

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 35.

1 September 1917.

14e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Tijdschriftenlijst en boekenlijst. — Prof. Dr. A. SMITS, De rol der electronen in de chemie der metalen. — Dr. J. J. VAN LAAR, Nog eens z. g. overeenstemmende temperaturen. — Dr. W. P. JORISSEN, „Overeenstemmende” temperaturen. II. — I. M. KOLTHOFF, ap., Wat zijn complexe ionen? — Dr. G. A. STUTTERHEIM, ap., De Haagsche verordening op de samenstelling van brood. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

K. N. HENGVELD, scheik. ing. b/d. Amstelbrouwerij, Weesperzijde 61, Amsterdam.
M. HANNIK, bedrijfsingenieur b/d. N. V. v. VLISSINGEN & Co.'s Katoenfabrieken, Stationsplein E 339, Helmond.
JAC. VAN DER SPEK, Adriaan van Ostadelaan 39bis, Utrecht.
Dr. W. G. N. VAN DER SLEEN, laboratorium Stooftsteeg 1, Haarlem.

De ondergeteekende deelt mede, dat hij wegens uitstедigheid (tot 17 Sept.) ingekomen stukken niet zoo spoedig behandelen kan als gewoonlijk.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

Tijdschriftenlijst en boekenlijst.

Hun, die fouten hebben gevonden in de tijdschriftenlijst en de boekenlijst, voorkomend in het Chem. Jaarboekje, wordt dringend verzocht deze mede te deelen aan den Heer A. SLINGERVOET RAMONDT, scheik. ing., secretaris der Bibliotheekcommissie, Keizerstraat 100, te Helder.

DE ROL DER ELECTRONEN IN DE CHEMIE DER METALEN

DOOR

A. SMITS.

INLEIDING.

Na de voordrachten, door mij voor de Natuurfilosofische Faculteit der Leidsche Studenten en voor het Technologisch Gezelschap te Delft over electromotorische evenwichten en de verschijnselen van polarisatie en passiviteit gehouden, is mij verzocht het behandelde in zijn geheel in druk te doen verschijnen.

Nu kwam het mij voor, dat een publicatie van het besprokene van meer nut zou zijn, wanneer ik een en ander meer uitwerkte, en daarbij nog datgene opnam, wat eigenlijk mede besproken had moeten worden, maar met het oog op den tijd weggelaten werd.

Bij de uitwerking bleek het mij gewenscht, de verhandeling in tweeën te splitsen, en wel in een stuk over de rol der electronen in de chemie der metalen, waarbij het electrisch potentiaal-verschil tusschen metaal en electrolyt geheel buiten beschouwing kon blijven, en een stuk, waarin uitsluitend gesproken wordt over electromotorische evenwichten, polarisatie en passiviteit.

Het is algemeen bekend, dat in vele gevallen de reacties tusschen metalen en vloeistoffen tot voor korten tijd niet voor een zuiver chemische behandeling vatbaar schenen.

De vraag, waarom het eene metaal bij gewone temperatuur en druk, met water of met een zuur in contact gebracht, waterstofontwikkeling geeft, en het andere niet, kon alleen aan de hand van electrochemische beschouwingen worden duidelijk gemaakt. En zoo stond het ook met het neerslaan van het eene metaal door het andere, en met nog tal van andere verschijnselen.

Dit heeft nu geheel ten onrechte de meening doen ontstaan, dat men hier te doen heeft met verschijnselen, die essentieel verschillend zijn van de zoogenaamde zuiver chemische verschijnselen, en het is niet moeilijk de onjuistheid daarvan aan te toonen.

De oorzaak van deze dwaling is daarin gelegen, dat men in de chemie heeft verzuimd op de electronen dezelfde wetten toe te passen als op de ionen. Doet men dit wel, dan komt men tot de conclusie,

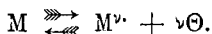
dat bovengenoemde verschijnselen op zóó eenvoudige wijze kunnen worden behandeld, dat een bespreking daarvan op een H. B. S. zéér goed mogelijk is.

Om dit aan te toonen zal het noodig zijn een en ander mede te deelen omtrent de beschouwingen, die voor korten tijd door den Heer ATEN en mij zijn gepubliceerd.¹⁾

1. *Het oplosbaarheidsproduct van een metaal en het oplosbaarheidsquotient van een metalloïd.*

De hier volgende beschouwingen zijn gebaseerd op de onderstelling, dat in elk metaal ongeladen metaalatomen, metaalionen en electronen voorkomen, die met elkaar in evenwicht kunnen zijn.

Dit evenwicht kan, wanneer ν de waardigheid van het metaal aangeeft, worden voorgesteld door de verg.:

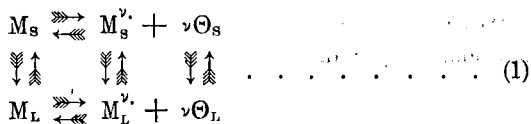


Dompelen wij nu dit metaal in zuiver water, dan zullen, zoowel metaalatomen als ionen en electronen, voor een zeker bedrag in oplossing gaan, totdat er zich n.l. een evenwicht heeft ingesteld tusschen de metaalfase en de vloeistoffase, welk evenwicht een electromotorisch evenwicht wordt genoemd, omdat er een potentiaalverschil bij optreedt.

Dit potentiaalverschil laten wij echter voorloopig buiten beschouwing.

Daar de bestanddeelen van het metaal ten deele in het oplosmiddel overgaan, is het duidelijk, dat in den electrolyt zich een dergelijk evenwicht zal instellen als in het metaal, zoodat men behalve de heterogene evenwichten nog twee homogene evenwichten, tusschen gelijksoortige bestanddeelen, krijgt, één in het metaal, en één in de vloeistof.

Het totale evenwicht kan dus als volgt worden voorgesteld:



Gaat men nu uit van de alleszins gerechtvaardigde onderstelling, dat de wet van de chemische massa-werking, die gebleken is geldig te zijn ook voor de evenwichten tusschen moleculen en ionen, eveneens geldt voor evenwichten tusschen ionen en electronen, dan

¹⁾ A. SMITS en A. H. W. ATEN, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 1 (1916).

krijgt men bij toepassing van deze wet op het evenwicht in de vloeistofphase het volgende:

$$K = \frac{(M_L^{\nu}) (\Theta_L)^{\nu}}{(M_L)} \dots \dots \dots (2)$$

Daar nu de vloeistof verzadigd is t. o. v. metaalatomen is (M_L) bij gegeven T en P een konstante grootheid, zoodat wij krijgen

$$K' = (M_L^{\nu}) (\Theta_L)^{\nu} = L_M \dots \dots \dots (3)$$

L_M kunnen wij nu noemen het *oplosbaarheidsproduct* van het metaal.

Het begrip oplosbaarheidsproduct van een metaal stelt ons in staat allerlei vragen van electrochemischen aard op chemische wijze te behandelen en te beantwoorden.

2. Waterstofontwikkeling uit water.

De vraag, of een metaal bij de gewone T en P water ontleedt, wordt, b.v. bij een tweewaardig metaal, beantwoord door de twee vergelijkingen:



Is n.l. het oplosbaarheidsproduct van het metaal groot, zoodat door het metaal relatief véél electronen in oplossing worden gezonden, dan is het mogelijk, dat de electronen-concentratie van het metaal-evenwicht groter is dan die van het waterstof-evenwicht, bij een waterstofdruk van 1 atm. Wij krijgen dan dit, dat dit laatste evenwicht naar links wordt verschoven, zoodat er steeds meer H_2 wordt gevormd, waarbij het water verzadigd wordt aan H_2 bij de heerschende T en P, en daarna gasvormig ontwijkt.

Men kan bij de beschouwingen van dit verschijnsel ook gebruik maken van het oplosbaarheidsproduct van de waterstof.

Passen wij n.l. op (5) de wet van de chemische massa-werking toe, dan krijgt men

$$K = \frac{(H^{\cdot})^2 (\Theta)^2}{(H_2)} \dots \dots \dots (6)$$

Is nu het water bij de beschouwde temperatuur verzadigd aan waterstof van een druk van 1 atm. dan is (H_2) een konstante grootheid, zoodat wij krijgen:

$$K' = (H^{\cdot})^2 (\Theta)^2 = L_{H_2} \dots \dots \dots (7)$$

Dit product kunnen wij dan noemen het oplosbaarheidsproduct

TABEL 1.

