakkelijker explodeerbaar.

Van de nieuwere onderzoekingen omtrent andere detoneerende stoffen wil ik aanhalen die van WÖHLER en MATTER¹⁾ die een reeks initiaalspringstoffen bereidden en vergelijkend onderzochten. Zij maakten :

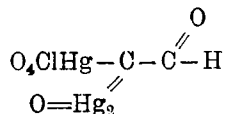
1. zwavelstikstof N_4S_4 , door droog NH_3 te leiden in eene 10 %ige afgekoelde oplossing van SCL_2 in CS_2 ;
2. diazobenzolnitraat $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{NO}_3$, door N_2O_3 te leiden in een brij van anilinnitraat en water, onder afkoeling;
3. knalnatrium CNONa uit knalkwik en natriumamalgaam onder alcohol;

1) Zeitschr. f. d. ges. Schiess- u. Sprengst. wesen 1907, 203.

4. basisch nitromethaankwik uit nitromethaan en natriumaethylaat en vervolgens kwikchloride:



5. perchloratotrimerkuraldehyd



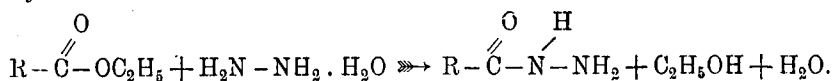
door zuiver C_2H_2 te leiden door eene oplossing van $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$;

6. chloratotrimerkuraldehyd op dezelfde wijze uit eene oplossing van $\text{Hg}(\text{ClO}_3)_2$;
7. stikstofwaterstofzuur N_3H en hieruit zilverazid AgN_3 .

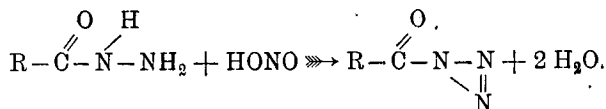
Deze stoffen werden onderzocht op hare werking in het loodblok van TRAUZL en op hare doorslaande werking op eene loodplaat. De resultaten waren zeer uiteenlopend. Bij beproeving als ontstekingsmiddel voor pikrinezuur, trinitrotoluol, enz. bleken, naast knalkwik, alleen de merkuraldehyden en zilverazid als ontstekers te werken; de andere hadden geen initiaalwerking.

Omtrent de aziden nog het volgende. Zij zijn te beschouwen als zouten van het stikstofwaterstofzuur N_3H , in 1890 door CURTIUS ontdekt als eene bij 37° kokende, uiterst explosieve vloeistof.

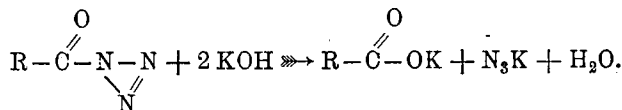
Wanneer men esters met hydrazin samenbrengt, ontstaan zuurhydraziden:



Deze geven met salpeterigzuur:



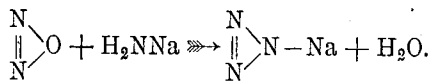
Door verzeeping dezer zuuraziden ontstaan aziden:



Ook vond CURTIUS, dat uit hydrazin en salpeterigzuur direkt N_3H kan ontstaan of uit hydrazinsulfaat en kaliumnitriet in waterige oplossing.

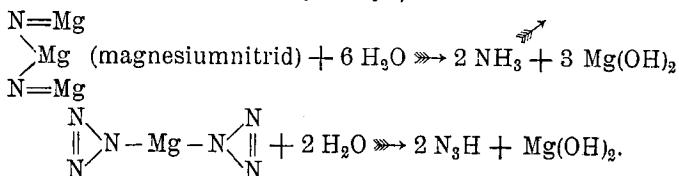
Eenvoudiger nog gaat het als men hydrazinsulfaat met salpeterzuur van s.g. 1,3 zachtjes destilleert. Vangt men het destillaat op in zilvernitraat- of in loodacetaat oplossing, dan slaan direkt zilver- resp. loodazid neer.

In 1892 vond WISLICENUS eene andere bereidingswijze, n.l. uit stikstofoxydul en amididen:



Uit de oplossing van het natriumamid kan men met metaalzout-oplossingen de metaalaziden neerslaan.

Het verschil tusschen de ontplofbare aziden en de niet ontplofbare nitriden is, dat de laatste met water ammoniak geven, de eerste stikstofwaterstofzuur en een hydroxyd, b.v.:



De metaalzouten van N_3H zijn alle sterk explosief. Het zilverzout N_3Ag ontploft door wrijven of verhitting hevig. Nog meer is dit het geval met N_3Hg en N_3Pb . Het laatste wordt tegenwoordig in slaghoedjes gebezigd, gemengd met tetranitranilin. N_3Cu kan zelfs onder water ontploffen. Wanneer lood- en merkuriazid kristalletjes kunnen vormen, door langzame afkoeling van eene oplossing, dan is het breken van één kristal voldoende om de geheele massa onder water allerhevigst te doen explodeeren; meestal geschiedt dit spontaan.

Interessant is het ammoniumazid $\text{N}_3 \cdot \text{NH}_4$. BERTHELOT en MATIGNON vonden, dat de ontploffingswarmte meer bedraagt dan van eenige andere springstof, n.l. 1633 Cal. per K.G. en eveneens is het ontwikkelde volume gas meer dan van andere springstoffen, n.l. 1148 L per K.G.

Nu wil ik nog een paar verbindingen vermelden, die misschien in de praktijk als detonator beteekenis kunnen krijgen en waarop nog onlangs in een artikel van STETTBACHER ¹⁾ is gewezen, n.l. de verbindingen, die ontstaan, wanneer men acetyleen leidt door eene oplossing van AgNO_3 .

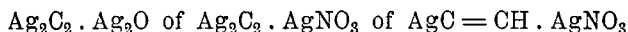
De verbindingen, die ontstaan, wanneer in $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ een of beide H-atomen door metalen zijn vervangen, verschillen zeer in eigen-

1) Zeitschr. f. d. ges. Schiess- u. Sprengst.-wesen 1916, 1.

schappen, naarmate die metalen alkaliën of aardalkaliën of wel zware metalen zijn. In het eerste geval zijn de verbindingen niet explosief en worden door water onder acetyleenontwikkeling ontleed en in het laatste geval zijn ze zeer explosief en bestendig tegen water. Men spreekt in het eerste geval van carbiden, in het laatste van acetyleniden. Het acetyleenzilver is in 1858 het eerst door QUET ¹⁾ bestudeerd. Het bleek eerst veel later, dat het produkt verschilt, naarmate men acetyleen leidt in eene ammoniakale of wel in eene neutrale of zwak zure oplossing van zilvernitraat.

Leidt men C_2H_2 (gewasschen door $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) door eene ammoniakale Ag-oplossing, die dus $Ag-N^{\overset{H^3}{\parallel}}N^{\overset{H^3}{\parallel}}$ bevat, dan slaat een geel, dan bruin wordend praecipitaat neer, dat eindelijk in grijze vlokken samenbalt. Het is lichtgevoelig, wordt aan het licht geleidelijk zwart. STETTBACHER heeft het produkt voor de analyse bij 50° gedroogd; het is mij echter gebleken, dat het praeparaat meer bestendig blijft, als het met alcohol en aether (onder samendrukken van de sponsachtige massa met een spateltje) behandeld wordt en dus sneller droog is. Bij verhitting explodeert het goed gedroogde praeparaat onder roetafscheiding. De doorslaande kracht is betrekkelijk gering. Bij analyse vond STETTBACHER uit 5 gram $AgNO_3$ 3.50 en 3.52 gram neerslag, wat vrij goed klopt met eene formule Ag_2C_2 . Ik vond bij analyse uit 425 m.G. $AgNO_3$ gemiddeld 312 m.G. neerslag (theoretisch 300 m.G.). De verbinding lost op in geconc. H_2SO_4 en uit de oplossing kan men het Ag kwantitatief neerslaan.

Een geheel andere stof verkrijgt men, als men acetyleen leidt door eene neutrale of zwak zure oplossing van $AgNO_3$. Dan slaat een wit praec. neer, dat zich als volumineuze vlokkenmassa afscheidt en op dezelfde wijze gereinigd en gedroogd kan worden. De stof is ook lichtgevoelig, wordt aan het licht violet. De explosieve werking is veel intenser, de knal en de doorslaande werking zijn bij verhitting veel krachtiger. Er vindt geen roetafscheiding plaats, vermoedelijk bevat het molekuul dus zuurstof. STETTBACHER verkreeg uit 5 gram $AgNO_3$ 3.93 gram neerslag, hetgeen met geen der formules



in overeenstemming te brengen is.

Ik vond uit 425 m.G. $AgNO_3$ gemiddeld 337 m.G. neerslag. (Volgens de analyse van S. zou dit 334 m.G. hebben kunnen zijn). Ik neem

¹⁾ Compt. rend. 1858, 903.

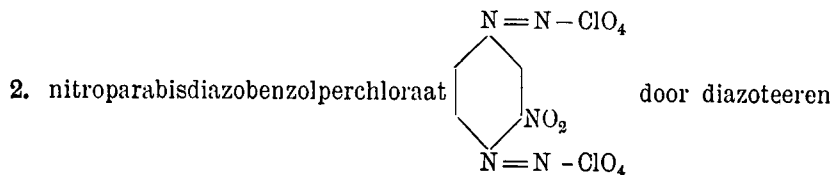
mij voor, te beproeven, of eene bepaling van het stikstofgehalte iets meer omtrent de samenstelling leeren kan. Misschien is de vorming van een aldehyd-derivaat, zooals bij HOFFMANN's merkuraldehyden mogelijk.

De vraag is nu: zijn alle genoemde stoffen geschikt om als vulling van slaghoedjes en ontstekingspijpjes te dienen? Een vervangingsmiddel voor slagkwik zoekt men al lang. ¹⁾ De bereiding ervan is ongezond en gevaarlijk; het zeven, afwegen, mengen, vullen en persen is gevaarlijk; het wordt door metalen (Cu) ontleed. Het kan door te sterke persing zijn ontploffingsvermogen verliezen, „doodgedrukt” worden; het wordt door vochtgehalte onwerkzaam. De kwikdampen bij de ontploffing zijn schadelijk en tasten metalen aan. Deze nadeelen bezit loodazid niet, dat dan ook, zooals gezegd, meest gemengd met tetryl, gebruikt wordt voor ontstekingspijpjes, waar men groote brisante werking eischt.

In den laatsten tijd schijnt men tot eenvoudigere samenstelling van ontstekingsmengsels voor slaghoedjes terug te willen komen, n.l. degene, die amorfen fosfor bevatten. Een octrooi van de Deutsche Waffen- und Munitionsfabrik Karlsruhe betreft het mengen van $KClO_3$ en Sb_2S_3 en het persen daarvan in de slaghoedjes, die dan afgesloten worden met een spirituslak, waarin fijn verdeelde amorfe fosfor is aangebracht. Door de slagpen ontstaat dan uit de drie stoffen een vuurstraal, die het kruit doet ontvlammen.

Het gebruik van uitsluitend organische verbindingen als detonator, d. w. z. zulke, die geen metalen bevatten, heeft natuurlijk voordeelen. Men zoekt het dan ook in den laatsten tijd veel in nieuwere stikstofderivaten, waarvan hier enkele te noemen zijn:

1. hexamethyleentriperoxyddiamin ²⁾ $N(CH_2 - O - O - CH_2)_3N$ (CONWAY, VON GIRSEWALD) door inwerking van H_2O_2 op eene geconcentreerde oplossing van de zouten van hexamethyleentetramin met organische (b.v. citroenzuur) of anorganische zuren.



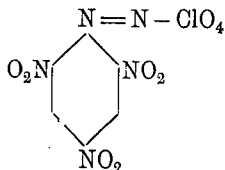
van nitroparafenyleendiamin in perchloorzure oplossing. ³⁾

1) Zie: P. WOLF, Zeitschr. f. d. ges. Schiess- u. Sprengst.-wesen 1916, 4

2) Zie STETTbacher, Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengst.-wesen 1914, 393.

