

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 37 Burgemeester Wasstraat, Telefoon 1449

Redactie-Commissie: Dr. H. J. Prins, scheik. ing., Dr. A. van Rossem, scheik. ing., J. Rutten, scheik. ing., Dr. G. L. Voerman

D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Prof. Dr. P. E. Verkade, scheik. ing., Calorimetrische onderzoeken. — Dr. I. M. Kolthoff, ap., Het gebruik van diphenylcarbazine als kwalitatief reagens op metalen. — Boekaankondigingen. — Sectie voor brandstofchemie. — Sectie voor leeraren. — Chemische Kringen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — **Correspondentie**, enz. — Vraag en aanbod. — Mededeeling van den Penningmeester. — Rectificatie.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als buitengewone leden:

F. Deurvorst, techn. stud., Delft, Nieuwe Plantage 61.
L. W. Kuilman, chem. stud., Amsterdam, Retiefstraat 21 I.
R. Levison, techn. stud., Rotterdam, Hooi drift 110.

Aangenomen als lid:

Albert Parsons Sachs, chemical engineer, New-York City, 72 E 86th Street.

Candidaat-leden:

M. Dekker, chem. docts., Amsterdam, Topaasstraat 2huis;
voorgedragen door Dr. J. F. van Oss, Amsterdam, en Dr. W. P. Jorissen, Leiden.

Adresveranderingen:

B. C. Roeters van Lennep, scheik. ing., Delft, Oostsingel 126.
J. Rozeboom, mil. ap., Breda, Garnizoensapotheek Militair Hospitaal (voorloopig adres).
Dr. J. Vermeulen, Weltevreden, Regentesselaan 4.
Mej. Dr. N. J. M. Vorstman, Enschedé, Emmastraat 127.

Ir. B. WIGERSMA, *secretaris*, Haarlem,
Eindhovenstraat 33, telef. 3338.

De Wetenschappelijke Commissie der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie¹⁾ verzoekt studenten aan de Nederlandsche Universiteiten en Hoogescholen (met inbegrip van pas afgestudeerden), die gedurende eenige maanden hunne studie zouden wenschen voort te zetten in de Vereenigde Staten, zich, met opgave van hun tot dusver afgelegde studiën en met eenige omschrijving van hun studieplan in Amerika, onder overlegging van aanbevelingen, vóór 1 Februari 1924 schriftelijk aan te melden bij den secretaris der Commissie prof. dr. H. A. Brouwer. Aan een beperkt aantal studenten wordt door de Fundatie financiële steun verleend, welke in hoodzaak uit vergoeding der reiskosten zal bestaan. Ook voor studenten, die geen subsidie begeeren, bestaat gelegenheid om van de aanbevelingen en de sanctie der Ned. Amerikaansche Fundatie gebruik te maken. In verband hiermede wordt verzocht, om tevens op te geven of een uitzending al dan niet van het verlenen eener subsidie afhankelijk wordt gesteld.

Namens de Wetenschappelijke Commissie,
w.g. H. A. BROUWER,
Secretaris.

¹⁾ Zie Chem. Weekblad, blz. 499 (1922).

536.646

CALORIMETRISCHE ONDERZOEKINGEN

door

P. E. VERKADE.

V. *De geschiedenis der thermochemische standaardstoffen*¹⁾.

De thermochemie der organische verbindingen is tot op heden wel zeer eenzijdig beoefend. Sluiten wij het thermochemische onderzoek van processen als b.v. smelten, verdampen, oplossen, verdunnen e. d. uit, dan heeft — met betrekkelijk weinige en geheel op zichzelf staande uitzonderingen, welke echter als voorbeelden van fraai experimenteel calorimetrisch onderzoek vaak zeker niet zonder betekenis zijn²⁾ — het geheele beschikbare getallenmateriaal betrekking op één enkele reactie: *de kwantitatieve verbranding der organische verbindingen met zuurstof tot koolzuur, vloeibaar water en eventueel, al naar de samenstelling der onderzochte verbinding, stikstof, fluorwaterstofzuur, zoutzuur, broom, jodium, zwaveltrioxyde, enz.; d. w. z. dit materiaal omvat voornamelijk verbrandingswarmten*. Elke theoretische thermochemische beschouwing is derhalve thans wel gedwongen van deze verbrandingswarmten als experimenteelen grondslag gebruik te maken. Hoe ook de ontwikkeling der calorimetrie in de volgende jaren moege zijn en de technische hulpmiddelen zijn thans ongetwijfeld beschikbaar om haar andere banen te doen volgen, als vaststaand kan wel worden aangenomen, dat de verbrandingsreactie steeds één der processen zal blijven, welke zich het beste voor een nauwkeurig kwantitatief onderzoek leenen, zoodat ook in de toekomst de verbrandingswarmten zeker een belangrijke rol als basis voor theoretische bespiegelingen zullen blijven spelen. De ongetwijfeld in vele gevallen tegen het toepassen van verbrandingswarmten voor dergelijke doeleinden bestaande bezwaren (ik denk b.v. aan het berekenen van *kleine* reactiewarmten uit verbrandingswarmten door toepassing van de wet van Hess) doet hieraan niets af.