Metaal.	log. L_M .	Metaal.	log. L_M .
Li	4	Pb	2 $\times$ -46
K	2	Sn	2 $\times$ -46.3
Ba	0	H ₂	2 $\times$ -48
Na	-1.3	Sb	3 $\times$ -50
Sr	2 $\times$ -1.5	Bi	3 $\times$ -51
Ca	2 $\times$ -5	As	3 $\times$ -53
Mg	2 $\times$ -21.3	Cu	2 $\times$ -54
Mn	2 $\times$ -31	Ag	1 $\times$ -61.9
Zn	2 $\times$ -35	Hg	2 $\times$ -61.9 (Hg ₂ ²⁺)
Fe	2 $\times$ -40.7	Pd	2 $\times$ -62.2
Cd	2 $\times$ -41.2	Au	1 $\times$ -74
Co	2 $\times$ -43		
Ni	2 $\times$ -45		

Is nu echter ($M^{\cdot\cdot}$) niet = 1, maar wordt deze concentratie door vorming van complexe ionen zéér klein gehouden, dan zal natuurlijk veel eerder H₂-ontwikkeling optreden. Dit is dan ook de reden, waarom b.v. Cu, dat niet in staat is waterstof uit zuiver water vrij te maken, in een geconcentreerde oplossing van KCN gebracht, een duidelijke waterstofontwikkeling geeft.

3. Waterstof-ontwikkeling uit een zuur.

Hebben wij in plaats van zuiver water 1 norm. zuur, dan is (H^+) = 1; is nu tevens ($M^{\cdot\cdot}$) = 1, dan wordt de conditie voor waterstofontwikkeling bij een tweewaardig metaal dus,

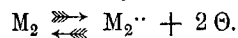
$$L_M > L_{H_2} \text{ of } L_M > 10^2 \times -48 \dots \dots (11)$$

4. Praecipitatie van het eene metaal door het andere.

Stel, dat wij het tweewaardige metaal M₁ dompelen in een zout-oplossing van het tweewaardige metaal M₂, dan hebben wij rekening te houden met de volgende twee vergelijkingen.



en



Uit deze vergelijking volgt, dat

$$L_{M_1} = (M_1^{\cdot\cdot}) (\Theta)_{M_1}^2,$$

en

$$L_{M_2} = (M_2^{\cdot\cdot}) (\Theta)_{M_2}^2.$$

zoodat $(\Theta)_{M_1}^2 = \frac{L_{M_1}}{(M_1^{..})}$ en $(\Theta)_{M_2}^2 = \frac{L_{M_2}}{(M_2^{..})}$.

Nu zal er natuurlijk praecipitatie van M_2 plaatsgrijpen, wanneer

$$(\Theta_{M_1})^2 > (\Theta_{M_2})^2$$

of wanneer $\frac{L_{M_1}}{(M_1^{..})} > \frac{L_{M_2}}{(M_2^{..})}$ of $L_{M_1} > L_{M_2} \cdot \frac{(M_1^{..})}{(M_2^{..})}$ (12)

Stel nu dat $M_1 = \text{Zn}$ en $M_2 = \text{Cu}$, dan krijgen wij dus de conditie

$$L_{\text{Zn}} > L_{\text{Cu}} \frac{(\text{Zn}^{..})}{(\text{Cu}^{..})}$$

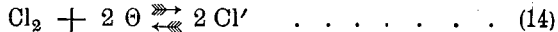
Nu volgt uit onze tabel I dat

$$L_{\text{Zn}} = 10^2 \times -35 \text{ en } L_{\text{Cu}} = 10^2 \times -54 \text{ (13)}$$

zoodat L_{Zn} 10^{19} maal zoo groot is als L_{Cu} , dus *zoolang (Zn) niet 10^{19} maal zoo groot is als (Cu^{..}) zal koper uit een koperzoutoplossing door het metaal zink worden neergeslagen.*

5. Oplosbaarheidsquotient van een niet-metaal.

Stel dat water op een of andere electrolyt bij b.v. 1 atm. en gewone temp. verzadigd is met chloor, dan zal in die vloeistof het volgende evenwicht heerschen



Passen wij de wet van de chemische massawerking toe, dan krijgen wij:

$$K = \frac{(\text{Cl}')^2}{(\text{Cl}_2)(\Theta)^2} \text{ (15)}$$

of $K(\text{Cl}_2) = \frac{(\text{Cl}')^2}{(\Theta)^2} \text{ (16)}$

Daar de grootheid (Cl_2) bij konstante temperatuur en druk een standvastige is kunnen wij schrijven

$$Q = \frac{(\text{Cl}')^2}{(\Theta)^2} \text{ (17)}$$

waarin Q het *oplosbaarheidsquotient* genoemd kan worden van Cl_2 , onder den druk van 1 atm.

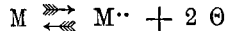
Is de Cl_2 -druk niet 1 atm. maar p -atmosferen, dan is

$$Q \cdot p = \frac{(\text{Cl}')^2}{\Theta^2} \text{ (18)}$$

6. Conditie voor het oplossen van een metaal in chloorwater.

Nu kunnen wij aan de hand van dit oplosbaarheidsquotient gemakkelijk nagaan wat de conditie is, waaraan voldaan moet zijn, wileen metaal in chloorwater oplossen.

Stel dat het metaal tweewaardig is, dan heerscht in de vloeistof het volgende evenwicht:



Leidt men chloor door, dan ontstaat daarnaast het evenwicht



en wanneer nu de electronen-concentratie van het metaal-evenwicht groter is dan die van het chloor-evenwicht, dan zal het metaal oplossen Nu is

$$L_M = (M^{..}) (\ominus)^2$$

$$\text{dus} \quad (\ominus)_M^2 = \frac{L_M}{(M^{..})} \quad \dots \quad (19)$$

Verder is bij een chloordruk van 1 atm.

$$\frac{(Cl')^2}{(\ominus)^2} = Q$$

$$\text{of} \quad (\ominus)_{Cl_2}^2 = \frac{(Cl')^2}{Q} \quad \dots \quad (20)$$

$$\text{dus de conditie is} \quad \frac{L_M}{(M^{..})} > \frac{(Cl')^2}{Q} \quad \dots \quad (21)$$

$$\text{of} \quad L_M Q > (M^{..}) (Cl')^2 \quad \dots \quad (22)$$

Raadpleegt men nu tabel I en de volgende tabel II waarin de oplosbaarheids-quotienten van eenige niet-metalen zijn aangegeven,

TABEL II.

Metalloïd	log Q.
S	2×39
O ₂	4×55
J ₂	2×57.4
Br ₂	2×67
Cl ₂	2×71.5
F ₂	2×81

dan ziet men, dat het product $L_M Q$ meestal zéér groot is, veel groter zelfs dan de maximumwaarde, die het product $(M^{..}) (Cl')^2$ kan bereiken, d.w.z. groter dan het oplosbaarheids-product van het zout, *zoodat de inwerking van chloor op het metaal voortgaat, ook wanneer zich het vaste chloride heeft afgezet.*

Hieruit volgt, dat wij nu ook direct kunnen opschrijven de conditie voor de bereiding van het vaste chloride langs dezen weg. Deze conditie is

$$L_M Q > L_{\text{zout}} \quad \dots \quad (23)$$

Dit geldt weer voor het geval het metaal twee-waardig is; hebben wij een éénwaardig metaal, dan luidt de conditie

$$L_M^2 Q > L_{\text{zout}}^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Uit de tabellen I en II volgt nu, dat

$$\text{vóór } \text{AgCl} \quad L_M^2 Q = 10^{19}, \text{ terwijl } L_{\text{AgCl}}^2 = 10^{-20}$$

$$\text{" } \text{AgBr} \quad \text{" } = 10^{10}, \quad \text{" } L_{\text{AgBr}}^2 = 10^{-24}$$

$$\text{" } \text{AgJ} \quad \text{" } = 10^{-9}, \quad \text{" } L_{\text{AgJ}}^2 = 10^{-32}$$

$$\text{" } \text{AgOH} \quad L_M^4 Q^1 = 10^{-28}, \quad \text{" } L_{\text{AgOH}}^4 = 10^{-32}$$

Hier is $L_M^2 Q > L_{\text{zout}}^2$ en daaraan hebben deze zouten hunne bestaanbaarheid naast hunne verzadigde oplossingen te danken.