3) E. v. HERZ, D. R. P. 258679 van 27 April 1911.

In een zeer interessante serie artikelen schrijft STETTbacher ¹⁾ zeer onlangs nog over deze soort detonatoren en voorspelt van eene tot nu toe niet bereide verbinding: trinitrodiazobenzolperchloraat



, die te maken zou zijn door diazoteeren van

pikramid in perchloorzure oplossing, hooge detonatiesnelheid naast groote energie, en voorziet daarin een der sterkste explosiefstoffen. Zeer wel mogelijk is het, dat het perchlorateeren naast of met het nitreeren aanleiding zal geven tot een nieuwere serie krachtige springstoffen; de toekomst zal het leeren (*applaus*).

Discussie:

Dr. WIBAUT (Amsterdam) stelt spreker de vraag, hoe hij zich de explosie van het acetyleenzilver (Ag_2C_2) — de formule gedacht, zooals de spreker haar gegeven heeft — te denken heeft; hoe ontstaan uit deze verbinding gassen?

De Heer SLINGERVOET RAMONDT antwoordt, dat de formule Ag_2C_2 misschien nog niet geheel vaststaande is. Een feit is het echter, dat de verbinding plotseling uiteenvalt, maar daarbij niet veel gas levert; een deel der afgescheiden koolstof zal aan de lucht verbranden.

Dr. JORISSEN (Leiden) merkt op, dat dan de gegeven definitie van een detonator niet klopt voor het acetyleenzilver.

De Heer SLINGERVOET RAMONDT antwoordt, dat het ook wel geen detonator zal zijn, d. w. z. niet als initiaalspringstof gebezigd zal kunnen worden.

Dr. SIMON THOMAS (Amsterdam) verklaart, dat practisch alleen knalkwik als detonator dienst doet; waarop de Heer SLINGERVOET RAMONDT antwoordt, dat ook loodazide zich als zoodanig begint in te burgeren.

Nadat Dr. v. D. PLAATS (Utrecht) nog enkele inlichtingen verzocht heeft, aangaande de definitie van brisant-detonatie, welke vraag door den spreker beantwoord wordt met de mededeeling, dat de brisantwerking samenhangt met de ontledingssnelheid, bedankt de Voorzitter den Heer SLINGERVOET RAMONDT voor zijn interessante vooraracht en demonstratie.

Het woord wordt thans gegeven aan den Heer C. BLOMBERG,

1) Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengst.wesen 1916, 135.

apotheker (Amsterdam), voor het houden van zijne korte voordracht over de bepaling der waterstofionenconcentratie.

Nadat spr. in het kort het belang dezer bepaling voor de theoretische electrochemie, doch vooral voor de physiologische chemie geschetst had, gaf spr. een kort overzicht van de verschillende modifikaties der electrode, vroeger en nu in gebruik. Spr. staat iets langer stil bij de bespreking van de electrode met gering vloeistofgebruik, waarbij ook het dóórvoeren van waterstofgas overbodig is. Door gebruik te maken van een korte dikke platina-draad, die nauwelijks in de vloeistof reikt, kan de tijd, benodigd voor een meting, belangrijk bekort worden. Tot slot rept spr. met een enkel woord van de indicatorenmethode. — Als handleiding, naast de bekende boeken, wijst spr. op de monographie op dit gebied van Prof. MICHAELIS ¹⁾, waaraan spr. enkele plaatjes ontleent, die op 't doek gebracht worden (*applaus*).

Discussie:

Dr. SJOLLEMA (Utrecht) vraagt den spreker, of hij ervaring heeft over de indicatorenmethode voor de bepaling der waterstofionenconcentratie bij gekleurde vloeistoffen. Hij acht deze methode meer dan de elektrische, welke tamelijk ingewikkeld is, bij uitstek geschikt voor klinisch werk.

De Heer BLOMBERG bezit geen ervaring aangaande de indicatorenmethode, voelt echter al heel weinig voor het bezwaar van Dr. SJOLLEMA, dat de apparatuur en de methode der elektrische waterstofionenbepaling voor de kliniek te ingewikkeld is; overigens verwijst spreker naar een publicatie van den Heer J. M. KOLTHOFF (Pharm. Weekbl. 53, 396; 1916).

De Heer DE GRAAFF (Leiden) zegt eenige ervaring te bezitten over het gebruik der indicatorenmethode bij de bepaling der waterstofionenconcentratie in urine. Spreker verkreeg zeer bevredigende resultaten bij het volgen der voorschriften van QUAGLIARIELLO en D'AGOSTINO. (Deutsch. med. Wochenschr. 1912, 2171). Deze methode kan in het algemeen op gekleurde vloeistoffen zeer goed worden toegepast.

De Heer KOLTHOFF (Utrecht) zegt, dat de indicatorenmethode niet bij gekleurde vloeistoffen is te gebruiken.

De Voorzitter zegt den Heer BLOMBERG dank voor zijn mededeeling en vestigt de aandacht der aanwezigen op het groote belang, dat er volgens zijn meening, in de bepaling der waterstofionenconcentratie

1) Die Wasserstoffionen-Konzentration (1914).

is gelegen voor het onderzoek van bepaalde voedings- en genotmiddelen. Hij wekt de leden op, die inrichting, zooals die door den Heer **BLOMBERG** bij zijn onderzoekingen wordt gebruikt, na afloop der sectie-bijeenkomst, te gaan zien.

Dr. P. A. **MEERBURG** (Utrecht) neemt nu tijdelijk het presidium der sectie over, waarna het woord aan Dr. **LAM** (Rotterdam) is, tot het houden van zijn mededeeling over „den invloed van aardappelstroop op de waterstofionenconcentratie”. Deze zegt het volgende:

In aansluiting aan de mededeeling van den Heer **BLOMBERG** wil ik hier de uitkomsten vermelden van een onderzoek naar de waterstofionenconcentratie in enkele zure media, voorzoover dit onderzoek betrekking heeft op den invloed van de aanwezigheid van aardappelstroop.

De waterstofionenconcentratie werd steeds afgeleid uit de inversiesnelheid eener $\frac{1}{2}$ N saccharose-oplossing bij 77—78° C.

Als thermostaat is bij deze proeven gebruik gemaakt van het eenigszins gewijzigd toestel, beschreven in de verhandeling van **PAUL** en **GÜNTHER** in de 13e Hauptversammlung Deutscher Nahrungsmittel-Chemiker, 1914 te Coblenz, en opgenomen in de Zeitschrift für Untersuch. der Nahrungs- en Genussmittel, Bd. 28 (1914), 538.

De aangebrachte wijziging heeft betrekking op een andere inrichting van den deksel, die het mogelijk maakt de periodieke bemonstering van den inhoud van een 4-tal kolfjes te verrichten, zonder dat daarvoor de deksel behoeft te worden verwijderd.

De tafel, waarop de kolfjes rusten, is draaibaar en op verschillende hoogte verstelbaar gemaakt, zoodat de kolfjes één voor één gebrácht kunnen worden onder een gewoonlijk gesloten opening in den deksel, waardoor, na verwijdering van een houten stopje, door middel van een pipet de voor onderzoek benoedigde hoeveelheid vloeistof uit een kolfje kan worden gezogen.

Als verwarmingsvloeistof heb ik absoluten alcohol genomen, waarbij in den thermostaat, al naar den luchtdruk, een temperatuur van 77—78° C. werd verkregen, die, bij niet abnormale wisselingen in den luchtdruk, gedurende den duur eener proefneming (als regel 4 à 5 uur) zeer bevredigend tot op een 0.1° C. constant bleef.

De waarnemingen werden, op grond van practische overwegingen, gereduceerd op een temperatuur van 76° C., waarbij het resultaat, overeenkomstig de aangifte van **PAUL** en **GÜNTHER**, voor elke 0.1° C. werd verminderd of vermeerderd met 0.9 pct., al naar mate de waarnemingstemperatuur hooger of lager was dan 76° C.

2. Als grondslag voor de berekening der waterstof-ionenconcentratie werd aan de genoemde verhandeling ontleend de inversieconstante bij 76° C. eener oplossing, die één mg. waterstof-ionen per liter bevat: $K_{76} = 0.00374$.

Bij mijne proefnemingen aan 1/1000 N. chloorwaterstof, waarin $\frac{1}{2}$ N. gewicht aan saccharose was opgelost, vond ik voor deze constante:

$K_{76}: 0.00367 - 0.00380 - 0.00372 - 0.00376$, gemiddeld: 0.003738, in de veronderstelling, dat de chloorwaterstof in deze omstandigheden voor 98 % is gedissocieerd.

3. Bij de proefnemingen werd $\frac{1}{2}$ N. gewicht (8.145 g.) saccharose in een maatkolpje van 100 cc. opgelost in weinig uitgekookt gedestilleerd water, en daarbij gevoegd resp. 10, 20, 30, 40 of 50 g. aardappelstroop.

Na menging werd de vloeistof bedield met 2 tot 10 cc. eener N/1 citroen- of wijnsteenzuuroplossing en met water aangevuld tot 100 cc.

Ter contrôle werd, als regel, tegelijk met andere proefnemingen een dergelijke proef zonder aardappelstroop ingezet met dezelfde hoeveelheid zuur.

Aanvankelijk werd de oplossing na een $\frac{1}{2}$ uur, daarna telkens na een vol uur bemonstêrd.

Het verloop der inversie werd nagegaan door een bepaling van het draaiingsvermogen. De eindtoestand, voorzover niet bij de proefneming bereikt, werd vastgesteld door een proef volgens CLERGET. Alle uitkomsten werden uitgedrukt in graden van den saccharimeter-LAURENT, en hieruit op de gebruikelijke wijze de cijfers voor het relatieve gehalte aan saccharose berekend.

Als voorbeeld eener waarneming geef ik de volgende:

Temperatuur thermostaat	Tijd na het inzetten	Draaiings- vermogen bij 20° C.	Concentr. saccharose C.	Log Co—log Ct per $\frac{1}{2}$ uur	K_{76} gemiddeld	mg. water- stof-ionen per liter
770.3	0	+ 90.0	37.8	—	0.00342	0.91
3	$\frac{1}{2}$ uur	+ 87.0	34.8	—		
6	1 $\frac{1}{2}$ "	+ 78.1	25.9	0.0547		
6	2 $\frac{1}{2}$ "	+ 73.0	20.8	0.0519		
6	3 $\frac{1}{2}$ "	+ 68.5	16.3	0.0522		
6	4 $\frac{1}{2}$ "	+ 65.1	12.9	0.0519		
Eindresultaat		+ 52.2				

De gebruikte aardappelstroop reageerde zwak zuur (100 cm³. ver-

eischen ter neutralisatie 0.4 N/1 loog); het draaiingsvermogen eener waterige oplossing van 25 g. tot 100 cM³., waaraan 10 cM³. N/1 citroenzuur was toegevoegd, veranderde niet merkbaar gedurende een 5-urige verwarming op 77° C.

4. De uitkomsten der proefneming zijn hieronder overzichtelijk verenigd:

Waarnemingen aan citroenzuuroplossingen.

Zuur in cM ³ . N/1		Aardappel- stroop; g. in 100 cM ³ . vloeistof	K ₇₆	mg. water- stof-ionen per liter	P ¹⁾
toegevoegd in 100 cM ³ .	zuurgraad per 100 cM ³ .				
vloeistof					
2.0	2.0	0	0.00805	2.16	10.8 %
2.0	2.05	10	0.00625	1.67	8.0 %
2.0	2.1	30	0.00395	1.06	5.0 %
2.0	2.2	50	0.00287	0.77	3.9 %
5.0	5.0	0	0.0151	4.0	8.0 %
5.0	5.1	10	0.0140	3.7	7.4 %
5.0	5.1	30	0.0133	3.0	6.0 %
5.0	5.2	40	0.0089	2.4	4.8 %
5.0	5.2	50	0.0082	2.2	4.4 %
10.0	10.3	10	0.0248	6.7	6.7 %
10.0	10.5	30	0.0201	5.4	5.4 %
10.0	10.4	50	0.0116	3.1	3.1 %

Waarnemingen aan wijnsteenauuroplossingen.