Juist in de laatst verlopen jaren is de

¹⁾ Naar aanleiding eener ter herdenking van den 10den Dies Natalis der Ned. Handels-Hoogeschool te Rotterdam op 8 Nov. 1923 gehouden rede.

²⁾ Zie b.v. Swientoslawski, Ber. 43, 1479, 1488, 1767 (1910) (onderzoek van azo- en diazo-verbindingen) — Roth, Z. Elektrochem. 16, 659 (1910) (isomerisatie-warmten, bepaald door het inbouwen van een kleinen electrischen oven in een calorimeter en ook door te werken bij $\pm 100^\circ$) — Robertson en Garner, Proc. Roy. Soc., (London) A 103, 539 (1923) (calorimetrie der explosiefstoffen) enz.

beteekenis van dit getallenmateriaal weer eens te meer aan den dag getreden door de in 1920 door Fajans³⁾ aangevangen en door tal van anderen (von Steiger, Wibaut, Swientoslawski, von Weinberg e. a.) opgenomen theoretisch-thermochemische onderzoeken, waarop ik thans niet nader kan ingaan. Maar anderzijds zien wij hier, hoe na eenigen tijd Fajans dit gebied weer gaat verlaten, aangezien *wegens gebrek aan voldoende nauwkeurig cijfermateriaal* een verdere vruchtbare bewerking thans nog niet wel mogelijk blijkt.⁴⁾ Het nut van elke poging om de techniek van de bepaling der verbrandingswarmte van organische verbindingen op hooger peil te brengen is naar mijne meening door dit enkele feit wel voldoende toegelicht.

Gelijk bekend is, vindt tegenwoordig in verreweg de meeste gevallen de bepaling eener verbrandingswarmte plaats door verbranding van een afgewogen hoeveelheid der te onderzoeken stof in een calorimetrisch systeem van bekende warmte-capaciteit en meting van de tengevolge dezer verbranding optredende temperatuur-verhooging, waarbij dan met eventuele warmte-verliezen door straling, geleiding en convectie zoo zorgvuldig mogelijk rekening wordt gehouden. Dat door onafhankelijk van elkaar werkende onderzoekers voor éézelfde stof dikwijls zeer sterk uiteenlopende verbrandingswarmten worden gevonden (als voorbeeld diene, dat Berthelot en Recoura⁵⁾ voor de verbrandingswarmte van 1 gram (lucht) salicylzuur 5326 cal._{15°} vonden, Stohmann en Langbein⁶⁾ 5269 cal._{15°}, terwijl volgens onze eigene nog niet gepubliceerde onderzoeken de werkelijke waarde slechts 5242 cal._{15°} bedraagt) vindt derhalve zijnorzaak, behalve in mogelijke onzuiverheid der onderzochte preparaten, in fouten door één of meerdere dezer onderzoekers gemaakt, hetzij bij de bepaling der warmte-capaciteit van het calorimetrisch systeem, hetzij bij de bepaling der temperatuurstijging, mogelijk ook bij beide. Het is wel uitermate verleidelijk deze beide groote foutenbronnen aan een systematische beschouwing te onderwerpen; ik zal mij thans echter beperken tot slechts één enkel punt, de bepaling der warmte-capaciteit, betreffende, hetwelk zich trouwens het meest bij onze eigene onderzoeken aansluit.

Ter bepaling van de warmte-capaciteit van een voor de meting van verbrandingswarmten dienend calorimetrisch systeem beschikken wij over een aantal zeer uiteenlopende methoden; bij voorkeur wordt intusschen gebruik gemaakt van de in 1893 door Stohmann, Kleber, Langbein en Offenbauer⁷⁾ ingevoerde zgn. *thermische ijking*, hierop neerkomende, dat nu gemeten wordt de temperatuurstijging van het systeem, veroorzaakt door verbranding van een afgewogen hoeveelheid van de een of andere *standaardstof*, d. i. een tot dit doel geschikte organische verbinding van practisch volkomen zuiverheid en van nauwkeurig bekende verbrandingswarmte. Terloops zij hier opgemerkt, dat indien deze ijkingsmethode wordt toegepast, een der meest essentiele fasen der ijking wederom de meting eener temperatuurstijging is; gemakkelijk kan worden betoogd, dat hierdoor de be-

teekenis van de meting der temperatuurstijging voor de op de ijking aansluitende verbrandingswarmte-bepalingen niet wordt vergroot, gelijk men bij oppervlakkige beschouwing zou kunnen meenen, doch integendeel juist verkleind, in zoverre als de uitvoeringswijzen van ijking en daarop aangesloten metingen zeer nauw overeenstemmen en derhalve meerdere *systematische* fouten geheel of althans grootendeels automatisch kunnen worden geëlimineerd. Juist hierin is mede een groot voordeel dezer eenvoudige ijkingsmethode gelegen.