Is nu voor een twee waardig metaal $L_M Q < L_{\text{zout}}$ of voor een één-waardig $L_M^2 Q < L_{\text{zout}}^2$, dan zal de inwerking van het chloor reeds zijn afgeloopen, vóórdat zich het vaste zout heeft afgezet. — Wordt nu echter zoo'n zout, dat langs anderen weg is verkregen, in water gebracht, dan zal het in metaal en halogeen worden ontleed.

Dit is b.v. het geval bij de zouten AuCl, AuBr en AuJ.

Nu kunnen wij ons ook de vraag stellen, hoe groot de dissociatiespanning is van het vaste zout, in contact met zijn verzadigde waterige oplossing.

Stel dat dit zout is AgCl, dan krijgen wij

$$L_{\text{Ag}}^2 Q p = L_{\text{AgCl}}^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

waarin p de gevraagde dissociatiespanning is, zoodat

$$p = \frac{L_{\text{AgCl}}^2}{L_{\text{Ag}}^2 \cdot Q} = \frac{10^2 \times 10^{-10}}{10^{19}} = 10^{-39} \text{ atm.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

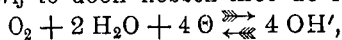
7. Reacties in oplossingen, die ionen van verschillende waardigheid bevatten van hetzelfde metaal.

Laten wij tot voorbeeld nemen een oplossing, die Fe^{++} en Fe^{+++} ionen bevat en wel relatief veel Fe^{+++} ionen. Dit beteekent, dat in de oplossing het evenwicht



sterk naar rechts ligt, dus dat de electronen-concentratie ($\ominus$) zeer klein is.

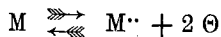
¹⁾ Hier is, daar wij te doen hebben met de reactie



de conditie

$$L_{\text{Ag}}^4 Q > L_{\text{AgOH}}^4.$$

Dompelen wij nu in deze oplossing een metaal M, dan dient men naast het hierbovenstaande evenwicht, ook rekening te houden met het evenwicht



in de vloeistof.

Nu weten wij, dat

$$L_M = (M^{..}) (\ominus)^2$$

en dat uit (27) volgt, dat

$$K = \frac{(Fe^{..}) (\ominus)}{(Fe^{..})} \dots \dots \dots (28)$$

zoodat

$$(\ominus)_M^2 = \frac{L_M}{(M^{..})} \dots \dots \dots (29)$$

en

$$(\ominus)_{Fe}^2 = K^2 \frac{(Fe^{..})^2}{(Fe^{..})^2} \dots \dots \dots (30)$$

Het metaal M zal dus oplossen, wanneer

$$\frac{L_M}{(M^{..})} > K^2 \frac{(Fe^{..})^2}{(Fe^{..})^2}$$

stel nu $(M^{..}) = 1$, $(Fe^{..}) = 1$ en $(Fe^{..}) = 1$, dan wordt de conditie

$$L_M > K^2$$

Zooals uit onderstaande Tabel III volgt

TABEL III.

Evenwicht	log. K
$Cr^{..} \rightleftharpoons Cr^{...} + \ominus$	- 41
$Cu^{..} \rightleftharpoons Cu^{..} + \ominus$	- 51
$Fe^{..} \rightleftharpoons Fe^{..} + \ominus$	- 61
$Co^{..} \rightleftharpoons Co^{...} + \ominus$	- 79

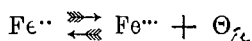
is voor het hier besproken geval $K = 10^{-61}$, zoodat de conditie wordt

$$L_M > 10^2 \times -61.$$

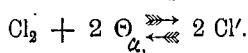
Beschouwen wij nu weer de tabel voor de oplosbaarheidsproducten van de verschillende metalen, dan zien wij, dat *Cu en de meer negatieve metalen in de hier onderstelde vloeistof zullen oplossen.*

8. *De inwerking van een halogeen op een ferri-ferro-oplossing.*

Hebben wij een oplossing van een ferri- en ferro-zout, en leiden wij door deze vloeistof chloor, dan hebben wij in deze vloeistof o.a. de volgende evenwichten



en



Nu is het duidelijk, dat Fe^{++} zal overgaan in Fe^{+++} , wanneer

$$(\ominus)_{\text{Fe}} > (\ominus)_{\text{Cl}_2}$$

Nu is

$$(\ominus)_{\text{Fe}}^2 = K^2 \frac{(\text{Fe}^{++})^2}{(\text{Fe}^{+++})^2}$$

en

$$(\ominus)_{\text{Cl}_2}^2 = \frac{(\text{Cl}')^2}{Q}$$

dus de conditie voor den overgang van Fe^{++} in Fe^{+++} is

$$K^2 \frac{(\text{Fe}^{++})^2}{(\text{Fe}^{+++})^2} > \frac{(\text{Cl}')^2}{Q}$$

Stellen wij nu weer $(\text{Fe}^{++}) = 1$, $(\text{Fe}^{+++}) = 1$ is $(\text{Cl}') = 1$, dan wordt de conditie

$$K^2 > \frac{1}{Q_{\text{Cl}_2}}$$

Nu is $K^2 = 10^2 \times -51$ en $\frac{1}{Q_{\text{Cl}_2}} = 10^2 \times -71.5$

zoodat hier de conditie is vervuld. *Chloor zal dus het ferro-ion overvoeren in het ferri-ion, totdat voldaan is aan de betrekking:*

$$K^2 = \frac{1}{Q_{\text{Cl}_2}}$$

Gaan wij nu eens na hoe het staat met het halogeen Bromium, dan ziet men, dat, daar

$$\frac{1}{Q_{\text{Br}_2}} = 10^2 \times -67$$

ook hier wordt voldaan aan de conditie, evenals bij chloor.

Neemt men echter Jodium, dan krijgt men iets anders, want

$$\frac{1}{Q_{\text{J}_2}} = 10^2 \times -57$$

zoodat nu

$$K^2 < \frac{1}{Q_{\text{J}_2}}$$

Jodium voert Fe^{++} dus niet over in Fe^{+++} , maar hier gebeurt juist het tegenovergestelde, en Fe^{+++} wordt gereduceerd tot Fe^{++} , totdat voldaan is aan de vergelijking:

$$K^2 \frac{(\text{Fe}^{..})^2}{(\text{Fe}^{...})^2} = \frac{(J')^2}{Q_{J_2}}$$

Stel nu $(J') = 1$, dan krijgen wij voor den evenwichtstoestand

$$K^2 Q_{J_2} = \frac{(\text{Fe}^{...})^2}{(\text{Fe}^{..})^2} = 10^2 \times -5$$

$$\text{of } \frac{(\text{Fe}^{...})}{(\text{Fe}^{..})} = 10^{-5}.$$

Amsterdam, Lab. voor algem. en anorg. chemie der Universiteit, Juni 1917.

NOG EENS Z. G. OVEREENSTEMMENDE TEMPERATUREN

DOOR

J. J. VAN LAAR.

1) Naar aanleiding van het artikel van Dr. W. P. JORISSEN in het Chem. Weekbl. van 21 Juli 1917 (No. 29) wensch ik nog het volgende op te merken.

Nog zeer onlangs is door mij de kwestie, dat bij een groot aantal stoffen de verhouding tusschen de kritische en de kookpuntstemperaturen $T_k : T_s$ ongeveer konstant zou zijn (regel van GULDBERG en GUYE), uitvoerig behandeld ¹⁾. Ik toonde toen aan, dat uit de dampdrukbetrekking van VAN DER WAALS:

$$\log. \frac{p_k}{p} = f \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right)$$

bij het kookpunt, waar $p = 1$ atm. is, onmiddellijk volgt:

$$\frac{T_k}{T_s} = \frac{\log. p_k}{f_s} + 1 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Waren nu de kritische drukken p_k bij alle stoffen gelijk, en ook de waarden van den dampdrukfactor f bij het kookpunt (f_s), dan zou ook $T_k : T_s$ een absolute konstante zijn. Maar dit is *niet* het geval. Toch zullen de afwijkingen in de meeste gevallen niet bijzonder groot zijn, aangezien de *logarithmen* der kritische drukken niet zooveel zullen uiteenloopen. Is $p_k = 50$, dan is $\log.^{10} p_k = 1.70$, maar bij $p_k = 100$ is $\log.^{10} p$ nog slechts $= 2$; zoodat — $f_s^{10} = 3$ gerekend — de verhouding $T_k : T_s$ slechts zou varieeren tusschen $(1.70 : 3) + 1 = 1.57$ en $(2 : 3) + 1 = 1.67$.