2.0	2.05	0	0.0110	2.9	14.5 %
2.0	2.25	20	0.0075	2.0	10.0 %
5.0	5.1	0	0.0194	5.2	10.4 %
5.0	5.3	20	0.0162	4.3	8.6 %

Zowel bij citroenzuur- als bij wijnsteenauuroplossingen schijnt dus aardappelstroop de waterstof-ionenconcentratie te verminderen, ongeveer evenredig aan de toegevoegde hoeveelheid.

5. Soortgelijke conclusie is ook af te leiden uit enkele waarnemingen aan chloorwaterstofzuuroplossingen:

1) In procenten van het aantal milligram afsplitsbare waterstof.

Zuur in cM ³ .		Aardappel- stroop; g. in 100 cM ³ . vloeis- stof	K ₇₆	mg. water- stof-ionen per liter	P ¹⁾
toegevoegd in 100 cM ³ . N/250	zuurgraad per 100 cM ³ . N/1				
vloeistof					
25.0 cM ³ .	0.52	10	0.00094	0.25	25 %
25.0 "	0.56	30	0.00032	0.085	8.5 %
50.0 "	0.52	10	0.00310	0.83	41.5 %
50.0 "	0.55	30	0.00075	0.20	10 %

6. De volgende waarneming maakt het aannemelijk dat dextrine den aangewezen invloed van aardappelstroop te zijnen laste heeft:

Citroenzuur cM ³ . N/1		Dextrine in 100 cM ³ .	K ₇₆	mg. water- stof-ionen per liter	P ¹⁾
toegevoegd in 100 cM ³ .	zuurgraad per 100 cM ³ .				
2.0	2.3	10 g.	0.00345	0.92	4.6 %
4.0	4.5	10 g.	0.00732	1.30	6.5 %

Het draaiingsvermogen der oplossing van 10 g. dezer dextrine: 100 cM³, waaraan 2, resp. 4 cM³. N/1 citroenzuur was toegevoegd, veranderde niet na verwarming gedurende 5 uur op 77.5° C.

De invloed van 10 g. dezer dextrine op de waterstof-ionenconcentratie komt overeen met dien van ongeveer 30 g. aardappelstroop.

7. Het komt mij voor, dat hier een omstandigheid is aangewezen, waardoor een suikerpreparaat, bijv. een (aardappelstroopvrije) limonade of jam zich physiologisch anders kan gedragen, dan een aardappelstroophoudend surrogaat, bijv. een (aardappelstroophoudende) limonette of huishoudjam. Van welken aard dit verschil kan zijn, en van welke beteekenis het is voor de waardebeplating uit het oogpunt der voeding, laat ik in het midden: ik wijs alleen op dit punt, omdat hieruit schijnt te blijken, dat het toch wel degelijk, ook uit hygiënisch oogpunt, nut kan hebben te onderscheiden tusschen het gesuikerde voedingsmiddel en zijn aardappelstroophoudend surrogaat (*applaus*).

Discussie:

Prof. HOLLEMAN (Amsterdam) wijst op onderzoekingen door Dr. VOERMAN in spreker's laboratorium verricht. Hij meent zich te her-

¹⁾ Zie vorige noot.

inneren, dat door VOERMAN wel degelijk een invloed van de suiker is geconstateerd.

Dr. LAM zegt van die proeven gehoord te hebben. Hij heeft echter gevonden, dat suiker en aardappelstroop in het geheel niet gelijkwaardig op de waterstofionenconcentratie werken; ook eenige andere suikers dan saccharose zijn door spreker onderzocht; ook zij hebben niet den minsten invloed. Alleen voor dextrine (handelsdextrine) is deze invloed aangetoond.

Dr. VOERMAN (Leiden) deelt mede, dat toevoeging van suikers aan oplossingen van zuren wel het electrisch geleidingsvermogen doet dalen, dat daarentegen door hem ook is waargenomen, dat de inversiesnelheid door stoffen als zuivere glucose, galactose enz. niet verandert, zoodat het wel zeer waarschijnlijk is, dat de invloed van aardappelstroop aan de aanwezige dextrinen moet worden geweten. Vriespuntsbepalingen gaven onderling nog al sterk afwijkende resultaten.

Spreker wijst er op, dat de beweeglijkheid der ionen door dextrinen sterk zal worden beïnvloed.

Dr. SMIT (Delft) vraagt naar den aard der werking van de dextrinen.

Dr. LAM verklaart dezen niet te weten.

Ook de Heer BLOMBERG (Amsterdam) komt verklaren, dat hij bij zijn onderzoekingen, o.a. over ijzersaccharaat, nimmer eenigen invloed van suiker op de waterstofionenconcentratie heeft kunnen vaststellen.

Dr. VAN DAM (Hoorn) stelt nog de vraag, of in aardappelstroop ook aminozuren voorkomen?

Dr. LAM acht dit met het oog op de bereiding onwaarschijnlijk.

Dr. WATERMAN (Dordrecht) vraagt, of de spreker ook den invloed van oplosbaar amyllum heeft nagegaan, in plaats van dextrinen.

Dr. LAM heeft dit nog niet gedaan.

Dr. MEERBURG bedankt den spreker voor zijn belangwekkende mededeeling.

De Voorzitter noodigt hierop Dr. J. D. VAN DER PLAATS (Utrecht) uit tot het houden van zijn voordracht over het geleidingsvermogen voor electriciteit van wateren.

De bekende methode met wisselstroom van een inductorium en telephoon is te danken aan F. KOHLRAUSCH, hoogleeraar te Würzburg, later Präsident der P. T. R. Sedert 1879 werd die methode door hem en zijne leerlingen gebruikt en dertig jaren lang is hij niet opgehouden met ze te toetsen, te verbeteren en te voorzien van fundamentele bepalingen.

Het bekende boekje door F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN: *das Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig 1898, geeft een volledig en eenvoudig overzicht van de menigvuldige zaken, die er bij te pas komen.

Ook OSTWALD heeft talrijke metingen, vooral van organische stoffen, volgens deze methode gedaan en in 1888 (*Zeitschr. f. physik. Chem.* 2, 561) een beschrijving van zijn toestel gegeven.

KOHLRAUSCH had in het genoemde boekje, S. 131, reeds op het nut der methode bij het onderzoek van welwater gewezen. Sedert twintig jaren gebruik ik ze voortdurend voor allerlei wateren en ook voor dierlijke vloeistoffen¹⁾. Dr. MEERBURG, die ze als deskundige der Gezondheidscommissie bij mij leerde kennen, heeft ze sedert Mei 1910 in het Centraal Laboratorium onder de vaste bepalingen opgenomen. Maar algemeen is de toepassing nog lang niet, en er mag nog wel eens de aandacht gevestigd worden op hare voordeelen en gemakken.

Eerst iets over het instrumentarium. KOHLRAUSCH beveelt aan de „Brückenwalze” en een „gerauschloser Quecksilber-Unterbrecher”. Na een poos met beide gewerkt te hebben, ben ik toch teruggekeerd tot den 1000 mM. langen, rechten meetdraad. Deze is goedkooper, eenvoudiger en overzichtelijker. Men kan tot op $\frac{1}{4}$ mM. instellen, dat is op $\frac{1}{1000}$ nauwkeurig het geleidingsvermogen bepalen. Een grotere nauwkeurigheid is vrijwel illusoir. Zoo gaf KOHLRAUSCH respectievelijk in 1898 en in 1900 voor het geleidingsvermogen bij 18° van 0.1 *n.* KCl 11190 en 11203, van 0.01 *n.* KCl 1225 en 1224.3, van 0.01 *n.* NaCl 1028 en 1019.5×10^{-6} Ohm⁻¹. cM⁻¹.

De standaardbepalingen, met de beste hulpmiddelen en de grootste zorg uitgevoerd, waren dus wel $\frac{1}{1000}$ onzeker.

Voor gewone bepalingen is een eenvoudige, goedkope dekadenrheostaat van 10–1000 Ohm. voldoende. Wie een volledige weerstandsbank heeft, doet voor nauwkeurige bepalingen goed om na een eerste, voorloopige meting tegen een toevallig genomen weerstand, een tweede te doen met een weerstand zeer nabij gelijk aan dien van den electrolyt, zoodat het schuifcontact dicht bij 500 staat. Door twee draden om te zetten, verwisselt men electrode en weerstandsbank en

1) Zie verslag der Gezondheidscommissie te Utrecht over 1900: beschrijving der toestellen en der methode; uitkomsten voor gracht- en welwateren; ook in Tijdschrift voor toegepaste scheikunde en hygiëne 1901, IV, 232 en Verslag der Vereeniging voor Waterleidingsbelangen 13 Sept. 1902 blz. 78. Verder de Zuiderzee-expeditie in verslag Sectievergadering Prov. Utrechtsch Genootschap 5 Juni 1906; in den zomer van 1905 zijn 600 monsters zeewater onderzocht. De vervuiling van het water der beek in TWICKEL 1908, blz. 46, 60 en Bijlagen XIX en XX.

elimineert alzoo de caliberfout van den meetdraad. Waren de instellingen b.v. 501 en $499\frac{1}{2}$ mM., dan is de caliberfout op die plaats $\frac{1}{4}$ mM. en de juiste verhouding was $500\frac{3}{4}$ tot $499\frac{1}{4}$. In 3 of 4 minuten is dit alles afgelopen.

De kwikzilver-onderbreker wordt spoedig vuil; de gewone, kleine, zeer goedkope inductie-toestelletjes met platina-contact zijn geheel voldoende.

Men zet het, met twee stukjes gummibuis er onder, op een plankje, dat vier kurken als pootjes heeft en overdekt het inductorium met een losse, dubbelwandige kap van karton, terwijl de vier draden door het plankje naar buiten worden gevoerd. Als stroombron is een klein chroomzuur-dompelelement geschikt; door het zink omhoog te halen kan de stroom en daarmee het geluid van den telefoon verzwakt worden, totdat de instelling het scherpst blijkt te zijn geworden. Met een accu heeft men een voorschakelweerstand noodig. Het gonzen van het hamertje is naar buiten bijna onhoorbaar; van andere geluiden weet men zich spoedig te abstraheeren. Op de Zuidërzee-expeditie werkte ik boven de machinekamer en had toch geen antiphoon noodig. De draden van den secundairen stroom loopen eerst naar een dubbelen kwikuitschakelaar; men laat dien stroom alleen doorgaan zoo lang de instelling duurt; bij het sluiten worden de primaire stroom en het hamergegons belangrijk zwakker.

Men moet een geschikten telefoon uitzoeken.

Als weerstandsvat gebruikte ik in het begin natuurlijk dat van ARRHENIUS en OSTWALD. Maar wegens den geringen inhoud zijn kleine verontreinigingen, b.v. droppels van een vorige vloeistof, van veel invloed. Ook is de temperatuur — mede wegens stroomwarmte — eenigszins onzeker. Daarom ben ik spoedig overgegaan tot een dompel-electrode; de platina blikjes zijn met de benedenhoeken aan den glasmantel vastgesmolten; hun steelen komen uit in nauwe buisjes met kwik, waarin van boven een koperdraad gestoken is. De bovenste opening is verlengd tot een derde nauwe buis, waardoor de lucht beter ontwijkt en de stroom verhinderd wordt om ook buiten om te gaan. Voor beter geleidende vloeistoffen — zeewater, urine — zijn de platina blikjes als cylinders boven elkander om de nauwe buisjes bevestigd en is de glasmantel daartusschen ingesnoerd. De capaciteit van de eerste soort is 0.2 tot 0.5, die van de tweede 3 tot 7. Door afzetting van ijzerhydroxyde of andere onreinheden kan die capaciteit merkbaar veranderen.

De temperatuur heeft bij de meeste glassoorten geen merkbaren invloed.

Bij de electrode tweede soort maakt het ook nog verschil of de derde nauwe buis al of niet boven de vloeistof uitsteekt.