De beteekenis van deze thermische ijking is vanzelfsprekend afhankelijk van het bezit van goede standaardstoffen. Het is wellicht nuttig, nu het vraagstuk der thermochemische standaardstoffen weer sterk de belangstelling der chemici heeft gaande gemaakt en een stuk nader tot zijn oplossing is gebracht, den ontwikkelingsgang van deze kwestie eens iets nader te bezien.

De geschiedenis der thermochemische standaardstoffen is ietwat beschamend, doch uiterst leerrijk. In aanmerking genomen het onbetwistbaar belang dezer stoffen voor het wetenschappelijk onderzoek zou men redelijkerwijze mogen verwachten, dat een stof niet tot dergelijke standaardstof wordt gekozen dan na een uiterst zorgvuldig onderzoek betreffende haar geschiktheid tot dit doel, terwijl tevens haar verbrandingswarmte met zekerheid bekend moet zijn. Maar de werkelijk gevolgde weg was een andere: langs kronkelpaden hebben chemici van naam getracht verschillende standaardstoffen in de calorimetrie binnen te smokkelen. En met onmiskenbaar succes! Zoo voerden Stohmann, Kleber, Langbein en Offenbauer⁸⁾ in 1893 *benzoëzuur*, *rietsuiker*, *kamfer* en *hippuurzuur* als standaardstoffen in, louter op grond van het simpele feit, dat de door hen met behulp van een langs anderen weg absoluut geijkt calorimetrisch systeem voor deze stoffen gevonden verbrandingswarmten met die, verkregen door Berthelot en zijn leerlingen, overeenstemden; dit argument verliest intusschen alle kracht, indien men b.v. weet, dat weliswaar de door Stohmann, Kleber en Langbein⁹⁾ voor benzoëzuur gevonden verbrandingswarmte van 6322 cal._{15°} per gram (lucht) volmaakt identiek is met de door Berthelot en Luginin¹⁰⁾ gevondene, doch daartegenover niet minder dan bijna 4‰ afwijkt van de waarde 6345 cal. per gram (lucht) verkregen door Berthelot en Recoura¹¹⁾ en door deze laatste onderzoekers in denzelfden band van de *Annales de chimie et de physique* slechts 14 bladzijden terug gepubliceerd, terwijl een reden om aan één dezer beide waarden de voorkeur te geven volstrekt niet aanwezig is.

Berthelot, de zoo geniale onderzoeker, nam de zaken niet zoo nauw; van de spreuk, welke één der bekende Duitse thermochemici schertsend zijn doctorandi voorhoudt: „Verbrenne, wie du, wenn du stirbst, wünschen wirst verbrannt zu werden”, had hij eene andere opvatting dan deze; en diegene, welke bij de bepaling van verbrandingswarmten — om van ander thermochemisch werk maar te zwijgen — resultaten verkrijgt, welke zich bij gegevens van Berthelot c.s. aansluiten, kan er bijna zeker van zijn, fouten te hebben gemaakt, welke zijn

³⁾ Ber. 53, 643 (1920) e. a.

⁴⁾ volgens particuliere mededeeling.

⁵⁾ Ann. chim. phys. (6) 13, 320 (1888).

⁶⁾ Ber. Verhandl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig 46, 227 (1894); J. prakt. Chem. (2) 50, 388 (1894).

⁷⁾ Ber. Verhandl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig 45, 605 (1893); J. prakt. Chem. (2) 49, 99 (1894).

⁸⁾ loc. cit.

⁹⁾ J. prakt. Chem. (2) 40, 128 (1889).

¹⁰⁾ Ann. chim. phys. (6) 13, 331 (1888).

¹¹⁾ ibid. (6) 13, 317 (1888).

resultaten te hoog deden uitvallen. Inderdaad is later dan ook gebleken, dat de door Stohmann en zijn leerlingen gevonden verbrandingswarmte van rietsuiker zeker en die voor kamfer vermoedelijk aanmerkelijk te hoog is.¹²⁾ Voor benzoëzuur is dit toevalligerwijze niet het geval; hieruit volgt dan omgekeerd, dat de door Berthelot en Luginin gevonden verbrandingswarmte van benzoëzuur in vergelijking met de door Berthelot c.s. voor de beide andere stoffen gevonden verbrandingswarmten te laag is. Tenslotte zij er hier nog de aandacht op gevestigd, dat betreffende de verbranding van kamfer¹³⁾ door Stohmann en Kleber uitsluitend het eindresultaat en nooit bijzonderheden aangaande de gebruikte preparaten en de metingen zijn gepubliceerd; de nauwkeurigheid dezer metingen ontsnapt dus aan elke beoordeeling!