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam van 23 Mei 1916: „Over de grondwaarden der grootheden b en $\frac{1}{a}$ etc.”, p. 1650 e.v.

Men ziet hier duidelijk de reden van het nagenoeg konstant zijn der bedoelde verhouding.

Zooals ik bij een honderdtal anorganische en organische stoffen (waarbij de nieuwste gegevens werden gebruikt) vond, is de middelwaarde van $T_k : T_s$ bij 49 anorganische stoffen (zie de uitvoerige tabellen op pp. 1651–1654 l.c.) **1.64**, terwijl die bij 58 organische stoffen = **1.56** gevonden wordt; gemiddeld dus **1.60**.

Alleen bij stoffen met *extreem hooge of lage* kritische drukken vindt men wat hogere of wat lagere waarden. Zoo zal bij He, waar $p_k = 2.26$, $\log^{10} p_k = 0.35$ is, terwijl $f_s = 3.43$, $f_s^{10} = 1.49$ is, de waarde $T_k : T_s = 1 + (0.35 : 1.49) = 1.24$ worden. Bij H_2 is deze verhouding reeds $= 1 + (1.18 : 2.06) = 1.57$; en bij O_2 zal $1 + (1.70 : 2.38) = 1.71$ gevonden worden. Zelfs bij H_2O , waar $p_k = 200$ atm. is, vindt men nog slechts $1 + (2.30 : 3.24) = 1.71$. Bij slechts enkele stoffen vindt men een hogere waarde dan 1.71; het hoogst bij HBr en HI met 1.78 en 1.79 resp.

Dat de constante zoo weinig varieert, komt ook daar vandaan, dat met het toenemen van $\log. p_k$ ook meestal de waarde van f_s zal toenemen. Bij stoffen als helium met een uiterst lage kritische temperatuur zal f_k ongeveer de *ideale* waarde 4 bereiken (f_s zal dus iets kleiner zijn). Maar bij stoffen met betrekkelijk hooge kritische temperaturen zullen f_k en f_s in de nabijheid van 7 komen te liggen. ¹⁾

2) Precies hetzelfde geldt ten aanzien der door JORISSEN behandelde verhouding $T_s : T_o$, wanneer men onder T_o verstaat het kookpunt bij 20 mm. druk.

Immers, uit

$$\frac{T_k}{T_s} = \frac{\log. p_k}{f_s} + 1 \quad \text{en} \quad \frac{T_k}{T_o} = \frac{\log. p_k - \log. p_o}{f_o} + 1$$

volgt:

$$\frac{T_s}{T_o} = \frac{\log. p_k + f_s - \log. p_o}{\log. p_k + f_s} = 1 + \frac{1.58}{\log^{10} p_k + f_s^{10}} \dots (2),$$

wanneer bij benadering $f_s = f_o$ wordt aangenomen (meestal is f_o iets grooter dan f_s , terwijl ook f_k iets grooter dan f_s is) en voor $-\log. p_o$

de waarde $-\log. \frac{20}{760} = 1.58$ wordt in de plaats gezet.

Zooals men ziet: alles hangt ook thans weer van $\log. p_k$ en f_s af.

¹⁾ Zie hiervoor mijn stukken in de Kon. Akad. v. Wetensch. van Febr. tot Mei 1914: „Een nieuwe betrekking etc.”. Ik vond daar o.a. voor den (gereduceerden) richtingscoëfficiënt γ der rechte middellijn de benaderde betrekking $2\gamma = 1 + 0.04 \sqrt{T_k}$, terwijl $f_k = 8\gamma$ gevonden werd.

Is b.v. $p_k = 50$, dus $\log. p_k = 1.70$, en is $f_s = 3$, dan wordt $T_s : T_o = 1 + (1.58 : 4.7) = 1.34$; derhalve de omgekeerde verhouding $T_o : T_s = 0.75$.

Maar bij *extreme* stoffen als He vindt men een *lagere* waarde voor deze „konstante”. Daar is n.l. (zie boven) $T_s : T_o = 1 + (1.58 : 1.84) = 1.86$, zoodat $T_o : T_s = 0.54$ wordt. En bij H_2 vindt men $1 + (1.58 : 3.24) = 1.49$, waardoor $T_o : T_s$ reeds $= 0.67$ wordt. Bij O_2 is $1 + (1.58 : 4.08) = 1.39$, derhalve wordt $T_o : T_s = 0.72$ gevonden. (Jorissen geeft eveneens 0.72 aan, direct uit T_s en T_o berekend — geheel gelijk aan de *theoretische* waarde dus).

Geheel op dezelfde wijze vindt men voor de theoretische waarden bij N_2 en CO eveneens 0.72; bij C_2H_4 de waarde 0.73; 0.74 bij N_2O ; 0.77 bij azijnzuur; 0.78 bij NO en aethylalcohol; etc. etc. — alle weinig verschillend van de door Jorissen direct berekende waarden.

Deze zijn bij sommige stoffen wellicht niet geheel nauwkeurig, daar de kookpunttemperaturen in het „luchtledig” altijd eenigszins met den druk zullen varieren. Zoo is b.v. bij O_2 in de betrekking $T_k : T_o = 1 + (\log. p_k - \log. p_o) : f$ het tweede lid $= 1 + (1.70 + 1.58) : 2.38 = 2.38$, wanneer $p_o = 20$ mm. is; maar $= 1 + (1.70 + 1.70) : 2.38 = 2.43$, wanneer p_o slechts $= 15$ mm. is. In het eerste geval is derhalve $T_o = 154 : 2.38 = 65^\circ$ abs.; in het tweede geval 63° abs. Maar deze verschillen zijn meestal gering.¹⁾

Men ziet ook hier dus weder bevestigd, dat de quasi-standvastigheid der verhouding $T_o : T_s$ bij zeer vele stoffen geheel alleen te wijten is aan de weinige veranderlijkheid van $\log. p_k + f$. Gemiddeld zal genoemde verhouding $= 0.75$ zijn, maar deze kan zelfs tot 0.54 dalen in het geval van helium.

Daarentegen zal bij stoffen met buitengewoon hooge kritische temperatuur, zooals het geval is bij de meeste *metalen*, de verhouding $T_o : T_s$ *hooger* uitvallen. Zoo is bij *natrium*, waar de (absolute) kritische temperatuur $= 2000^\circ$ is (zie een spoedig te verschijnen verhandeling in de Versl. der Kon. Akad. v. Wetensch.), de waarden van $p_x = 343$ atm., dus $\log. p_k = 2.54$, terwijl $f_s = 3.5$ is. Daardoor wordt $1 + (1.58 : 6.04) = 1.26$, zoodat $T_o : T_s = 0.79$ wordt.

Bij *bismuth* (zie Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. van 26 Sept. 1916, p. 456–458) is $T_k = 3000^\circ$ abs., $p_k = 450$ atm., dus $\log. p_k = 2.65$,

¹⁾ De door Jorissen bij O_2 aangegeven temperatuur 36° abs., welke tot 0.72 leidt, is dus juist (theoretisch vinden wij 65°), maar de tusschen haakjes geschreven temperatuur 73° abs., welke tot de veel te hooge waarde 0.97 zou voeren, is te hoog.

terwijl f_s^{10} wederom $= 3.5$ is. Daardoor wordt $1 + (1.58 : 6.15)$ iets kleiner dan 1.26, derhalve $T_o : T_s = 0.80$.

Bij *koolstof* eindelijk, waar $T_k = \pm 6500^\circ$ is, $p_k = 2970$ atm., zal $\log^{10} p_k = 3.47$ zijn, terwijl $f_s^{10} = 6.4$ is, zoodat $1 + (1.58 : 9.9) = 1.16$ wordt, en $T_o : T_s = 0.86$. Dit is wel de allerhoogste waarde, welke voor genoemde verhouding zal worden gevonden, zoodat deze (gemiddeld 0.75 zijnde) zal inliggen tusschen 0.54 (bij helium) en 0.86 (bij koolstof) als extreme waarden.

Fontanivent sur Clarens, 26 Juli 1917.