De standaardvloeistof van 0.1 of 0.01 *n* KCl oplossing moet met groote zorg bereid worden; men neemt 7.480 of 0.7480 gram zuiver KCl op 1000 gram oplossing, in de lucht gewogen. Het geleidingsvermogen van het gedistilleerde water — 1 tot 10 millioenensten — moet bij dat van het KCl opgeteld worden. De flesschen moeten goed uitgestoomd zijn. De electrode en de thermometer moeten eerst afgespoeld worden in een andere flesch met oplossing van vrij wel de juiste concentratie.

Voor de bepaling neemt men liefst een groote flesch — 1 of meer liter — water; dan is men van de temperatuur geheel zeker en zijn kleine verontreinigingen niet hinderlijk. Bij een reeks bepalingen brengt men de electrode na een oogenblik uitdroppelen van de eene flesch in de volgende over, de thermometer reist hem achterna en 15 bepalingen zijn in een half uur verricht.

Als normaal-temperatuur neemt KOHLRAUSCH 18°, OSTWALD veelal 25°. Vroeger gebruikte ik voor water 10°, zijnde de gemiddelde temperatuur van het grondwater in ons land, maar later heb ik mij gevoegd naar den Codex Alimentarius No. 3, blz. 99, en ook 18° genomen.

Bij bloed en serum beschikt men niet over groote hoeveelheden, maar aan de Veeartsenijschool toch wel over een halve reageerbuis vol, waarin de electrode past. Bloed zet lichaampjes af, die niet geleiden en het platina isoleeren. Daarom maakten wij in 1901 een electrode, die geroerd kan worden onmiddellijk vóór de bepaling. ¹⁾

Langen tijd was bij het chemisch onderzoek van een water de ruggegraat het verdampingsresidu (droogrest) en het gloeiverlies. Tegenwoordig is het wel bekend, dat geen van beide een behoorlijk omschreven begrip is, dat men al naar de wijze van werken sterk uiteenlopende uitkomsten verkrijgt; dit zelfde geldt ook voor het chamaeleoncijfer en zelfs voor de hardheid.

Het geleidingsvermogen wordt veroorzaakt door de opgeloste anorganische stoffen en gelijkt dus op de genoemde gloeirest. Maar het is eene bepaling, waarvoor iedere onderzoeker, overal, op weinige promilles na, dezelfde uitkomst moet vinden. Want de methode-

1) Dr. D. G. UBBELS: Vergleichende Untersuchungen von mütterlichem Blute, totalem Blute und Fruchtwasser, Inaug. Dissert. Giessen 18 Juli 1901, S. 21, 25, 32. De werkwijze en de ervaringen hierbij opgedaan zijn uitvoerig overgenomen door Prof. H. J. HAMBURGER, Osmotischer Druck und Ionenlehre 1902, Bd. I, p. 101 enz.

KOHLRAUSCH heeft ook nog het aardige, dat zoodra een contact los geraakt, de depolarisatie onvoldoende is, enz. de telephoon niet meer behoorlijk zwijgt en eene instelling onmogelijk wordt. Na eenige oefening hoort men aan het telephoongeluid nog wel andere gebreken van het toestel.

Het is aan te raden om van elk water eerst het geleidingsvermogen en daarna het chloorgehalte te bepalen.

KOHLRAUSCH heeft in zijn boek S. 132 gezegd, dat $\frac{3}{4}$ van het geleidingsvermogen $\times 10^6$ omstreeks het bedrag der opgeloste zouten in mg. per liter aangeeft. Dit is wel wat hoog; $\frac{2}{3}$ zou mij beter voorkomen: zie de onderstaande lijst, die bij zeer sterke verdunning 0,55 en bij den dissociatiefactor 80% 0,68 tot factor geeft. Voor de *droogrest*, dus zouten plus organische stof, schijnt echter naar de ervaring van Dr. MEERBURG $\frac{3}{4}$ een bruikbare factor te wezen (Verslag Centraal Laboratorium 1910, blz. 49 en 1911, blz. 41 en 1912, blz. 53).

In elk geval behoedt de bepaling van het geleidingsvermogen voor de grove vergissingen, die men lang niet zelden in de rapporten aantreft.

Welwateren bevatten meestal in hoofdzaak calciumzouten en natriumchloride. In 1899 heb ik reeds aangegeven, dat het geleidingsvermogen in millioensten ongeveer gelijk is aan 3 maal de mg. chloor p. L. plus 30 maal de hardheid in Duitsche graden. Voor harde wateren is de factor iets kleiner te nemen, afdalende tot $2\frac{1}{2}$ en 25.

Wie dus geleidingsvermogen en chloor bepaald heeft, weet ongeveer de hardheid, hetgeen bij de bepaling der laatste een groot gemak is en behoedt tegen ongelukkige vergissingen, b.v. het schijnbare eindpunt. Dr. MEERBURG heeft even als ik, dezen regel in een groot aantal gevallen bruikbaar gevonden (Verslag Centraal Laboratorium 1910, blz. 51, waarin mijn cijfers verward zijn gedrukt, en 1911, blz. 43 en 1912, blz. 53).

Bij Zuiderzeewater vond ik voor de verhouding van het geleidingsvermogen in duizendsten bij 10° tot het chloorgehalte in gram per liter voor water in het Schuitediep west van Terschelling $34.9 : 17.93 = 1.94$; voor water bij Stavoren $20.91 : 13.125 = 2.09$ en voor water oost van Schokland $9.57 : 5.51 = 2.28$. Men begrijpt hoeveel gemak dit gaf bij de chloortitratie.

Streng genomen moet men dit onderwerp nagaan volgens de theorie der isohydrische oplossingen van ARRHENIUS. Dit is echter

in ons geval omslachtig en onzeker, omdat er in welwater zoovele ionen voorkomen, waaronder vooral het tweewaardige Ca en verder de éénwaardige HCO_3 en Cl, alle in sterke verdunning. De beoordeeling van den dissociatiefactor (70 à 95 %) is dus onzeker.

Enkel als voorbeeld neem ik dus een water (ongeveer duinwater), dat 5.104 mg. aequivalenten $\text{Ca}\frac{1}{2}.\text{HCO}_3$ en 0.856 NaCl bevat (dus $14^\circ.3$ D° hardheid en 30.4 mg. Cl), en ik bereken het eerste zout maar als een binaire electrolyt. Dan is de dissociatiefactor 84 % en leert de theorie van ARRHENIUS, dat men 1 liter van dit water mag beschouwen als een mengsel van 896 cc. $\text{Ca}\frac{1}{2}.\text{HCO}_3$ in 0.005 *n.* oplossing, 2.09 cc. NaCl 0.111 *n.*, 24 cc. $\text{Ca}\frac{1}{2}.\text{Cl}$ 0.026 *n.* en 78 cc. NaHCO_3 0.008 *n.* Voor dezen dissociatiefactor is bij 18° het aequivalent-geleidingsvermogen der vier zouten 77.2; 91.56; 98.2 en 70.57. Elk vermenigvuldigd met hun concentraties en hun volumen, geeft als som 472.4×10^{-6} voor het geleidingsvermogen. De beweeglijkheid der ionen is bij 18° en 84 % dissociatie voor $\text{Ca}\frac{1}{2}$ 44.2, voor HCO_3 33, voor Na 36.6, voor Cl 54.9, hetgeen geeft $5.104 (44.2 + 33) + 0.856 (33.6 + 54.9) = 472.35$. En volgens den bovengenoemden regel berekent men

$$30.4 \text{ Cl} \times 3 + 14^\circ.3 \times 30 = 520 \text{ of } 17.34 \times 27\frac{1}{2} = 477.$$

De overeenstemming is voldoende. De cijfers voor het geleidingsvermogen van NaCl en CaCl_2 zijn volgens KOLHRAUSCH 1900 en 1904, die voor $\text{Ca}\frac{1}{2}.\text{HCO}_3$ en NaHCO_3 volgens J. KENDALL. ¹⁾

Hierbij voeg ik nog een lijst van het aequivalent-geleidingsvermogen der voornaamste zouten in welwateren en van de ionen-bewegelijkheid, voor verschillende concentraties en bij 18° . Verder de verhouding van het aequivalent-gewicht tot Λ voor de zouten en de ionen. En eindelijk de factoren voor de berekening van het geleidingsvermogen uit het chloorgehalte en de hardheid.

Aan 's Rijks Veeartsenijschool zijn in 1901 reeds door Dr. UBBELS en ook dit jaar door den Conservator J. A. BEIJERS vele bepalingen gedaan van het geleidingsvermogen van serum en bloed.

Voor melk heb ik den indruk, dat het geleidingsvermogen, wegens de snelheid en nauwkeurigheid der bepaling, een steun kan zijn voor de nog altijd eenigszins onzekere bepaling der vriespuntsverlaging (*applaus*).

¹⁾ Phil. Mag. 23, 958 (June 1912). Dit onderzoek voorzag in een lang gevoelde leemte en geeft den indruk van groote zorgvuldigheid. Alle bepalingen zijn gedaan in 2 L. kolven van kwarts bij 25° .

Aequivalent-geleidingsvermogen en ionen-beweeglijkheid bij 18°.
Concentratie in mg.-aequivalenten per Liter.

	Aequ.	0	$\frac{1}{2}$	1	2	5	10
NaCl. . . .	58.5	109.0	107.2	106.5	105.55	103.8	101.95
$\frac{1}{2}$ CaH ₂ C ₂ O ₆ .	81(50)	92	86.8	84.4	81.9	77.2	70?
$\frac{1}{2}$ CaSO ₄ . .	68	119.5	109.3	104.3	97.0	85.9	77.0
$\frac{1}{2}$ CaCl ₂ . . .	55.5	116.9	113.3	112.0	110.1	106.7	103.4
$\frac{1}{2}$ MgCl ₂ . .	47.7	111	107.7	106.35	104.5	101.3	98.1
NaNO ₃ . . .	85	105.3	103.5	102.85	101.9	100.1	98.2
<hr/>							
Na + . . .	23	43.6	42.8	42.5	42.0	41.3	40.5
$\frac{1}{2}$ Ca + . . .	20	51.5	48.9	47.9	46.6	44.2	41.9
$\frac{1}{2}$ Mg + . . .	12.2	45.6	43.3	42.3	41.0	38.8	36.6
Cl - . . .	35.5	65.4	64.4	64.0	63.5	62.5	61.5
HCO ₃ - . . .	61(30)	40.5	37.9	36.5	35.3	33.0	28?
$\frac{1}{2}$ SO ₄ -- . . .	48	63	60.4	56.4	50.4	41.7	35.1
NO ₃ -- . . .	62	61.8	60.8	60.4	59.9	58.8	57.6

Deze ionen-cijfers zijn niet te gebruiken voor MgSO₄ en Na₂SO₄.

Verhouding van het aequivalent-gewicht tot geleidingsvermogen bij 18°.

Dissociatiefactor	NaCl	$\frac{1}{2}$ CaH ₂ C ₂ O ₆	$\frac{1}{2}$ CaSO ₄	$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	$\frac{1}{2}$ MgCl ₂	NaNO ₃
100 %	0.54	0.54	0.57	0.47	0.43	0.81
80 %	0.67	0.68	0.71	0.59	0.54	1.01

Verhouding van het geleidingsvermogen bij 18° tot mg. Cl per liter.

Voor NaCl dissociatiefactor 100 %	3.07,	80 %	2.46		
Voor $\frac{1}{2}$ CaCl ₂	"	100 %	3.30,	80 %	2.64

Geleidingsvermogen bij 18° tot hardheid in D°; Concentratie 1 = 2° 8.