Niet beter maakte het de firma Merck-Darmstadt, welke reeds vele jaren geleden in het bijzonder ten behoeve van het technisch-calorimetrisch onderzoek — naar men zegt in overleg met Stohmann — een serie „Präparate von bestimmter Verbrennungswärme“ in den handel bracht, omvattend naast drie der reeds bovengenoemde stoffen (benzoëzuur, rietsuiker en kamfer) nog naftaline, benzoïne, salicylzuur en phtaalzuuranhydried. Van geen dezer stoffen was tot voor korten tijd de verbrandingswarmte met volkomen zekerheid bekend; de op de verpakking dezer preparaten aangegeven verbrandingswarmte — welke in den loop der jaren nog wel eens wijziging onderging — was derhalve steeds vrij willekeurig en, naar wij thans weten, juist in enkele belangrijke gevallen aanzienlijk te hoog. Het verschil tusschen de thans nog door Merck aangegeven en de werkelijke verbrandingswarmte bedraagt b.v. bij naftaline 2.2‰, bij rietsuiker 1.8‰ en bij salicylzuur zelfs 5.3‰, terwijl daarentegen bij benzoëzuur en phtaalzuuranhydried¹⁴⁾ practisch geen verschil aanwezig is.

Bij ijkings-eener verbrandingscalorimeter met behulp van benzoëzuur en salicylzuur en berekening der resultaten door toepassing der door Merck aangegeven verbrandingswarmten — hetgeen een in technische laboratoria, waar men de calorische waarde van brandstoffen heeft te bepalen, soms gevolgde weg is — verkrijgen wij dus voor de warmte-capaciteit van het systeem twee series waarnemingen, *welker gemiddelden niet minder dan rond 5‰ uiteenloopen*; een dergelijke onzekerheid in de warmte-capaciteit is zelfs bij een technische ijkings allermindst toelaatbaar. Voegt men hierbij, dat ook voor de aan de oorspronkelijke reeks van Stohmann c.s. toegevoegde preparaten — althans voor zoover bekend is — weer geen onderzoek naar hun eventuele bruikbaarheid als standaardstof werd ingesteld, enkele zelfs zeer voor de hand liggende bezwaren meebrengen (kamfer bezit een veel te groote dampspanning; phtaalzuuranhydried hydra-

teert geleidelijk aan vochtige lucht), dan voelt men, dat deze goed bedoelde, maar slecht gefundeerde trouvaille niet onverdeeld gunstig voor de ontwikkeling der thermochemie heeft kunnen zijn. Te minder nog was dit het geval, waar de zuiverheid der „standaard“-preparaten soms wel eens iets te wenschen overliet. Dit gold intusschen evenzeer voor dergelijke preparaten door andere firma's (Kahlbaum), echter zonder vermelding eener bepaalde verbrandingswarmte, in den handel gebracht.

Het is vanzelfsprekend de *technische* calorimetrie geweest, welke het meest onder dezen toestand van onzekerheid te lijden heeft gehad. Door verschillende fabrikanten van calorimetrische apparaten worden bij iedere nieuwe bom één of meer fleschjes met „standaardstoffen“ ter ijkings van de apparatuur gevoegd. Wel zijn dit steeds preparaten, welke hierboven reeds zijn genoemd; de opgegeven verbrandingswarmten zijn echter vaak niet die, welke Merck thans op de verpakking zijner preparaten vermeldt, doch allerlei andere, opgedoken uit de donkerste hoekjes van den thermochemischen rommelzolder. In het bijzonder voor het naftaline kan men nog allerlei oude, veel te hooge waarden in gebruik vinden; zoo vermeldt de firma Poulenc in haar catalogus van Aug. 1922 betreffende de Mahler-bom nog steeds voor de verbrandingswarmte van naftaline de door Mahler gevonden en niet minder dan 8‰ te hooge waarde 9688 cal. per gram (lucht). Ja, zelfs heb ik nog kort geleden een fleschje met „standaard“-salicylzuur gezien, waarop een verbrandingswarmte in machineschrift stond aangegeven, welke op onjuiste wijze uit de literatuur was overgenomen (5320 inplaats van 5326 cal., de waarde van Berthelot en Recoura) en 15‰ hooger was dan de werkelijke waarde.¹⁵⁾ De technische chemicus intusschen kan dit getallenmateriaal niet beoordeelen, doet dit althans niet; hij is gewoonlijk niet op de hoogte van den stand van het wetenschappelijk onderzoek te dezer zake, aanvaardt zonder kritiek de gegevens, welke hem door zijn leveranciers worden verstrekt en komt derhalve bij zijn ijkings eventueel tot onjuiste resultaten.

Aan Emil Fischer en Wrede komt de eer toe het eerst het onhoudbare van dezen toestand, in het bijzonder voor het wetenschappelijk onderzoek ingezien te hebben. Toen deze geleerden in 1904, mede in verband met hun werk over aminozuren en polypeptiden, tot thermochemische onderzoekingen overgingen en zich daartoe de hulp van Jaeger en Von Steinwehr, de physici van de Physikalisch-Technische Reichsanstalt hadden verzekerd, besloten zij in de eerste plaats in hun door laatstgenoemden langs electrischen weg geijkt calorimetrisch systeem¹⁶⁾, waarvan dus de warmte-capaciteit in joules bekend was, *rietsuiker, benzoëzuur en naftaline* te verbranden, opdat de zoo verkregen absolute verbrandingswarmten dezer stoffen door latere onderzoekers als standaardwaarden benut zouden kunnen worden. Waarom juist deze drie stoffen werden gekozen, wordt niet medegedeeld en is in het geheel niet duidelijk; vermoedelijk, omdat de verbrandingswarmten dezer preparaten — welke volgens de nieuwste metingen resp. 3945, 6324 en 9613 cal. 15° per gram (lucht) bedragen — zoo fraai