„OVEREENSTEMMENDE” TEMPERATUREN

II¹⁾

DOOR

W. P. JORISSEN.

1. Tot mijn spijt is, bij het doorzien der tweede verhandeling van Dr. J. J. VAN LAAR „Over de grondwaarden der grootheden b en $\sqrt{a}$ bij verschillende elementen, in verband met het periodiek systeem (II. Kwik en antimonium. Algemeene methoden)”²⁾ mijn aandacht niet getrokken door hetgeen hij daarin heeft medegedeeld over de „berekening van T_k uit de temperatuur van het kookpunt” — misschien wel, omdat hij daarbij de namen GULDBERG en GUYE niet heeft genoemd.

Mijn verzuim heeft echter een gunstig gevolg gehad: het heeft VAN LAAR niet alleen aanleiding gegeven in het Chem. Weekbl. (zie vorenstaande verhandeling) mede te deelen, hoe uit de dampdruk-betrekking van VAN DER WAALS³⁾ een eenvoudige betrekking tusschen kritische temperatuur en kookpunt volgt en waarom de verhouding $\frac{T_k}{T_s}$ bij benadering konstant moet zijn, maar ook — en dit was in de Versl. der Kon. Akad. nog niet geschied — de verhouding $\frac{T_s}{T_o}$ te bespreken, dus de verhouding tusschen de absolute kooktemperatuur bij gewonen druk en „in vacuo”.

2. Prof. SCHOORL deelde mij mede, dat hij reeds voor zich zelf de practische constantheid der verhouding $\frac{T_{kp.1}}{T_{kp.2}}$ had afgeleid uit het feit,

¹⁾ I: Chem. Weekbl. 14, 665 (1917).

²⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 24, 1635 (1917).

³⁾ Die Continuität etc. 1881, 148.

dat de invloed van de verandering van den barometerstand op het kookpunt evenredig is met het kookpunt in absolute maat, dus uit $\frac{dT}{dp} = cT$.

Ook vestigde hij mijn aandacht op den regel van KRAFFT, volgens welken bij een druk van ongeveer 15 mM. 1 mM. drukverandering bij benadering 1° verandering in kookpunt geeft, zoodat men, desgewenscht, in de tabel op blz. 669 en 670 het kookp. 1 bij benadering kan omrekenen op een druk van bijv. 15 mM.

De eerste door SCHOORL aangevoerde betrekking is in den vorm $\frac{dp}{dT} T = k$ reeds gegeven door SIDNEY YOUNG ¹⁾.

3. RAMSAY en YOUNG hebben gezamenlijk ²⁾ de empirische betrekking $R' = R + c(t' - t)$ medegedeeld, waarin R voorstelt het quotient van de absolute temperaturen van twee stoffen corresponderend met zekeren dampdruk en R' dat quotient bij een anderen dampdruk, terwijl t' en t de temperaturen zijn van een der twee stoffen corresponderend met de twee dampdrukken. c kan 0 zijn of een klein positief of negatief getal.

In de schrijfwijze mijner eerste mededeeling wordt deze formule

$$\frac{T_{kp1A}}{T_{kp1B}} = \frac{T_{kp2A}}{T_{kp2B}} + c(T_{kp2} - T_{kp1}).$$

Is $c = 0$, dan wordt weer de betrekking $\frac{T_{kp1}}{T_{kp2}} = k$ verkregen.

4. Door U. DÜHRING ³⁾ was reeds eerder (1877) een andere betrekking gevonden, nl. $\frac{t' - \theta'}{t' - \theta} = q$, waarin t en t' de kooktemperaturen van twee stoffen bij zekeren druk voorstellen en θ en θ' die temperaturen bij een anderen druk, terwijl q een constante is ⁴⁾. Voert men absolute

temperaturen in, dan wordt de formule $\frac{T_{kp2B} - T_{kp1B}}{T_{kp2A} - T_{kp1A}} = C$.

Men heeft echter $(T_{kp2B} - T_{kp1B}) : (T_{kp2A} - T_{kp1A}) =$

$T_{kp2B} : T_{kp2A} = T_{kp1B} : T_{kp1A}$ of $T_{kp2B} : T_{kp1B} = T_{kp2A} : T_{kp1A}$,

waaruit weer volgt: $\frac{T_{kp1}}{T_{kp2}} = k$.

¹⁾ Zie W. RAMSAY en S. YOUNG, Phil. Mag. (5) 20, 515 (1885); W. E. AYRTON en J. PERRY, Ibid. (5) 21, 256 (1886).

²⁾ Ibid. (5) 21, 33 (1886).

³⁾ Zie E. DÜHRING, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, erste Folge; Leipzig, 1878, 77.

Zie ook: E. DÜHRING und U. DÜHRING, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, zweite Folge, 1886, 111; U. DÜHRING, Wied. Ann. 11, 163 (1880), 51, 223 (1894), 52, 556 (1894).

⁴⁾ Stelt men $q = 1$, dan heeft men de wet van DALTON (zie mijn eerste mededeeling); E. Dühring, l.c., p. 79.

5. Ten slotte nog een opmerking over deze betrekking, voor zoover zij GROSHANS aangaat.

In mijn eerste mededeeling vermeldde ik, hoe zij door CLAUSIUS (1851) uit een formule van GROSHANS (1849) was afgeleid. Verder wees ik er op, dat GROSHANS haar in zijn boek „Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_p H_q O_r$ etc.” (1895) had overgenomen.

Terwijl hij daar opmerkte, dat „die Gleichung in der That für viele Körper genügend genau ist”, maar dat „das Gesetz nicht immer so einfach ist, wie es durch die Gleichung gegeben wird” en dat „neue Untersuchungen und Beobachtungen abweichende Resultate ergeben werden”, heeft hij spoedig daarna (1897) haar algemeene beteekenis niet meer ingezien.

In een verhandeling over „Correspondirende Temperaturen bei gleichen Dampfdrucken” ¹⁾ zegt hij nl., dat de formule „kein bestimmtes allgemeines Gesetz zwischen Druck und Temperatur gesättigter Dämpfe ausdrückt, weil dieselbe nur eine Beziehung zwischen den Temperaturen der Dämpfe aller Flüssigkeiten und den Temperaturen des Wasserdampfes bei entsprechenden Drucken liefert”.

Hij heeft zich blijkbaar niet los kunnen maken van zijn afleiding der formule, waarbij hij den damp van water met dien van een andere vloeistof vergeleek. Hij geeft nl. ²⁾ als betrekking tusschen de spanning van waterdamp (in atm.) en zijn dichtheid: $p = d \frac{1 + ct.}{1 + c. 100}$ (dampdichtheid bij 100° en 1 atm. 1 stellend; c = uitzettings-coëfficiënt), waarbij hij dus de wet van BOYLE – GAY LUSSAC laat gelden. ³⁾ Voor een andere vloeistof met dezelfde dampspanning (bij een andere temperatuur T) vindt hij op dezelfde wijze $p = d \frac{1 + c T}{1 + c E}$, waarin E het kookpunt der andere vloeistof aangeeft.

De dampdichtheid (uitgedrukt in die bij het kookpunt als eenheid) rekent hij voor beide dampen gelijk ³⁾ te zijn bij denzelfden druk. Uit beide formules volgt dan $\frac{1 + ct.}{1 + c. 100} = \frac{1 + c T}{1 + c E}$. ⁴⁾

Deze gelijkstelling van de in genoemde maat uitgedrukte dichtheden is voor hem het uitgangspunt geweest voor andere berekeningen,

1) Wied. Ann. 61, 142 (1897).

2) Pogg. Ann. 78, 113 (1849).

3) Zie de opmerkingen van R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. 82, 276 (1851).

4) Zie Chem. Weekbl. 14, 667 (1917).

waarbij het aantal atomen in het molecuul een groote rol speelt. Op de daaraan gelijk zijnde of daarmee verband houdende „B-getallen” kom ik in een volgend opstel terug.

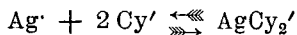
Leiden, 20 Augustus 1917.

WAT ZIJN COMPLEXE IONEN?

Onder bovenstaanden titel schreef Dr. R. N. DE HAAS in dit weekblad¹⁾ een artikel en wees hierin op de moeilijkheden, die zich voordoen, als men een goede definitie van een „complex ion” wil geven.

Ten slotte geeft hij deze definitie: „Een anorganisch complex ion is een ion, dat opgebouwd is uit één of meer moleculen met één of meer ionen.”