Voor $\frac{1}{2}$ CaH ₂ C ₂ O ₆ ,	dissociatiefactor	100 %	34.4,	80 %	27.5
Voor $\frac{1}{2}$ CaSO ₄ ,	"	100 %	42.7,	80 %	34.2
Voor $\frac{1}{2}$ CaCl ₂ ,	"	100 %	41.8,	80 %	33.4
Voor $\frac{1}{2}$ MgCl ₂ ,	"	100 %	39.8,	80 %	31.7

80 % dissociatiefactor beteekent bij een oplossing van enkel $\frac{1}{2}$ CaH₂C₂O₆ 23°, van CaSO₄ 6°.7, van CaCl₂ 137°, van MgCl₂ 125°. In gemengde oplossingen te vermenigvuldigen met hun isohydrisch volumen; voor CaH₂C₂O₆ b.v. met 0.8, voor de andere zouten in drinkwater met 0.1 of minder.

Discussie:

Dr. REICHER (Amsterdam) vraagt naar een methode, welke op de elektroden steeds een dof geplatineerd oppervlak levert.

Dr. VAN DER PLAATS deelt in antwoord hierop mede, dat één druppel loodacetaat bij de platinachloride-oplossing het platineeren zeer ten goede komt en een fluweelzwart afzetsel veroorzaakt.

Dr. MEERBURG (Utrecht) wenscht te verklaren, dat het Centraal Laboratorium te Utrecht zooveel mogelijk volgens den Codex Alimentarius werkt.

Dr. VAN DER SLEEN (Haarlem) wijst in antwoord op de opmerking van Dr. VAN DER PLAATS erop, dat de uiteenloopende cijfers bij het zelfde water, door de Directie der waterleiding en door den Amsterdamschen Gezondheidsdienst verkregen, wellicht te verklaren zijn uit het feit, dat de Directie het monster bij de prise d'eau, de Gezondheidsdienst in de stad neemt.

Zoo is het hem bijvoorbeeld bekend, dat de hardheid tijdens het verblijf van het water in het buizenet belangrijk verandert. Ook de samenstelling van het Vechtwater is zeer inconstant en ook hierdoor kunnen dus verschillen worden verklaard.

Dr. VAN DER PLAATS meent, dat men in de verschillende methoden, welke men volgt, de oorzaak heeft te zoeken.

De Heer BLOMBERG (Amsterdam) vraagt, of er voor magnesium een zelfde verband met het geleidingsvermogen bestaat als voor calcium is gevonden.

Dr. VAN DER PLAATS zegt, dat van het calciumbicarbonaat het geleidingsvermogen voor verschillende verdunningen is onderzocht door KENDALL, niet echter voor het magnesiumbicarbonaat. Indirect zou dit echter af te leiden zijn uit de beweeglijkheid der Mg- en HCO_3 -ionen.

De Voorzitter dankt den spreker, erop wijzend hoe de naam van v. d. PLAATS onafscheidelijk zal verbonden blijven aan de bepaling van het electrisch geleidingsvermogen van water.

Of de methode ook voor melk zooveel zal opleveren, moet spreker echter op grond der ervaring sterk betwijfelen.

Het woord is nu aan Dr. P. A. MEERBURG (Utrecht) tot het doen zijner mededeeling over de bepaling van het alkalibicarbonaatgehalte in natuurlijke wateren.

Wanneer na het opmaken der ionenbalans van een wateranalyse blijkt, dat het alkali-aequivalent grooter is dan de som van de chloor-, sulfaat- en nitraataequivalenten, zegt men dat het water „soda in

overmaat" of „alkalibicarbonaat" bevat. Wetenschappelijk mogen er tegen deze uitdrukkingen bedenkingen en bezwaren bestaan, om praktische redenen handhaaft men hen. Dergelijk water is gekenmerkt door een hoog gehalte aan alkali-ionen, bicarbonaat-ionen en organische stoffen; verder heeft het in den regel eene kleine hardheid en zijn slechts zelden nitraat- en sulfaat-ionen aanwezig. Door het hoog gehalte aan organische stoffen is het water dikwijls geel-bruin gekleurd en wordt het wel „bruin water" genoemd. Het komt op vele plaatsen op groote diepte in den bodem van ons land voor. Op welke wijze het in den bodem gevormd wordt is nog niet zeker bekend; er zijn eenige hypothesen hiervoor opgesteld, waarvan ik de juistheid niet kan beoordeelen.

In de literatuur vindt men zeer weinig over deze alkalibicarbonaat bevattende wateren vermeld. Volgens BÖMER¹⁾ is dit water niet geschikt om als drinkwater, voor de spijsbereiding of als ketelwater te worden gebruikt. Het zou voor de spijsbereiding ongeschikt zijn omdat het aan de spijsen, welke in dit water gekookt worden, een onaangename loogachtigen smaak geeft. Dergelijk water zou ook bij verwarming metalen hulpstukken, buis en ketelwanden aantasten. Wegens het hoog gehalte aan organische stoffen en de bruine kleur zou eene zuivering met chemicaliën noodig zijn, om het voor water voor eene centrale drinkwatervoorziening geschikt te maken. Intusschen wordt het in ons land op enkele plaatsen zonder bezwaren gedronken.

Men kan het alkalibicarbonaatgehalte op de volgende wijzen bepalen:

- I. Methode der Vereinbarungen II, blz. 165. Men dampst 1–3 liter water tot op een kleine rest uit en filtreert. Het filtraat bevat dan alkalicarbonaat en weinig magnesiumcarbonaat (calciumcarbonaat is praktisch in deze vloeistof onoplosbaar). Dit filtraat wordt met 0.1 N. HCl (indicator methyloranje) getitreerd en na de titratie het magnesiumgehalte der oplossing gewichtsanalytisch bepaald. Dit magnesiagehalte brengt men bij de titratie in rekening: $1 \text{ mgr. MgO} = 0.495 \text{ cM}^3. 0.1 \text{ N. HCl}$ en $1 \text{ cM}^3. 0.1 \text{ N. HCl} = 5.305 \text{ mgr. Na}_2\text{CO}_3$.
- II. Door berekening uit de alkaliteit en de totale hardheid²⁾.
Heeft 1 liter water van b Deutsche hardheidsgraden (berekend

1) Zeitschr. f. d. Untersuchung d. Nahr. u. Gen. M. 10, 142 (1905).

2) v. D. SLEEN (Bijdrage tot de kennis der chemische samenstelling van het duinwater enz., Dissertatie, Amsterdam, 1912, blz. 155) berekent de koolzure soda uit het verschil tusschen de totale en temporaire hardheid. Daar men de temporaire hardheid in dergelijk water niet kan bepalen doch wel de alkaliteit, is deze berekening m. i. onjuist.

uit het gewichtsanalytisch bepaalde CaO en MgO) ter neutralisatie a cM³. N. HCl noodig, dan bevat het water: $(a - 0.357 \times b) \times \frac{1}{2}$ mgr. mol. alkalicarbonaat per liter.

- III. Door berekening uit het gehalte aan alkaliën, chloor en eventueel aanwezig sulfaat en nitraat. Bevat een sulfaat- en nitraatvrij water a mgr. aequivalenten natrium en b mgr. aeq. chloor, dan bevat het: $(a - b) 53$ mgr. Na₂CO₃ of $(a - b) 84$ mgr. NaHCO₃ per liter.

Men is tot heden gewend het alkalibicarbonaatgehalte op te geven, berekend als Na₂CO₃; dit is natuurlijk onlogisch. Waarschijnlijk is men hiertoe gekomen door de wijze van bepaling, zooals die in de Vereenbarungen wordt gegeven (methode I). Na het uitdampen houdt men immers een mengsel van de carbonaten der alkaliën en van weinig magnesiumcarbonaat over. In de rapporten door het centraal laboratorium wordt tegenwoordig alles als NaHCO₃ opgegeven, n.l. in den vorm waarin het ook in het water aanwezig is.

Wanneer men het alkalibicarbonaatgehalte volgens bovenstaande methoden bepaalt, verkrijgt men in het algemeen geen met elkander kloppende waarden. Daar bij deze 3 methoden de berekeningen berusten op de bepaling van verschillende bestanddeelen, is een volkomen overeenstemmend resultaat ook niet te verwachten. Daarbij komen nog de groote moeilijkheden verbonden aan de bepaling van deze bestanddeelen, veroorzaakt door de eigenaardige eigenschappen van dit water. Door het hoog gehalte aan organische stoffen en de daardoor veroorzaakte bruine kleur geeft bijv. de bepaling der alkaliteit (titratie met 0.1 N. HCl t/o. van methyloranje) dikwijls waarden, die vrij onnauwkeurig en dus onbetrouwbaar zijn. Bij de beoordeeling der verkregen resultaten dient dus met deze moeilijkheden rekening te worden gehouden.

Men zou de meest met elkander overeenstemmende uitkomsten kunnen verwachten bij de methoden I en II, daar bij beide de bepaling der alkaliteit vereischt wordt, n.l. bij methode I van de bijna uitgedampde rest en bij methode II van het niet behandeld water. Intusschen blijkt dit niet uit de verkregen resultaten, die in onderstaande tabel zijn gegeven.

Behalve door de moeilijkheden, die aan de uitvoering der bepaling der verschillende bestanddeelen zijn verbonden, kan men geen met elkander overeenstemmende resultaten verwachten, doordat er onnauwkeurigheden in de toegepaste bepalingsmethoden zijn. Vergelijkt men bijv. de methoden I en III met elkander. Indien men de „soda in overmaat” bepaalt volgens methode III en het natriumaequivalent

a en het chlooraequivalent b is, terwijl sulfaat en nitraat afwezig zijn, dan bevat het water: $(a - b)$ 53 mgr. Na_2CO_3 . Er is echter eene onnauwkeurigheid in deze a, wanneer men het natriumgehalte op de gebruikelijke wijze bepaalt. Immers het kaliumgehalte van de meeste wateren wordt, daar dit gehalte gering is, niet afzonderlijk bepaald. Uit de som der gevonden alkalichloriden wordt door vermenigvuldiging met 0.8917 het natriumgehalte berekend, als ware het aanwezige KCl eveneens keuzenzout. Het resultaat bij de berekening volgens methode III moet dus zijn, dat het alkaliaequivalent a te hoog wordt gevonden en dat eveneens het alkalibicarbonaatgehalte, vergeleken met het resultaat volgens methode I verkregen, te hoog wordt gevonden. Bij de verrichte bepalingen is dit inderdaad bij 61 % der analyses het geval.

Ten slotte geeft de bepaling van het alkalibicarbonaatgehalte zeer onbetrouwbare waarden, indien het ammoniakgehalte van het water aanzienlijk is. Enkele malen vindt men in den bodem van ons land dergelijk „bruin water” met een ammoniakgehalte van 20–60 mgr. per liter.

Daar deze wateren vrij koolzuur bevatten (zuur reageeren t/o. van phenolphthaleïne), moet men aannemen, dat dergelijke wateren ammoniumbicarbonaat bevatten. Het is gemakkelijk in te zien, dat dit hoog ammoniakgehalte van grooten invloed moet zijn op de resultaten, die men voor het alkalibicarbonaatgehalte volgens bovenstaande 3 methoden bepaald verkrijgt. Bij de bepaling der alkaliteit bij methode I wordt het ammoniak gedeeltelijk (afhankelijk van den graad waartoe men uitdampst) mede bepaald; bij methode II wordt het bij dezelfde bepaling geheel mede bepaald en bij methode III wordt het bij de natriumbepaling niet mede bepaald. Onder dergelijke omstandigheden zijn de verkregen resultaten natuurlijk zeer slecht (zie de 3 laatste bepalingen in de tabel).

In achterstaande tabel heb ik de resultaten van een 57-tal alkalibicarbonaat bevattende wateren, die in de laatste jaren in het centraal laboratorium werden geanalyseerd, overzichtelijk vereenigd. Opgegeven zijn het ammoniakgehalte en het kaliumpermanganaatverbruik (ten einde een indruk te krijgen van de hoeveelheden der aanwezige organische stoffen en de daardoor veroorzaakte kleur). Het alkalibicarbonaatgehalte, als mgr. Na_2CO_3 per liter berekend, is in de laatste kolommen opgegeven. Opgemerkt zij, dat alleen de bepalingen, volgens de Vereenbarungen verricht, in de door het centraal laboratorium uitgebrachte rapporten zijn opgenomen. In achterstaande tabel zijn

echter ook de hoeveelheden alkalibicarbonaat, volgens de methoden II en III berekend, opgegeven.