¹²⁾ Stohmann en Langbein J. prakt. Chem. (2) 45, 305 (1892) vonden voor rietsuiker 3955 cal._{15°} per gram (lucht), terwijl de werkelijke waarde 3945 cal._{15°} bedraagt. — Voor kamfer vonden Stohmann en Kleber (Z. physik. Chem. 10, 412 (1892)) 9292 cal._{15°}, Roth en Oestling (Ber. 46, 313 (1913)) echter slechts 9273 cal._{15°} per gram (lucht). — Betrouwbare bepalingen der verbrandingswarmte van hippuurzuur zijn nog niet weer verricht.

¹³⁾ loc. cit.

¹⁴⁾ Volgens nog niet gepubliceerde onderzoekingen van Verkade en Hartman bedraagt de verbrandingswarmte dezer stof 5300 cal._{15°} per gram (lucht), volkomen in overeenstemming met resultaten van Stohmann en Kleber, J. prakt. Chem. (2) 40, 139 (1889); vgl. ook Stohmann, Kleber en Langbein, ibid. (2) 39, 537 (1889).

¹⁵⁾ Verkade, Chem. Weekblad 19, 389 (1922).

¹⁶⁾ Verhandl. d. deutsch. physik. Gesellsch. 5, 50 (1903)

¹⁶⁾ Fischer en Wrede, Sitzb. kgl. preuss. Akad. Wiss. 1904, pag. 687.

uiteenloopen. Deze eerste serie metingen¹⁷⁾ heeft echter uitsluitend historische waarde, in zooverre als zij op de eerste elektrische ijking gebaseerd is; de bereikte nauwkeurigheid is ten eenenmale onvoldoende. Nadat Jaeger en Von Steinwehr het systeem in 1906 opnieuw en veel zorgvuldiger electrisch geijkt hadden¹⁸⁾, zijn de bepalingen van de verbrandingswarmten van benzoëzuur en rietsuiker in 1908 herhaald. Deze definitieve resultaten van Fischer en Wrede¹⁹⁾, tezamen met enkele in 1911 door Wrede²⁰⁾ alleen gepubliceerde metingen, welke echter grootendeels uit vorige jaren dateeren, betrekking hebben op alle drie de bovengenoemde stoffen en zich wat benzoëzuur en rietsuiker betreft zeer goed bij die van Fischer en Wrede (1908) aansluiten, vormen omgekeerd op calorieën met behulp der in 1910 internationaal vastgestelde waarde voor het mechanisch warmte-aequivalent (n.l. $1 \text{ cal.}_{15^\circ} = 4.189 \text{ joules}$) de zgn. „duitsche thermochemische basis”. Deze omvat dan de onderstaande verbrandingswarmten:

	verbrandingswarmte per gram (vac.)	
	in joules	in cal. _{15°}
	Fischer en Wrede.	Wrede.
rietsuiker . . .	16545	16548
benzoëzuur . . .	26475	26466
naftaline . . .	—	40314
		3950
		6319
		3624

Het in 1914 gepubliceerde, uiterst zorgvuldige onderzoek van Dickinson²¹⁾, verricht aan het Bureau of Standards te Washington, streefde volkomen hetzelfde doel na. De in onderzoek genomen stoffen waren weer de reeds door Fischer en Wrede onderzochte „because of the fact that they have been widely used and are well adapted for use as standard substances for the calibration of bomb calorimeters”; een zelfstandig onderzoek naar de bruikbaarheid van deze drie stoffen als standaardstof ontbreekt ook hier weer zoo goed als geheel. Nog steeds loopt de calorimetrie, wat de keuze der standaardstoffen betreft, aan Stohmann's leiband; de autoriteit van Fischer heeft evenwel vermocht, dat een drietal der zeven oorspronkelijk door Merck gepousseerde stoffen meer op den voorgrond is geschoven. Dickinson dan vond de volgende verbrandingswarmten (door mij op cal. _{15°} en op vacuüm omgekeerd):

rietsuiker . . .	3944 cal. _{15°} per gram (vac.)
benzoëzuur . . .	6319
naftaline . . .	9605

welke tezamen de „Amerikaansche thermochemische basis” vormen.

Reeds direct valt het op, dat wat de verbrandingswarmte van rietsuiker en naftaline betreft, tusschen de Duitse en de Amerikaansche basis een aanzienlijk onderscheid bestaat. In werkelijkheid bestaan er belangrijke afwijkingen tusschen de verbrandingswarmten van alle drie de stoffen, wat direct duidelijk wordt indien men bedenkt, dat voor omrekening der in joules gevonden Duitse waarden op cal. _{15°} een ongetwijfeld te hooge waarde voor het mechanisch warmte-aequivalent (n.l. 4.189 in plaats van de volgens moderne onderzoekingen meest waarschijnlijke waarde

4.184²²⁾) is ingevoerd, waardoor de boven in cal. _{15°} gegeven waarden ruim 1‰ te laag zijn. Na juiste omrekening der resultaten van Fischer en Wrede op cal. _{15°} komen wij tot de volgende vergelijking:

verbrandingswarmte in cal. _{15°} per gram (vac.)