Volgens deze definitie zijn volgens hem de oxyzouten niet als complexen te beschouwen. Ik kan dit niet inzien. Nemen we b.v. het sulfaation, dan kunnen we dit beschouwen als opgebouwd zijnde uit het sulfide-ion en zuurstof: $S'' + 2O_2 \rightleftharpoons SO_4''$. Toch rekent DE HAAS SO_4'' e.d., terecht, niet tot complexe ionen. In de tweede plaats behoeft een complex ion niet steeds opgebouwd te zijn uit moleculen en ionen, maar kan ook direct door combinatie van twee of meer ionen ontstaan. Voegen we b.v. bij een cyanide-oplossing zilver-ionen, dan ontstaat direct het complexe $AgCy_2$; dus a. v.



In de derde plaats zij opgemerkt, dat in een complex ion niet steeds een metaal behoeft voor te komen. Zoo is volgens de definitie van DE HAAS het ion J_3' ook een complex ion, daar het te beschouwen is als te zijn opgebouwd uit $J' + J_2$.

De definitie van DE HAAS, welke overigens voor de meeste gevallen voldoet, is te beschouwen als een „synthetische” definitie, daar ze de aandacht vestigt op het ontstaan van de complexe ionen. Ik zou liever de aandacht willen vestigen op een eigenschap van de complexe ionen zelf en dan een „analytische” definitie geven. Zooals de naam reeds aangeeft, is een complex ion een samengesteld ion. Nu heeft zulk een samengesteld ion steeds de neiging zich te splitsen in één of meer enkelvoudige ionen, eventueel bovendien soms onder vorming

¹⁾ Chem. Weekbl. 14, 752 (1917).

van een ongesplitst molecuul. Al naar mate die neiging grooter is, is de complexibiliteit minder (de complexconstante is kleiner), en zal het ion dan zoowel de eigenschappen van het complex ion als van de elementaire ionen geven. Beschouwen we b.v. het ion HgJ_4 , dan is dit toch nog voor een klein gedeelte gedeelte gesplitst in $\text{Hg}^{++} + 4\text{J}'$ (of $\text{HgJ}_2 + 2\text{J}'$), zoodat het met zilvernitraat nog een neerslag geeft van zilverjodide. Nog minder complex is het ion HgCl_4 , of SnCl_6 , m. a. w. naast het complex ion zijn nog veel elementaire ionen aanwezig. Beschouwen we daarentegen het ion FeCy_6''' , dan is dit zoo weinig in de elementaire ionen gesplitst, dat het noch de reacties op ferro, noch op cyaan geeft.

Dat het toch de neiging heeft zich te splitsen, blijkt wel hieruit, dat we het evenwicht kunnen verplaatsen, door één der splitsingsproducten weg te nemen, b.v. door koken met zuur (HCy ontwijkt) of door behandeling met kwikoxyde, waarbij het practisch niet gedissocieerde kwikcyanide ontstaat.

Ik zou dus de volgende definitie willen geven:

Een complex ion heeft de neiging zich in één of meer enkelvoudige ionen te splitsen, waarbij bovendien soms niet-gedissocieerde verbindingen worden gevormd.

Volgens deze definitie is dan b.v. het ion BaOH^+ of HCO_3^- of ZnCl_4^{--} ook complex, in 't algemeen ionen, die bij trapsgewijze dissociatie worden gevormd, maar er is dan ook geen reden, om deze ionen, die zich weer in enkelvoudige kunnen splitsen, als enkelvoudige ionen te beschouwen.

Almelo, 13 Augustus 1917.

I. M. KOLTHOFF.

DE HAAGSCHE VERORDENING OP DE SAMENSTELLING VAN BROOD.

DOOR

G. A. STUTTERHEIM.

De enquête, ingesteld door het Centraal Broodkantoor, om de Haagsche Verordening van hooger hand te doen invoeren in alle gemeenten, heeft het punt van de beoordeeling van het gewicht van het brood naar de droge stof weer naar voren gebracht.

Vóór eenigen tijd is door het dagelijksch bestuur van Amsterdam

een poging gedaan aldaar een zelfde beoordeeling van het gewicht van het brood in te voeren; het is echter bij een poging gebleven, althans men hoorde er later niets meer van.

De Haagsche broodverordening luidt nu als volgt:

Art. 2. Het is verboden brood, bereid uit gebuild tarwemeel (witbrood of wittebrood) te verkoopen waarvan

- a. het gewicht van de droge stof lager of meer dan 6 % hooger is dan 150, 300 gram, enz.
- b. het gemiddelde watergehalte hooger is dan 40 % of het watergehalte van de kruim hooger is dan 45 %.

Art. 3 enz.

Ik geloof niet, dat iemand mij zal verdenken een goede regeling van den broodverkoop ook maar iets in den weg te zullen plaatsen; toch kwam bij mij na aandachtige lezing van het aangehaalde artikel de vraag op: Gaan we hierin niet te ver? Is het wel mogelijk van den bakker te vergen, dat hij steeds aan deze eischen zal voldoen?

De Codex stelt als minimum vochtabsorbeerend vermogen van meel 60 %. Dit cijfer vindt men wel overal in de literatuur, maar deugdelijke meelsoorten gaan er zoowel onder als er boven. De autoriteit op dit gebied, Dr. M. P. NEUMANN, zegt in zijn werk „Brotgetreide und Brot”¹⁾: „Die Schwankungen in der Teigausbeute der Weizenmehle sind recht gross. Ein normales Weizenmehl sollte 165 in der Teigausbeute aufweisen und 160 nicht unterschreiten. Man findet Mehle mit 150 - 155 Teigausbeute an der unteren Grenze und solche mit 170, ja 180 Teigausbeute an der oberen Grenze.” NEUMANN geeft als gemiddelde 165 aan.

Wanneer de markt na den oorlog weer vrij is en de verschillende soorten weer verkrijgbaar zijn, w.o. de Donau-melen, alle met een hoog absorbeerend vermogen, want dit gaat parallel met een goeden bakaard, dan is het vrijwel onmogelijk steeds een goed deeg te bereiden met een vochtgehalte in maximo van 45 %.

Het vochtgehalte van het deeg is toch slechts een weinig hooger dan dat van de kruim van het er uit bereide brood. Op pag. 436 van het aangehaalde werk, zegt NEUMANN: „Der Wassergehalt der frischen Krume beträgt in Mittel 41—47 %, er ist also gegenüber dem Wassergehalt im Teig wenig oder gar nicht verändert.” Inderdaad ontstaat bij het bakken dicht onder de korst een beschuttend laagje, dat verdere verdamping van het water naar de periferie belet.

¹⁾ 1914, Berlin, PAUL PAREY, pag. 329.

Voor een ander doeleinde werd onlangs voor mij brood gebakken van verschillende meelsoorten met uiteenlopende absorptiecoëfficiënten. Deze bedroegen: 60, 64 en 69, terwijl van het laatste meel nog brood gebakken werd met een te geringe watertoevoeging bij het meel. De kruim dezer brooden werd nu geanalyseerd en ik verkreeg de volgende cijfers:

Meel, absorptiecijfer:	60,	watertoevoeging:	60,	H ₂ O in de kruim	44,69 %
"	"	64,	"	64,	" 45,50 "
"	"	69,	"	69,	" 46,33 "
"	"	69,	"	60,	" 44,12 "

Het laatste brood met een vochtgehalte in de kruim van 44,12 %, ruim voldoende dus aan de Verordening, zag er niet bepaald appetijtelijk uit en zeker zoude het geen reclame zijn voor den Haagschen bakker.

Het vochtgehalte werd bepaald door uit het overlangs opengesneden brood uit de kruim telkens op verschillende punten kleine plukjes te trekken, deze werden in een goed sluitende stopflesch gedaan en vervolgens werd na eenigen tijd uit deze flesch een gemiddeld monster van telkens ongeveer 10 gram bij 102° tot gewichtsvermeerdering gedroogd.

Het eerste brood was goed van stuk en volkomen normaal.

Uit deze proeven blijkt dus, dat slechts meelsoorten met een minimaal toelaatbaren absorptiecoëfficiënt (Codex) en die van even daarboven gaanden, zouden voldoen aan de Verordening, maar dat zeker de fijnere patentmeelsoorten en in het algemeen die met een hoogen bakaard *niet* aan de Verordening zullen voldoen.

Laten we nu eens nagaan, of aan den eisch van het gemiddelde watergehalte van 40 % in maximo voldaan kan worden.