NH ₄ -geh.	KMnO ₄ -verbr.	Mgr. Na ₂ CO ₃ per liter, bepaald volgens:		
		methode I (Vereinb.)	methode II (uithardh.en alkal.)	methode III (uit Na en Cl enz.)
1.0	16.4	28	31.8	36
5.0	19.3	36	50.8	44.5
6.2	85.7	498	495	498
6.1	196	686	689	689
5.5	59.3	216	222	224
5.6	55.7	361	402	408
6.0	57	423	421	424
4.5	129	450	447	449
8.0	149	616	617	623
6.0	183	553	535	526
0.4	47.4	188	159	178
2.0	440	450	—	450
1.7	59.8	128	122	116
0.1	78.6	519	503	503
0.1	68.5	456	472	487
0.5	29.9	422	418	424
0.1	52	382	418	420
3.8	35.5	73	148	101
0.5	11.1	15	21.2	21.2
0.5	10.8	13	14.8	26.5
1.3	21.6	344	344	321
0.5	41.7	273	302	288
2.0	11.9	59	74	76
2.2	8.1	26	37	36
1.0	11.9	32	53	52
3.0	10.4	34	101	48
2.6	12.4	121	122	122
1.6	21.8	164	170	164
1.8	6.5	17	37	5.3
1.1	33.1	276	278	248
0.8	7.5	15	21.2	8.5
1.8	8.5	115	122	125
4.4	19.3	63	90	75
1.2	75.7	410	429	422
2.8	8.8	11	11.7	23.3
1.7	9.8	37	32	34
2.0	7.8	74	69	90
0.8	33.8	206	208	209
0.2	18.7	183	192	199
1.8	48.4	166	175	170
0.1	38.4	161	159	172
11.7	81.3	419	477	445
4.5	46.1	100	104	100

NH ₄ -geh.	KMnO ₄ -verbr.	Mgr. Na ₂ CO ₃ per liter, bepaald volgens:		
		methode I (Vereinb.)	methode II (uit hardh. en alkal.)	methode III (uit Na en Cl enz.)
0.1	41.5	98	90	103
1.0	19.8	69	76	82
2.7	41.0	361	360	357
1.2	20.5	143	146	138
0.3	138	492	525	524
1.4	245	475	522	498
0.8	61	265	270	270
0.1	19	35	32	27
0.1	33	176	191	185
0.8	45.9	167	180	175
2.5	28.3	33.4	51	37
33.3	109.4	411	472	366
28.6	159	983	010	909
14.3	158	943	1890	901

Overzien wij de resultaten, dan blijkt dat bij 35 van de 57 bepalingen de berekening volgens methode III hogere waarden geeft dan de bepaling volgens de methode der Vereenbarungen. Ik gaf reeds aan, dat dit volgens de theorie ook het geval moet zijn. Eene voldoende overeenstemming tusschen de volgens deze 3 methoden verkregen resultaten heeft men slechts bij een 34-tal bepalingen. Over het algemeen zijn de resultaten niet betrouwbaar, wanneer het alkalicarbonaatgehalte kleiner dan 100 mgr. p.l. is. Bevat het water veel ammoniakverbindingen, dan is de overeenstemming zeer slecht. Het komt mij voor, dat de berekening uit de totale hardheid en alkaliteit in het algemeen waarden geeft, die het meest vertrouwen verdienen (*applaus*).

Discussie:

Dr. MASSINK (Utrecht) vestigt de aandacht er op, dat de bepaling van het natriumcarbonaatgehalte, uit het verschil der natrium- en chlooraequivalenten, alleen juist is, indien de wateren niet tevens sulfaat of nitraat of beide bevatten. Dr. MEERBURG beaamt dit, doch deelt mede niet over sulfaat-bevattende wateren te hebben gesproken, omdat sulfaat in dergelijke wateren zelden voorkomt en omdat hij beknopt wilde zijn.

De Voorzitter zegt Dr. MEERBURG dank voor zijn leerrijke voordracht.

Het woord wordt ten slotte gegeven aan Dr. H. I. WATERMAN, scheik. ing., (Dordrecht), die wenscht te spreken over de bio-

chemische onderzoekingen van AIMÉ GIRARD over de aardappelen. Hij zegt het volgende:

In eene interessante studie over de aardappelplant heeft AIMÉ GIRARD¹⁾ de methoden aangegeven, die men voor het verkrijgen van goede oogsten te volgen heeft.

Het belang van zijn onderzoek treedt onmiddellijk op den voorgrond, indien men in aanmerking neemt, dat de aardappelkultuur reeds vóór 1888 aan Frankrijk, ondanks eene slechte werkwijze, een jaarlijksch inkomen verschafte van eenige honderden millioenen francs. Aanleiding tot zijn onderzoek was vooral de enorme vooruitgang der kultuur in Duitschland, waar de oogsten over het algemeen veel hooger waren dan in Frankrijk. Met behulp van vele medewerkers is GIRARD er in geslaagd het door hem beoogde doel te bereiken. Dank zij zijne bemoeiingen is de aardappelcultuur in Frankrijk in 1890 en volgende jaren enorm vooruitgegaan.

Het is echter niet mijne bedoeling de door hem verrichte proefnemingen te bespreken, maar wel een biochemisch gedeelte van zijn onderzoek in beschouwing te nemen in verband met door mij gedane proeven. Hij heeft n.l. een uitvoerig en nauwkeurig onderzoek verricht omtrent het voorkomen van saccharose in bladeren, stengels, wortelknollen (aardappelen) en wortels der plant en meent uit zijne waarnemingen te kunnen besluiten, dat de aanwezigheid van saccharose in de wortelknollen tijdens de ontwikkeling der plant verband houdt met onrijpheid. Zoodra de wortelknollen zich beginnen te vormen, hebben deze een hoog saccharosegehalte, dat ongeveer $\frac{17}{100}$ van het zetmeelgehalte en soms nog iets meer kan bedragen. Naarmate de aardappelen rijper worden, vermindert dit saccharosegehalte sterk, terwijl tegelijkertijd het zetmeelgehalte toeneemt. Een en ander blijkt duidelijk uit de door GIRARD verrichte analyses, waarvan men er in tabel I enkele gedeeltelijk ²⁾ vindt opgenomen.

TABEL I.

Percentische samenstelling der droge stof (aardappelen).

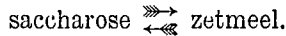
	2 Juli (onrijp).	3 Aug.	27 Aug.	20 Sept.	20 October.	25 October (rijp).
Saccharose .	10.0	5.8	3.0	1.2	0.5	0.1
Zetmeel . .	56.7	72.4	71.7	72.4	69.2	71.8

¹⁾ A. GIRARD, Recherches sur la culture de la pomme de terre, 2^{me} édition, Paris 1900.

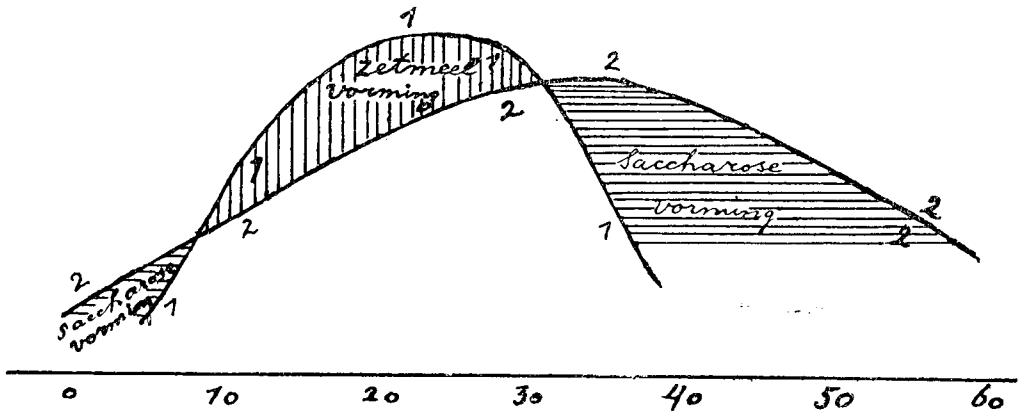
²⁾ Het gehalte aan „vóór inversie reduceerende” suiker heb ik hier o. m. weggelaten, daar het voor mijne beschouwingen van geen belang is.

GIRARD neemt aan, dat deze zetmeelvermeerdering in de aardappelen geschiedt ten koste van de saccharose, waarvan steeds nieuwe hoeveelheden van de bladeren uit worden toegevoerd. Indien deze saccharoseaanvoer echter vermindert of ophoudt, hetgeen geschiedt, zoodra het loof begint te verwelken, zal de in de aardappelen aanwezige saccharosereserve voor de zetmeelvorming worden opgebruikt. De aardappelen worden dan rijp. GIRARD onderstelt dus, dat de aardappelen saccharose in zetmeel kunnen omzetten.

Ik neem nu aan, dat de aardappel, behalve het vermogen om saccharose in zetmeel om te zetten, ook het vermogen bezit om de omgekeerde reactie *tegelijktijd* te verrichten. Men heeft dus te maken met *twee tegengestelde reacties*:



De reactie *saccharose* \rightleftharpoons *zetmeel*. Men kan verwachten, dat deze reactie met de grootste snelheid zal plaats vinden, indien de temperatuur ligt bij 15° – 20° , n.l. bij temperaturen, waarbij de ontwikkeling van den aardappel snel geschiedt. Zoowel bij lagere als bij hogere temperaturen zal de snelheid sterk verminderen, zoodat ten slotte in de buurt van 0° eenerzijds en bij 50° – 60° anderzijds, de reactie geheel ophoudt. In de figuur stelt lijn 1 de grootte der reactiesnelheid bij verschillende temperaturen *bij benadering* voor.



De reactie *zetmeel* \rightleftharpoons *saccharose*. Naar hetgeen ons van dergelijke reacties bekend is ¹⁾, kan men verwachten, dat de reactiesnelheid het grootst zal zijn bij 35° – 40° en *langzaam* daalt bij hogere of lagere temperatuur, zoodat de reactie bij 0° eenerzijds en bij 60° – 70° anderzijds nog *met merkbare snelheid* verloopt (lijn 2 stelt weer de grootte

¹⁾ F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd I, 2^e Aufl. 1913, p. 107.

der reactiesnelheid bij verschillende temperaturen. *bij benadering* voor).

Uit de grafische voorstelling kan men besluiten, bij welke temperaturen de reactie zetmeel \rightleftharpoons saccharose zal domineeren. Men ziet, dat dit zoowel bij lagere temperaturen in de buurt van 0° , als bij temperaturen boven $\pm 30^{\circ}$ het geval zal zijn. Wat deze laatste temperatuur betreft, kan ik er op wijzen, dat ik vroeger ¹⁾ met verschillende soorten aardappelen aangetoond heb, dat bij het drogen bij temperaturen van 35° en hooger het zetmeel gedeeltelijk in saccharose wordt omgezet. Zeer hooge temperatuur doet de saccharosevorming verminderen. Bij 100° vindt totaal geen saccharosevermeerdering meer plaats. Dat er saccharosevorming bij het afkoelen van aardappelen op $\pm 0^{\circ}$ plaats kan vinden, is ook reeds lang bekend.

Op de hier beschreven wijze wordt de saccharosevorming, die plaats vindt bij het blootstellen van aardappelen aan lage temperaturen van omstreeks 0° (MÜLLER-THURGAU), alsmede de saccharosevorming, die optreedt bij mijne proeven bij temperaturen boven 30° , uitgaande van één gezichtspunt, verklaard.

In het hiertusschen gelegen temperatuurgebied ($10^{\circ} - 30^{\circ}$) domineert de zetmeelvorming uit saccharose (GIRARD).