	Duitse basis.	Amerikaansche basis.	verhouding.
rietsuiker . . .	3955	3944	1.0028 : 1
benzoëzuur . . .	6326	6319	1.0011 : 1
naftaline . . .	9635	9605	1.0031 : 1

Het heeft geen zin hier nadere mededeelingen te doen betreffende de „Poolsche thermochemische basis” door Swientoslawski²³⁾ gegrondvest, welke echter slechts een ephemer bestaan heeft gevoerd en nooit praktische toepassing heeft gevonden, benevens over Henning's „2e Duitse basis”, welke op zeer subjectieve berekeningen berust en bedoeld was om de „Duitse basis” van Fischer en Wrede te vervangen²⁴⁾.

verbrandingswarmte in cal. _{15°} per gram (vac.)

	Poolsche basis.	2e Duitse basis.
rietsuiker . . .	—	3949
benzoëzuur . . .	6306	6320
naftaline . . .	9604	9617

In het voorafgaande heb ik getracht in hoofdtrekken te schetsen, hoe ten dienste der thermische ijking van verbrandingscalorimeters geleidelijk meerdere concurrerende bases waren geschapen, waarvan er twee (n.l. de duitse en de Amerikaansche basis en wel door Fischer en Wrede, Roth en medewerkers, benevens vermoedelijk door Moureu-André eenerzijds, respectievelijk door Richards en medewerkers anderzijds) inderdaad toegepast werden. Men hebbe van dezen concurrentiestrijd echter geen al te hoogen dunk. De benzoëzuur-waarde is n.l. bij beide bases wel toevalligerwijze dezelfde en indien deze stof als ijkstof werd gekozen, zou toch nog aansluiting tusschen de op deze beide bases berustende metingen kunnen bestaan. Toch is het een onmiskenbare verdienste van Matignon geweest tijdens de te Rome in 1920 gehouden 1e conferentie der „Union internationale de la chimie pure et appliquée” er op gewezen te hebben, dat de tijd voor een internationale regeling dezer verwarde materie gekomen was en dat hiertoe de instelling eener speciale commissie („Commission pour l'établissement d'un étalon thermochimique”) noodzakelijk moest worden geacht. Deze metterdaad gecreëerde internationale commissie heeft tijdens de in 1921 te Brussel gehouden 2e conferentie vergaderd met het — gelijk ook wel niet anders kon — vrij negatieve resultaat, dat een definitieve keus eener standaardstof wegens gebrek aan voldoende gegevens nog niet mogelijk bleek en slechts de wenschelijkheid van nieuwe onderzoekingen, in het bijzonder wat het benzoëzuur betreft, werd uitgesproken.

Zoo schreef ook Richards²⁵⁾ in 1920: „The establishment of a thoroughly trustworthy and generally

²²⁾ Vgl. Landolt—Börnstein—Roth, Physikalisch-chemische Tabellen. 5e druk (1923), tabel 137.

²³⁾ J. Am. Chem. Soc. 39, 2595 (1917); Roczniki Chem. 1, 79 (1921). — vgl. de kritiek op de tot deze basis behorende en veel te lage benzoëzuur-waarde bij Verkade, Rec. trav. chim. 42, 105 (1923).

²⁴⁾ Z. physik. Chem. 97, 467 (1921).

²⁵⁾ Richards en Davis, J. Am. Chem. Soc. 42, 1613 (1920).

¹⁷⁾ Ann. Physik (4) 21, 23 (1906).

¹⁸⁾ Sitzb. preuss. Akad. Wiss. 1908, pag. 129; Z. physik. Chem. 69, 218 (1909).

¹⁹⁾ ibid. 75, 91 (1911).

²¹⁾ Bull. Bur. Standards 11, 189 (1914) (Sci. Paper No. 230).

recognized standard of reference is one of the desiderata of this kind of work".

Toen ik in April 1921 tezamen met mijn medewerkers Coops en Hartman en daartoe in staat gesteld door het Hoogewerff-fonds en het Van 't Hoff-fonds onze thermochemische onderzoeken aanving²⁶⁾, achtte ik het onze eerste taak te trachten licht in het nog duistere probleem der standaardstoffen te ontsien. Het spreekt vanzelf, dat zeker hetzij de Duitse, hetzij de Amerikaansche basis onjuist moest zijn, doch dat dit ook zoowel voor de eene, als voor de andere het geval kon zijn. Uit te maken was dit, althans in hoofdzaak, door een zoo zorgvuldig mogelijke vergelijking van de verbrandingswarmten der drie onderhavige stoffen, d. w. z. door bepaling van de volgende verbrandingswarmte-verhoudingen:

$$V_1 = \frac{\text{naftaline}}{\text{benzoëzuur}} \quad V_2 = \frac{\text{benzoëzuur}}{\text{rietsuiker}}.$$