Nemen we een meel met den minimalen absorptiecoëfficiënt van 60, dan krijgen we de volgende berekening:

100 K. meel hebben	85 K. droge stof en 15 K. water
voor de deegbereiding voegen we toe	60 " "
2 K. zout bevatten	2 " " " " 0 " "
3 " gist "	1 " " " " 2 " "

totaal 165 K. deeg = 88 K. droge stof en 77 K. water

Uit deze 165 K. deeg krijgen we $165 - 16,5 = 148,5$ K. brood. In werkelijkheid echter minder, daar van het meel wel 2 % omgezet wordt door de gist (berekend op de droge stof); de uitkomst der balans is dus:

146,5 Kilo brood bevatten 60.5 Kilo water of 41.3 %.

Zelfs brood gebakken van een meel met een minimalen absorptie-coëfficiënt kan dus niet voldoen aan de Haagsche Verordening, tenzij misschien extra hard doorgebakken wordt.

Een cijfer echter zóó laag, dat het slechts met een bepaald soort meel bij een bepaalde werkwijze gehaald kan worden, is mijns inziens niet geschikt om als hoogste grenscijfer te dienen voor *alle* meelsoorten, te bewerken door *alle* bakkers, en zeker zal het niet voorzichtig zijn een dergelijke Verordening voor het geheele land in te voeren.

De oude methode van een fix cijfer met een speling van 5 % zoolwel naar boven als naar beneden is beproefd en goed bevonden; de gronden, om deze methode te verlaten, wegen niet zoo zwaar als die, welke pleiten voor het behoud er van.

Deventer, Juli 1917.

Boekaankondigingen.

Kohle und Erz im Interesse eines ehrenvollen Völkerfriedens. Verstaatlichung der jüngeren Braunkohlen oder sogen. Torfmoore, von JAC. BIOLIK. Heidelberg, 1917, Heidelberger Verlagsanstalt und Druckerei THEODOR BERKENBUSCH, 24 p.p.

BIOLIK wil door eene grootsch gedachte Staatsexploitatie der Duitsche turf- en bruinkoollagen tot eene nationale ontginning van deze bodemrijdommen geraken.

Aangezien de turfagen volgens de Duitsche wet niet tot den mineralen Staatseigendom worden gerekend, stelt schrijver eene nieuwe kolen-definitie op, zóó algemeen, dat hij daaronder behalve steen- en bruinkool ook de veenbeddingen vangen kan; waarna hij dan den Duitschen wetgever aanspoort deze „minerales” veenrijdommen volgens groote lijnen door den Staat te doen ontginnen ter opwekking van electriciteit.

De voordeelen verbonden aan deze wijze van ontginning worden dan opgesomd: werkverschaffing na den oorlog (of er na dezen oorlog gebrek aan werk zal zijn valt te betwijfelen), het verkrijgen van nieuw bouwland na afgraving van de turf (binnenlandsche kolonisatie), daartoe bruikbare hooggelegen uitgegraven kommen moeten door stuwdammen worden afgesloten en de daaruit te putten waterkracht de electriciteitsvoorziening met dezelfde machines en kabelnetten (ten deele reeds geamortiseerd) der turfcentrales overnemen.

De zware en ten deele nog onopgeloste technische problemen worden in verband met den grootschen, schematischen opzet van het ontwerp (terecht) amper aangeroerd:

Maar wij zijn er nog niet. De verrassing van de turf bij de verbranding vat de schrijver, in verband met het ijzergehalte van de veenlagen, op als eene *concentratie van het erts*; ook dit „ijzererts” wordt in een enkele pennestreek tot een goed ontginbare onuitputtelijke Duitsche welvaarts-bron verheven.

BIOLIK wil nu deze twee groote toekomstige industriën door den Staat als één grootsch project opgevat en aangevat zien en hoopt daarmede „Deutschland als Kulturvolk an der Spitze voran” te brengen en tevens door verwerkelijking van deze gedachte, ook in het buitenland, eene duurzame vrede te vestigen. Waarom en hoe, dat wordt niet toegelicht. Toch is het een aardig en in meer dan één opzicht leerzaam boekje. Het sleept ontegenzeggelijk den daarvoor vatbaren technicus voor korten tijd mee naar hoogten, waar het goed is af en toe te wijlen; van zulke hoge punten slechts kan men een wijden blik werpen in de maar al te vaak heilige toekomst.

Dit is een groote verdienste van het geschriftje, dat verder vaak met losse luchtigheid en zelfs onbezonnenheid over groote moeilijkheden en problemen van de praktijk heenhuppelt. Les défauts de ses qualités.

Wie acht de technische mogelijkheden van thans echter zóó beperkt, dat hij deze plannen voor onuitvoerbaar kan verklaren?

Wie van ruime vergezichten en een oorspronkelijken kijk op van ouds gekende zaken houdt en er niet van op hol slaat, zij het boekje zeer aanbevelen.

E. C. P.

Das Mikroskop und seine Nebenapparate, von HANNES GÜNTHER. Mit 107 Abbildungen. 1917, Geschäftsstelle d. „Mikrokosmos”, FRANCKsche Verlagshandlung, Stuttgart; 94 pag.

Dit werkje is het eerste deeltje van een „Handbuch der mikroskop. Technik”, dat door talrijke bekwame vakgeleerden zal worden samengesteld. Blijkbaar worden de deeltjes afzonderlik in de handel gebracht. Merkwaardigerwijze is noch de bedoeling van het „Handbuch”, noch die van dit boekje in een voorwoord uiteengezet. Behandeld worden: Die Entwicklung des Mikroskops, Das Mikroskop als Ganzes, Der mechanische Teil, Der optische Teil, Die Okulare, Beleuchtungsapparate, Das Messen mikroskopischer Objekte und die Messapparate, Das Zählen mikroskopischer Objekte und die Zählapparate, Das Zeichnen mikrosk. Objekte und die Zeichenapparate.

Vergelijken we de bewerking van GÜNTHER met een boekje van ongeveer dezelfde afmetingen als dat van SCHEFFER (Das Mikroskop 1914), dan steekt het daarbij en door overzichtelijkheid en duidelijkheid en door de talrijke *doelmatige* afbeeldingen gunstig af. De inhoud is zeer objektief: van alle bekende leveranciers worden instrumenten besproken: Zeiss, Leitz, Reichert, Winkel, Seibert, Voigtländer. Dat men zich daarbij tot Duitse fabrieken beperkt heeft, is jammer, maar verklaarbaar. Het histories gedeelte is wel wat stiefmoederlik bedeed. Feitelijk worden alleen de instrumenten van

LEEUVENHOEK en HOOKE vermeld. Wat daaraan vooraf ging en al de tussenfases (van MUSSCHENBROEK, BONANNI, ELLIS VON TUFF e. a.) hadden, naar mijn meening, in zo'n werkje wel met een paar woorden genoemd mogen worden. Ik vind het bepaald een gemis, dat in deze overigens zeer volledige handleiding onder de „Nebenapparate” de microscopiseerlampen niet opgenomen (vergeten) zijn.

D. H. W.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Met ingang van 1 October is Dr. J. MILIKAN, thans leeraar aan de R. H. B. S. te Meppel, benoemd tot leeraar aan de R. H. B. S. te Gouda, onder toekenning van eervol ontslag uit eerstgenoemde betrekking.

Voor het studiejaar 1917/18 is Dr. E. H. BUCHNER benoemd tot 1ste assistent van den hoogleeraar Dr. A. SMITS aan de anorganisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

De Heeren H. VIXSEBOXSE, C. A. LOBRY VAN TROOSTENBURG DE BRUYN en J. GILLES zijn voor het studiejaar 1917/18 benoemd tot assistent van den hoogleeraar Dr. A. SMITS aan de anorganisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam; tot 2e assistent aan gemeld laboratorium zijn benoemd Mejuffrouw R. REWLIN en de heer R. PH. BEEK en tot adjunct-assistente Mejuffrouw I. WETTSE aldaar.

Met ingang van 1 September is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan den Heer A. E. VAN ARKEL, als assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht; voor het tijdvak van 1 September tot en met 31 December zijn als zoodanig benoemd de Heeren CHR. DE GRAAFF en J. J. WOLTERS, laatstgenoemde thans buiten bezwaar van 's rijks schatkist in die betrekking werkzaam.

Te Parijs is gesticht de „Société d'exportation des éditions françaises” (Paris, VIe, 13, Rue de Tournon). Een circulaire, die nadere inlichtingen geeft, wordt op aanvraag toegezonden.