De figuur beoogt slechts te laten zien, hoe men zich het verloop der beide reactiesnelheden bij verschillende temperaturen kan voorstellen. Het spreekt van zelf, dat beide reacties in hooge mate afhankelijk zullen zijn van den toestand, waarin de aardappelen verkeerden. Is het zetmeelvormend vermogen zeer krachtig, dan zal lijn 1 zich verder van de horizontale lijn, waarop de temperaturen zijn aangegeven, verwijderen. De saccharosevorming zal dan bij lage en bij hooge temperaturen in mindere mate of in 't geheel niet de overhand hebben. Het omgekeerde is natuurlijk het geval, indien het saccharosevormend vermogen krachtiger wordt.

Drogen we dus aardappelen bij 40° , dan zal het geheel van de *vóórbehandeling* van den aardappel afhangen, of we zwakke of sterke saccharosetoename zullen waarnemen.

Dit blijkt duidelijk uit de volgende door mij verrichte proeven:

A. INVLOED VAN DE TEMPERAATUUR, WAARAAN DE AARDAPPEL VÓÓR DE DROGING IS BLOOTGESTELD.

1. *Invloed van zeer lage temperatuur (-191°).*

Brengt men de aardappelen vóór de droging op zeer lage tempe-

¹⁾ H. I. WATERMAN, Chem. Weekbl. 11, 332 (1914); 12, 48 (1915); Handelingen XV^e Nat. en Geneesk. Congres 1915, 256; Chem. Weekbl. 13, 122 (1916).

ratuur (-191°), dan wordt zoowel het vermogen om zetmeel uit saccharose te vormen, als om de omgekeerde reactie te verrichten, vernietigd. Droogt men hierna bij 40° , dan vindt noch saccharosevermeerdering, noch vermindering plaats.

2. Invloed van eene afkoeling op -8° .

Ook bij deze temperatuur wordt niet alleen het zetmeelvormend vermogen geschaad, maar ook de amylo-saccharase nog sterk op nadeelige wijze beïnvloed, hoewel niet vernietigd.

Gedurende 12 uur op -8° afgekoelde aardappelen gaven bij het hierop volgende drogen bij 40° dan ook minder saccharosevermeerdering (2.2 %) dan dezelfde aardappelen, die van te voren niet aan deze lage temperatuur waren blootgesteld (2.7 %). (Zie tabel II). Het verschil bedraagt 0.5 %.

TABEL II. *Zeeuwsche blauwen.* ¹⁾

<i>Niet afgekoeld.</i>	<i>Van te voren afgekoeld op -8° (gedurende \pm 12 uur).</i>
Saccharosegehalte vóór het drogen.	
0.2 %	0.4 %
	Saccharosetoe name bij -8° : 0.2 %
Saccharosegehalte na het drogen.	
2.9 %	2.6 %
Saccharosevermeerdering bij het drogen.	
2.7 %	2.2 %

Tevens ziet men, dat bij de afkoeling op -8° reeds saccharosevorming heeft plaats gevonden. Het saccharosegehalte vóór de afkoeling bedroeg 0.2 %, daarna 0.4 %.

3. Invloed eener afkoeling in ijskast gedurende 3×24 uur.

De temperatuur bereikte niet 0° , maar $+5^{\circ}$. De zetmeelvorming bij deze temperatuur zal nagenoeg geheel stilstaan en op den duur een gedeelte harer activiteit verliezen, terwijl de amylosaccharase ten volle werkzaam zal blijven. Bij het hieropvolgende drogen, verricht bij eene iets hogere temperatuur (40° – 50°), werd dan ook eene sterkere saccharosevermeerdering aangetoond, dan zonder voorafgaande afkoeling in de ijskast. Het verschil bedroeg 0.7 % (zie tabel III).

¹⁾ Alle percentages hebben betrekking op de oorspronkelijke aardappelen.

TABEL III. *Zeeuwsche blauwen.* ¹⁾

<i>Niet afgekoeld.</i>	<i>Van te voren 3 × 24 uur in ijskast.</i>
Saccharosegehalte vóór drogen.	
0.5 %	0.9 %
	Saccharosevermeerdering in de ijskast:
	0.4 %
Saccharosegehalte na drogen.	
2.5 %	3.6 %
Saccharosevermeerdering bij het drogen.	
2.0 %	2.7 %

Ook ziet men hier weder, dat de afkoeling in de ijskast het saccharosegehalte reeds met 0.4 % heeft doen toenemen, zoodat de gedroogde van te voren afgekoelde aardappelen ten slotte 1.1 % meer saccharose bevatten dan de direct gedroogde.

B. INVLOED VAN DEN OUDERDOM VAN DEN AARDAPPEL.

Volkomen rijpe, doch nog jonge pas geöogste aardappelen, die maar kort verwijderd zijn van het tijdstip eener domineerende zetmeelvorming uit saccharose, zullen bij droging bij 40° minder sterke saccharosevermeerdering geven, dan wanneer men ze eerst eenige maanden heeft laten liggen.

Zoo heb ik gevonden:

Saccharosevermeerdering bij drogen bij 40°.

Jonge, pas geöogste aardappelen.	Oude aardappelen
	4½ maand na 't oogsten.
0.7 %	2.7 %

In het voorgaande wordt de overgang van rietsuiker in zetmeelen omgekeerd aangenomen. Hoewel hierin van biologisch standpunt niets bevreemdends is, is deze omzetting van scheikundig standpunt niet zoo gemakkelijk te verklaren.

Vermoedelijk om deze moeilijkheid te ontgaan, neemt GIRARD aan, dat de saccharose eerst geïnverteerd wordt. Uit de hierbij ontstane glukose zou het zetmeel worden opgebouwd, terwijl de laevulose in in eene hiermee verwante, onder bepaalde omstandigheden links

¹⁾ Alle percentages hebben betrekking op de oorspronkelijke aardappelen.

draaiende cellulose, zou worden omgezet. Tevens zou een gedeelte der glukose en laevulose voor de plantaardige ademhaling worden verbruikt.

Ware GIRARD's opvatting juist, dan ware te verwachten, dat omgekeerd bij de saccharosevorming deze suiker niet alleen uit zetmeel, maar onder medewerking eener met laevulose verwante cellulose zou gevormd worden. Het is echter gebleken, dat dit niet het geval is en hierdoor is dit gedeelte van GIRARD's theorie veroordeeld. PRINSEN GEERLIGS heeft n.l. aangetoond, dat in bananen *zeer groote hoeveelheden* saccharose uit zetmeel kunnen gevormd worden. Hier is de medewerking van groote hoeveelheden van celluloseachtige stoffen buitengesloten. In verband hiermee wijs ik er nog op, dat ik vroeger bewezen heb¹⁾, dat bij de assimilatie van rietsuiker door eenige azijnbacteriën, geenszins eene hieraan voorafgaande inversie behoeft te worden aangenomen, zooals tegenwoordig zoo dikwijls ondersteld wordt.

Terwijl in de oudere litteratuur opvattingen omtrent het gelijktijdig plaatsvinden der twee reacties: zetmeel \rightleftharpoons saccharose meestal betrekkelijk vaag worden behandeld, meen ik, dat er in het bovenstaande een meer vaste vorm aan gegeven wordt (*applauss*).

Discussie:

Prof. SCHOORL (Utrecht) vraagt, of de curven alleen op hypothese berusten, waarop spreker zegt, dat zij gedeeltelijk uit zijne onderzoekingen zijn af te leiden. Tevens vraagt Prof. SCHOORL, of men erin geslaagd is de gevormde saccharose kristallijn af te scheiden en of de omzetting amyllum \rightleftharpoons saccharose practisch nut zoo kunnen hebben.

Dr. WATERMAN zegt, dat door SELIWANOFF, GIRARD en ook door hem de saccharose in kristallijnen toestand is afgezonderd. Hij gelooft niet, dat de saccharosevorming in de aardappel technisch voor suikerwinning zal zijn toe te passen.

Dr. VAN DER PLAATS (Utrecht) stelt de vraag, of het niet beter zou zijn geweest, aan te nemen, dat er tijdens de zetmeelvorming inuline in plaats van links-cellulose ontstaat.

Dr. WATERMAN zou ook liever van inuline dan van cellulose spreken, maar GIRARD doet dit niet.

De Heer DE GRAAFF (Leiden) vraagt, of door den spreker het bestaan van twee afzonderlijke fermenten of van slechts één ferment wordt aangenomen. In dit laatste geval is het niet anders dan natuurlijk, dat de omzetting saccharose—amyllum omkeerbaar is, daar dit geheel in harmonie is met hetgeen men thans van de fermentwerking in

1) Chem. Weekbl. 10, 718 (1913).

't algemeen weet. Hij wijst hier speciaal op de mooie onderzoeken van **BOURQUELOT**.

Dr. WATERMAN verheugt zich over het feit, dat de Heer **DE GRAAFF** het omkeerbaar zijn der reactie natuurlijk vindt. Hij meent, dat die omkeerbaarheid uit zijne beschouwingen blijkt.

De Voorzitter zegt **Dr. WATERMAN** dank voor zijn mededeeling en geeft het woord aan **Dr. I. J. RINKES** (Bolsward) voor het demonstreeren der toestellen voor een micro-elementair-analyse en een micro-stikstofbepaling volgens **DUMAS**.

Naar aanleiding van deze demonstratie vraagt **Dr. VAN DER PLAATS** een inlichting betreffende de manipulatie, waarna de voorzitter onder dankzegging aan alle sprekers en debaters de sectie-vergadering opheft.

Dr. VAN DER PLAATS bedankt, namens de aanwezigen, **Dr. LAM** voor zijn initiatief tot het houden der sectie-vergaderingen en voor zijn presidium.

NAAR AANLEIDING VAN EYKMAN'S FORMULE.

Gaarne zoude ik nog even op de opmerkingen der Heeren **COHEN** en **PRINS** op de laatste algemeene vergadering (zie verslag blz. 522 en 523) terug komen.

Men kan de refractie van organische verbindingen op verschillende wijzen bestudeeren. Een dezer is, dat men het verband tracht op te sporen tusschen het bedrag der refractie en de temperatuur. Dit is door verschillende geleerden geschied, **GLADSTONE** en **DALE**, **LORENTZ**, en **EYKMAN**. **LORENTZ** heeft voor dit verband langs theoretischen weg eene formule afgeleid, die niet geheel kan voldoen, omdat er voor die afleiding vereenvoudigende onderstellingen moesten gemaakt worden.

EYKMAN'S formule is langs empirischen weg gevonden, maar geeft het verband juist weer.

Anderzijds kan men de refractie van eene reeks organische verbindingen onderling gaan vergelijken. Alsdan is het natuurlijk noodig, om voor de refractie dier verbindingen eene uitdrukking te bezitten, die zooveel mogelijk onafhankelijk is van uitwendige omstandigheden; want eerst daardoor worden die refracties van verschillende verbindingen werkelijk vergelijkbaar. De eliminatie van den invloed der temperatuur is nu door **EYKMAN** bijzonder fraai gelukt. Wenschelijk zou het zijn, om ook de dispersie voor dit doel te kunnen elimineeren;

maar niettegenstaande de vele daartoe aangaande pogingen is eene bevredigende oplossing van dit probleem nog steeds niet gevonden.

Met de refractie is men overigens juist op dezelfde wijze te werk gegaan als met elke andere physische grootheid, zoodra het er om te doen is, om eene vergelijking tusschen verschillende verbindingen te maken. Men denke b.v. aan de verdunningswet van OSTWALD, waarin de invloed der verdunning op de dissociatie is geëlimineerd en waardoor men de dissociatieconstanten verkrijgt, die ter vergelijking der sterkte van verschillende zuren veel beter geschikt zijn dan de dissociatiegraad bij eene willekeurige, voor alle gelijke verdunning zoude zijn.

Amsterdam, 6 Mei 1916.

A. F. HOLLEMAN.

Boekaankondiging.

Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart von Dr. EDV. HJELT, Professor, Vicekanzler der Universität Helsingfors. Mit drei Figuren. Braunschweig, Druck und Verlag von FRIEDR. VIEWEG & Sohn; 1916, 556 pp., geh. M. 14.00; geb. M. 16.00.