De door ons uit een uitgebreid cijfer-materiaal berekende verhoudingen kwamen resp. tot op 1 : 7500 en 1 : 16000 met die afgeleid uit Dickinson's resultaten overeen (vgl. onderstaande tabel). Toen uit goedeels onder onzen aandrang en gedeeltelijk met door ons geleverde preparaten verrichte, eenigen tijd later gepubliceerde onderzoeken van Swientoslawski en Madelle Starczewska²⁷⁾ praktisch geheel dezelfde verhoudingen dezer verbrandingswarmten afgeleid werden, konden twee uiterst belangrijke conclusies met zekerheid worden getrokken: *eensdeels was thans uitgemaakt, dat de Duitse basis onjuist en derhalve ten eenenmale onbruikbaar is*; niet alleen bij de elektrische ijking door Jaeger en Von Steinwehr, doch ook bij de eigenlijke verbrandingswarmte-bepalingen door Fischer en Wrede zijn hier — onbegrijpelijke en niet meer naspeurbare — fouten gemaakt. Hoe indertijd door Roth²⁸⁾ bij de ijking van zijn calorimetrisch systeem door verbranding van rietsuiker, benzoëzuur en naftaline en berekening der resultaten met behulp van de „Duitse basis” onderling kloppende waarden voor de warmte-capaciteit kunnen zijn verkregen, zal ook wel steeds een onopgelost raadsel blijven. *Anderdeels stond nu vast, dat de Amerikaansche basis, tenminste wat betreft de onderlinge verhouding van de verbrandingswarmten der drie stoffen in kwestie, betrouwbaar is*. Onlangs gepubliceerde, doch ongeveer gelijktijdig met de onze verrichte metingen van Schläpfer en Fioroni²⁹⁾ hebben deze resultaten ten overvloede nog eens bevestigd.

De volgende tabel geeft een overzicht der voor V_1 , resp. V_2 gevonden waarden; de cijfers zijn afgeleid uit de verbrandingswarmte per gram stof, in lucht gewogen.

	V_1	V_2
Dickinson	1.5202	1.6026
Verkade, Coops en Hartman	1.5204	—
Verkade en Coops	1.5204	1.6025
Swientoslawski en Starczewska	1.5202	1.6026
Schläpfer en Fioroni	1.5203	1.6032

Tegelijkertijd hebben wij een systematisch onderzoek naar de bruikbaarheid van rietsuiker, benzoëzuur en naftaline als thermochemische standaardstof

ingesteld met het resultaat, dat *benzoëzuur* volkomen aan alle eischen, welke redelijkerwijze kunnen worden gesteld, bleek te voldoen, terwijl naftaline een paar kleinere en rietsuiker een tweetal ernstiger bezwaren bleek mede te brengen, welke echter in beide gevallen belangrijk genoeg waren om de keuze dezer stoffen als standaardstoffen te ontraden. *Van deze drie stoffen blijft derhalve alleen benzoëzuur als bruikbare standaardstof over*. Was een dergelijk afdoend onderzoek eerder ingesteld — en hier gebiedt de eerlijkheid te erkennen, dat o. m. Roth³⁰⁾ reeds in 1914 belangwekkende gegevens met betrekking tot deze kwestie heeft verstrekt — de lijdensweg der thermochemische standaardstoffen ware mogelijk heel wat korter geweest.

Op grond der hierboven besproken onderzoeken werd nu op de 3e conferentie der Union internationale, in 1922 te Lyon gehouden, besloten *het benzoëzuur als uitsluitende thermochemische standaardstof te aanvaarden*. Tegelijkertijd werd voorgeschreven, dat zoowel voor wetenschappelijke als voor technische doeleinden het speciaal tot dit doel door het Bureau of Standards te Washington in den handel gebrachte zuur (hetwelk deze instelling zelf door zorgvuldige zuivering van het beste synthetische zuur, dat in den handel verkrijgbaar is, bereidt en waarvan zij voortdurend de verbrandingswarmte controleert) moest worden gebezigd, terwijl — en dit geschiedde op ons voorstel — als verbrandingswarmte van het zuur de door Dickinson in 1914 gevonden waarde van 6319 cal._{15°} per gram (vac.), d. i. 6324 cal._{15°} per gram (lucht) werd aangenomen.³¹⁾

Het zij direct toegegeven, dat dit advies van Lyon zoo ver ging als toentertijd redelijkerwijze mogelijk was; zijn beteeckenis moge afgeleid worden uit de belangstelling, welke ook door technische kringen — zoodra deze maar op het bestaan dezer regeling opmerkzaam werden gemaakt, wat helaas nog slechts in enkele landen, waaronder ook Nederland, 't geval is — aan den dag werd gelegd, benevens uit het feit, dat door alle onderzoekers, welke zich thans met de bepaling der verbrandingswarmte van organische verbindingen bezighouden (Roth en medewerkers, Richards en medewerkers, Schläpfer, (Karrer), Verkade en medewerkers) deze basis — wat Roth betreft althans de standaard-verbrandingswarmte — inderdaad wordt aanvaard. Onjuist is het echter te meenen, dat het vraagstuk der thermochemische standaardstof thans definitief is geregeld; een reden in ledigheid en met een glimlach van voldoening op het volbrachte werk neer te zien — wat enkele leden der internationale commissie het meest schijnt te lokken — is er nog allerminst, gelijk hieronder zal worden aange-toond.