Te Groningen is opgericht een „Bureau voor uitvinders”. Door het departement Groningen van de Maatschappij van Nijverheid, op welks initiatief de stichting geschiedde, zijn als bestuursleden der Vereeniging aangewezen de Heeren J. E. SCHOLTEN, H. STEKETEE, Dr. A. PEKELHARING en A. H. W. HELLEMANS. Als secretaris heeft het bestuur aan zich toegevoegd Mr. H. L. WILKENS. Voor nadere bijzonderheden zie men de Augustusaflevering van het Tijdschrift der Maatschappij van Nijverheid (blz. 393—395).

Op de 140ste algemeene vergadering der Maatschappij van Nijverheid is medegedeeld, dat het denkbeeld „een Nederlandsch hoogovenbedrijf en walswerk” in het stadium van verwezenlijking is gekomen.

Vereeniging „het P. G. Fonds” (Prinsen Geerligs-Fonds), te Amsterdam. Bij gelegenheid van het vijf-entwintigjarig dienstjubileum van Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS aan het Proefstation voor de Java-Suiker-Industrie op 8 Augustus 1916 werd aan den jubilaris een bedrag van

f 3.240 aangeboden namens ruim 600 geëmployeerden en administrateurs van suikerfabrieken op Java.

Dit bedrag werd te zijner beschikking gesteld om te worden aangewend zooals hij dat het beste zou oordeelen en werd aangeboden als bewijs van erkentelijkheid voor het in den 25-jarigen diensttijd op het gebied der Java-suikerindustrie verrichte werk.

Het kwam den Heer PRINSEN GEERLIGS voor, dat hij het meest in den geest der schenkers zou handelen, wanneer hij aan de gift eene blijvende bestemming verleende, zoodat zij nog na jaren in het belang van geëmployeerden bij de suikerindustrie zou kunnen werken.

Hij wenschte het geld te besteden tot hulp en steun van diegenen, die hunne studiën voor de suikerindustrie hebben voltooid en niet in staat zijn hunne overtocht en bescheiden uitrusting ten volle te bekostigen.

Met dat doel werd door hem den stoot gegeven tot oprichting van eene vereeniging, genaamd het P. G. Fonds, waarvan men de voornaamste bepalingen der statuten hieronder kan aantreffen en waaraan hij behalve het reeds genoemde bedrag van f 3.240 nog eens een bedrag van gelijke grootte schonk als eerste bate van de nieuw opgerichte vereeniging.

Deze is gevestigd te Amsterdam en als bestuurders zijn gekozen de Heeren R. VAN LENNEP, voorzitter, Th. JACOMETTI HZN., penningmeester en Mr. P. J. PRINSEN GEERLIGS, secretaris.

Art. 1. De vereeniging draagt den naam van het P. G. Fonds (Het PRINSEN GEERLIGS-Fonds). Zij is gevestigd te Amsterdam. Haar duur is bepaald op 29 jaren, aanvangende op den dag der oprichting, zijnde 2 April 1917.

Art. 2. Het doel der vereeniging is aan technici, chemici, landbouwkundigen of anderszins bekwaamde personen, die voornemens zijn een werkkring in de suikerindustrie in Nederlandsch Oost-Indië te vervullen en die volgens de bepalingen van het huishoudelijk reglement en het oordeel van het bestuur daartoe in aanmerking komen, na voleindiging hunner studie financieele tegemoetkoming te verstrekken om naar Nederlandsch Oost-Indië te reizen. Zij brengt een fonds bijeen en houdt dit in stand om dit doel te bereiken.

Art. 3. Leden der vereeniging zijn:

a. donateurs, n.l. zij, die een bedrag ineens of een jaarlijksche bijdrage, vast te stellen bij huishoudelijk reglement, storten. b. eereleden, n.l. zij, die als zoodanig op voordracht van het bestuur door de algemeene vergadering benoemd worden met minstens $\frac{2}{3}$ der uitgebrachte stemmen. c. gewone leden, n.l. zij, die door het bestuur als zoodanig worden toegelaten en een bij huishoudelijk reglement vast te stellen jaarlijksche contributie betalen.

(De Suikerindustrie).

Zegelwet. De Minister van Financiën brengt ter kennis van belanghebbenden, dat bij de zegelwet 1917 aan formaatzegel onderworpen zijn verzoekschriften — zelfs in den vorm van brieven — waarbij wordt verzocht:

- a. eene benoeming tot eene betrekking, waaraan eene bezoldiging van meer dan f 1000.— 's jaars is verbonden;
- b. eene verhooging van bezoldiging, als de bezoldiging met de verhooging meer dan f 1000.— 's jaars bedraagt, en
- c. eene gunst.

Niet aan zegelrecht onderworpen zijn o. a. verzoekschriften, waarbij wordt gevraagd:

- a. eene inlichting;
- b. ontslag uit eene betrekking;
- c. toelating tot een examen;
- d. eene bij administratieve beschikking te verleenen vergunning tot eene handeling, waarvoor volgens wettelijke of administratieve voorschriften vergunning noodig is.

Op verzoekschriften, welke in strijd met de wet op ongezegeld papier zijn gesteld, kunnen geen beschikkingen worden genomen.

Ingekomen verhandeling.

H. J. PRINS, Onderlinge condensatie van evident-onverzadigde systemen.

Correspondentie.

Wie bezit ASHMOLE, Theatrum chemicum, 1652, of kent een binnenlandsche bibliotheek, waarin het boek aanwezig is?

Een onzer lezers wijst op de volgende mededeeling in de Pharm. Zeit.: De analytische chemici in Deutschland willen hunne tarieven verhoogen. Op eene onlangs gehouden vergadering verklaarde het bestuur van den „Verein Deutscher Chemiker” in overleg met de analytische vakafdeeling, dat het wenschelijk is, dat de prijzen der onderzoekingen thans hooger zijn dan in vreedstijd, in de eerste plaats wegens de noodzakelijke verhooging van de salarissen van het personeel, in de tweede plaats wegens stijging der prijzen van alle laboratoriumbenoodigdheden (chemicaliën, gereedschappen, verwarmingsmaterialen. enz.).

W. te G. De Heer A. KEESING noemt in het Weekbl. v. gymn. en middelb. onderwijs nog de volgende werkjes over de relativiteitstheorie:

1o. A. W. CONWAY, Relativity; Edinburgh Mathematical Tracts no. 3 (London, 1915, BELL and Sons, Prijs 2 sh.; 43 pagina's). Dit boekje behandelt wiskundig de „speciale” relativiteitstheorie.

2o. M. SCHLICK, Raum und Zeit in der gegenwärtigen Physik (JULIUS SPRINGER, Berlin, 1917). Behandelt populair in hoofdzaak de „algemeene” relativiteitstheorie. Het boekje is vlot geschreven, kost 2 M. 40 en bevat 63 pagina's.

3o. ERWIN FREUNDLICH, Die Grundlagen der Einstein'schen Gravitations-theorie. (JULIUS SPRINGER, Berlin, 1916, prijs 2 M. 40, 64 pagina's). Het hoogst interessante boekje bevat de „algemeene” relativiteitstheorie, voor physici uiteengezet zonder berekeningen. Volkomen terecht zegt EINSTEIN in het voorbericht: „Möge FREUNDLICH's Schriftchen vielen Freude machen”.

4o. A. EINSTEIN, Ueber die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie (gemeinverständlich), 1917, VIEWEG, Braunschweig, Prijs 2 M. 80, 70 pagina's. Het woord: „gemeinverständlich” is cum grano salis op te vatten. De eerste 40 bladzijden geven een duidelijk, *niet*-wiskundig overzicht der „speciale” theorie, de laatste 30 van de „algemeene” theorie. Dit laatste gedeelte staat bij het sub 3o genoemde werkje ten achter.

5o. A. EINSTEIN, Die Grundlagen der allgemeinen Relativitätstheorie, Leipzig, JOH. AMBR. BARTH, 1916. Wiskundige behandeling, met bijbehorende invariantentheorie.

Ter bespreking zijn ontvangen:

A. C. HOUSTON, Rivers as Sources of Water Supply; Londen, 1917, 96 p.p.

E. RIZZINI, L'industria dei colori e delle vernici; Milano, 1916, 564 p.p.

Arzneipflanzen-Merkblätter des Kaiserlichen Gesundheitsamts; Berlin, 1917, 68 p.p.

H. J. SPITZEN JR. en D. H. WESTER, Uitgewerkte recepten ten gebruike bij Opwijrda's Recepteerkunst.

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