Meer en meer dringt de overtuiging door, dat de beoefening van de geschiedenis der wetenschappen den grondslag vormt voor de studie der hedendaagsche beschouwingen en theoriën.

Dit geldt zeer zeker in hooge mate ook voor de organische chemie, en zeker juist in onze dagen, nu wij na een lang tijdperk van rustig werken een tijd van kentering zijn ingetreden; nu de leemten in onze voorstellingen en theoriën zich steeds pijnlijker doen gevoelen, en men zich daarom des te meer rekenschap zal moeten geven van de juiste beteekenis, die onze formules en theoriën voor ons gehad hebben en nog hebben; nu het allereerste een zoeken en tasten is naar nieuwe beschouwingen, wijl de oude niet meer geheel passen in het beeld, dat jongere onderzoekingen in het leven riepen. Wij moeten ons weer opnieuw gaan afvragen, welke waarde onze formules en beschouwingen voor ons hebben, en wat de leidende gedachte was van degenen, die ze hebben opgesteld. En dit is alleen mogelijk bij een historische bestudeering. Het werk van HJELT komt als geroepen; met graagte grijpen wij er naar, en de lektuur is ons een genot, en doet ons in korten tijd doorleven, wat een menschenleeftijd noodig gehad heeft om tot ontwikkeling te komen; en 't is ons een verrassing als wij in het verleden ideeën ontmoeten, die de jongste tijd ons als iets nieuws opdischt.

De inhoudsopgave van dit werk te geven is met oog op de beschikbare ruimte niet wel doenlijk; laat ik volstaan met de mededeeling, dat een tamelijk uitvoerige inhoudsopgave bij ieder hoofdstuk gegeven wordt; een geringe vergoeding voor het ontbreken van een zaakregister, een gemis, dat bij het gebruik van dit werk zeer voelbaar zal zijn. Een personen-

register is gelukkig aanwezig. Litteratuuropgaven in den tekst ontbreken grootendeels, wat vooral voor de nieuwere onderzoekingen een groote leemte is. Voor de lektuur, waarvoor het wel in hoofdzaak bestemd zal zijn („es soll ja kein Nachschlagebuch sein”) hindert dit niet; wel natuurlijk, indien men iets meer omtrent het behandelde onderwerp weten wil.

Het boek verdient alle aanbeveling; ik heb daarbij vooral die gedeelten op het oog, die de vroegere onderzoekingen behandelen, en waar telkens de corypheën der wetenschap sprekend ingevoerd worden.

De behandeling der nieuwere onderzoekingen is uit den aard der zaak het moeilijkst geweest (de schrijver erkent dit volmondig) en daardoor niet in alle opzichten bevredigend, ook niet wat betreft de beschouwingen, die HJELT zelf geeft. (Dat de schrijver mededeelt (p. 436), dat bij den overgang van α -glycolen in pinacolinen de aethyleenoxyden als tusschenprodukten aangenomen worden, zal wel geen instemming vinden bij hen, die op de hoogte van dit vraagstuk zijn, en is bovendien voor bepaalde klassen van α -glycolen experimenteel weerlegt). Deze gebreken doen het geheel geen afbreuk; het is niemand gegeven de chemie der laatste tientallen jaren zoo te beheerschen, dat hij niet hier en daar mistasten zou.

Niemand, die zich voor de org. chemie interesseert, zal dit boek onbevredigd uit de handen leggen. Ik kan het ieder warm aanbevelen, ook vooral de jongeren, die onze huidige theoriën kant en klaar voor oogen gekregen hebben, en die ze daarom wel eens als te vaststaand beschouwen. Laten zij de geschiedenis der chemie bestudeeren, en zien, hoe steeds nieuwe theoriën de oude vervangen hebben; en laten zij daarvoor het werk van HJELT lezen en herlezen; ze zullen het zich niet beklagen! P. J. M.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Prof. KAMERLINGH ONNES is benoemd tot buitenlandsch lid der Royal Society te Londen.

Dr. H. R. KRUYT, benoemd tot buitengewoon hoogleeraar in de physische chemie aan de Universiteit te Utrecht, zal 17 Mei zijn ambt aanvaarden met het houden eener redevoering in het groot-auditorium.

Bij Kon. besl. van 22 April zijn, met ingang van 1 Mei bij het Rijkslandbouwproefstation te Groningen benoemd: tot directeur van de eerste afdeling (voor de cultuur op klei- en zavelgronden), de Heer J. G. MASCHHAUPT; tot directeur van de tweede afdeling (voor de cultuur op zand- en veengronden), de Heer J. HUDIG; tot directeur van de derde afdeling (voor algemeen bodemkundig onderzoek), Dr. D. J. HISSINK; tot directeur van de vierde afdeling (voor microbiologisch onderzoek), Dr. N. L. SÖNHGEN; en is Dr. B. R. DE BRUYN benoemd tot directeur van het Rijkslandbouwproefstation voor contróle-onderzoek van veevoedermiddelen te Wageningen.

De Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel heeft, met ingang van 1 Mei, benoemd tot waarnemend directeur van het Rijkslandbouwproefstation te Hoorn Dr. W. VAN DAM, afdelingschef bij voornoemd station.

Tot ingenieur-afdeelingsschef bij de gemeente gasfabrieken te 's Gravenhage is bevorderd de Heer G. A. BRENDER à BRANDIS, scheik. ing., thans ingenieur aan genoemde fabrieken.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Dissociatie-evenwichten in het stelsel metaal-zwavel-zuurstof. Bijdrage tot de theorie der roostprocessen”, de Heer F. GOUDRIAAN, scheik. ing., geboren te Amsterdam.

Als bijvoegsel No. 2 bij het weekblad „Handelsberichten” van 27 April 1916, No. 476, is verzonden een algemeen overzicht van de ten uitvoer uit Nederland verboden artikelen.

Exemplaren zijn verkrijgbaar bij de Afdeeling Handel van het Departement van landbouw, nijverheid en handel te 's Gravenhage, 36 Lange Houtstraat.

Te Rotterdam wordt, naar men ons mededeelt, een Nederlandsche Nijverheidstentoonstelling gehouden. Of daar ook producten der Nederlandsche chemische industrie zijn uitgesteld, is ons niet bekend.

Leidsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 16 Mei 1916 des avonds om 8 uur in het organisch-chemisch laboratorium, Vreewijk. Spreker: de Heer CH. v. SPAL, directeur der Leidsche Duinwater-Maatschappij; onderwerp: Technische beschouwingen op het gebied van waterleidingen, in het bijzonder der Leidsche Duinwater-Maatschappij.

Op Woensdag 17 Mei zal een bezoek aan de terreinen der Leidsche Duinwater-Maatschappij te Katwijk a. Z. plaats vinden met noenmaal te Noordwijk a. Z.

Delftsch natuurwetenschappelijk Gezelschap. Op 17 Mei a. s. des avonds om 8 uur zal Dr. J. CLAY, privaatsdocent aan de T. H., voor het Gezelschap een lezing houden over: „De methodische beteekenis der natuurwetten”.

Belangstellenden zullen gaarne door het bestuur worden geïntroduceerd, wanneer zij zich opgeven bij den secretaris, Laan van Overvest 34. De lezing wordt gehouden in zaal 31 van het scheikundig laboratorium der T. H.

Prof. VAN DER WIELEN bepleit in het Pharm. Weekbl. regeringsmaatregelen tegen het opdrijven der prijzen van chemicaliën en geneesmiddelen van Duitsche zijde. Evenals een Duitsche inkoopcommissie levensmiddelen in Nederland koopt tegen door haar vastgestelde prijzen, zou ook een Nederlandsche commissie kunnen worden ingesteld, tot aankoop van geneesmiddelen en chemicaliën in Duitschland.

In de „Chemiker-Zeitung” van 19 April staat een artikel over den toestand der Nederlandsche chemische industrie in het begin van 1916. Een bewerking daarvan treft men aan in het Pharm. Weekbl. van 6 Mei.

Onder de „punten van beschrijving” voor de algemeene vergadering van de Maatschappij van Nijverheid, 23 en 24 Juni te Haarlem te houden, treft men het volgende voorstel aan: „De 139ste jaarlijksche algemeene vergadering draagt het hoofdbestuur op, zich tot H. M. de Koningin te wenden met het eerbiedig verzoek van Staatswege een onderzoek te doen instellen naar de wenschelijkheid van een Nederlandsch hoogovenbedrijf met walswerk en, zoo dit onderzoek tot een bevestigend antwoord leidt, tevens naar de beste wijze van exploitatie.

In de Aprilaflevering van het Tijdschrift der Maatschappij van Nijverheid is een opstel van den ingenieur F. C. DUFOUR opgenomen over een Nederlandsche ijzer- en staalindustrie.

Naar dit Tijdschrift mededeelt, zal te Schiedam een fabriek worden opgericht voor het vervaardigen van machinevetten en het bewerken van oliën, door de N.V. Oliefabrieken „Ragir” te Rotterdam.

Het Soer. Hbl. verneemt, dat de Heer Vogel te Senggrong een procédé heeft gevonden om rubber te coaguleeren zonder toevoeging van azijnzuur. De bereikte resultaten moeten prachtig zijn. De Deli Ct. teekent hierbij aan, dat naar zij meent verschillende maatschappijen ter Oostkust, waaronder met name de H. A. P. M., reeds een methode van coaguleeren zonder azijnzuur toepassen.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Jaarverslag van het Visscherijproefstation over 1914.

Vierter Nachtrag zum Jubiläumskatalog 1811–1911; Leipzig, Verlag von WILHELM ENGELMANN, 1916.

Nederlandsche bibliographie van geneeskunde: oorspronkelijke werken verschenen in de jaren 1901–1915; SCHELTEMA & HOLKEMA's Boekhandel, Amsterdam, 1916.

Transparent quartz glass ware (temporary special prices); The Silica Syndicate, Ltd., 82 Hatton Garden, London. E. C.

Verslag omtrent de werking van den Gemeentelijken Keuringsdienst te Arnhem in het jaar 1915.

Verslag van den Keuringsdienst te 's Gravenhage over 1915.

Iets over den levensduur onzer roode bloedlichaampjes. Rede uitgesproken bij de overdracht van het directoraat van 's Rijks Veeartsenijschool op 1 Mei 1916 door Dr. M. C. DEKHUYZEN.

Verslag van den Gemeentelijken Keuringsdienst te Dordrecht over het jaar 1915.

Ingekomen verhandelingen.

D. H. WESTER, Over de oorzaak van de ureolytische werking der sojaboonen. (Reaktiesnelheid. Invloed van den ouderdom van het zaad, antiseptica, temperatuur, zonlicht, enz. op de werkzaamheid).

G. DE CLERCQ, De piis votis.

J. P. WIBAUT, De onderzoekingen van Willstätter over het chlorophyll.

J. J. B. DEUSS, Onderzoekingen over thee, III (aschgehalte, hoeveelheid oplosbare stof, looistofgehalte, gehalte aan aetherische olie).

Correspondentie.

H. te P. Wat de samenstelling van brandbluschmiddelen betreft, kan U nog gewezen worden op een door de Engelsche commissie in zake het voorkomen van brand aanbevolen middel voor het blusschen van benzinebranden, n.l. een mengsel van houtzaagsel (zonder spaanders) en natriumbicarbonaat (ongeveer gelijke gewichtsdeelen). In plaats van natriumbicarbonaat schijnt men ook asch, Brusselsch zand of fijne aarde te kunnen gebruiken.

In „Feuerpolizei” (Zeitschr. f. Feuerschutzwesen), dat te München verschijnt, zult U ook wel een en ander van Uw gading kunnen vinden.

Medewerking aan de rubriek „Personalialia, enz.” zal zeer op prijs worden gesteld.

Aan inzenders van bijdragen voor het Chemisch Weekblad, ook van boek-aankondigingen en andere kleine mededeelingen, wordt vriendelijk verzocht hun naam en adres op hun manuskript te schrijven.