Reeds zeer korten tijd na de conferentie van Lyon bleek het, dat het Bureau of Standards te Washington niet meer bereid was ten behoeve der Europeesche chemici aan het Bureau de l'institut international d'étalons physico-chimiques te Brussel benzoëzuur in depôt te geven (gelijk dit tot dusverre was geschied), dan indien dit zuur voor zuiver wetenschappelijke doeleinden gereserveerd bleef. Het gevolg hiervan — en indertijd te Lyon kon deze mogelijkheid niet worden voorzien — was, dat voor technische doeleinden,

²⁶⁾ Verkade, Coops en Hartman, Rec. trav. chim. 41, 241 (1922); Verkade en Coops, ibid. 42, 205 (1923).

²⁷⁾ Bull. soc. chim. (4) 31, 654 (1922).

²⁸⁾ Ann. 373, 262 (1910); 407, 124 (1914).

²⁹⁾ Helvetica Chim. Acta 6, 713 (1923).

³⁰⁾ Roth, Ann. 407, 120 e. v. (1914).

³¹⁾ Vgl. voor dit advies van Lyon de 2e mededeeling dezer reeks: Chem. Weekblad 19, 389 (1922).

althans in Europa, geen standaard-benzoëzuur meer beschikbaar was, een bezwaar, waaraan zoo spoedig mogelijk tegemoet gekomen moest worden. Dit is geschied door het mijnerzijds aanknoopen van onderhandelingen met de firma Kahlbaum-Adlershof bij Berlijn, welke ten gevolge hebben gehad, *dat thans door deze firma een benzoëzuur-preparaat voor technisch-calorimetrische doeleinden in den handel wordt gebracht*, hetwelk voortdurend door mij op zuiverheid en verbrandingswarmte wordt gecontroleerd en waarvan derhalve steeds met gerustheid kan worden aangenomen, dat het aan alle redelijkerwijze aan een zoodanige standaardstof te stellen eischen voldoet. Tijdens de 4de conferentie der Union internationale in dit jaar te Cambridge gehouden, heeft de internationale commissie zich eveneens noodgedwongen met de kwestie der technische standaard beziggehouden; de resultaten harer beraadslagingen zijn neergelegd in een drietal uiterst vage conclusies, welke intussen de procedure door mij met betrekking tot het Kahlbaum'sche benzoëzuur gevolgd, volkomen sanctionneeren. Ongewild en indirect heeft de commissie dit benzoëzuur-preparaat als technisch-calorimetrische standaardstof aanbevolen.³²⁾

De te Lyon voor het benzoëzuur aangenomen verbrandingswarmte is, gelijk hierboven reeds werd opgemerkt, ontleend aan het bovenbesproken uiterst zorgvuldige werk van Dickinson. In hoeverre deze waarde overeenkomt met de *werkelijke* verbrandingswarmte dezer stof is nog onbekend en kan alleen door hernieuwde bepalingen dezer constante met behulp van een calorimetrisch systeem van bekende warmtecapaciteit worden uitgemaakt. Het is ongetwijfeld juist, dat enkele argumenten zijn aan te voeren ter verdediging van de stelling, dat het verschil tusschen aangenomen en werkelijke verbrandingswarmte gering zal blijken te zijn; ja, zelfs acht ik het niet onwaarschijnlijk, dat dit verschil kleiner dan de onvermijdelijke fout van de nauwkeurigste calorimetrische metingen is. Maar dit neemt niet weg, dat het hier bedoelde onderzoek naar mijne meening dringend noodig is, omdat eerst, wanneer door verschillende onderzoekers, onafhankelijk van elkaar werkende, onderling kloppende waarden voor de absolute verbrandingswarmte van benzoëzuur zijn gevonden, d. w. z. eerst wanneer deze verbrandingswarmte met zekerheid bekend is, van een *standaardstof* voor calorimetrische doeleinden gesproken kan worden. Wij hopen binnen afzienbaren tijd in de gelegenheid te zijn een bijdrage tot deze kwestie te leveren. Beslist zal dan in de eerste plaats dienen te worden, volgens welke methode de absolute ijking van het calorimetrisch systeem zal moeten plaats vinden. Eén ding is zeker, dat de *additieve* ijkingsmethode hiervoor niet in aanmerking komt; deze heeft n.l. om nog niet geheel opgehelderde redenen in de handen van verscheidene der onderzoekers, welke haar toepasten (Berthelot en medewerkers, Luginin, Zubow³³⁾, enz.) te hooge resultaten opgeleverd; haar uitvoering schijnt dus met eigenaardige moeilijkheden verbonden, waartrent een nader onderzoek wellicht gewenscht is.

Naast de *electrische* ijkingsmethode³⁴⁾, welke herhaaldelijk en in allerlei uitvoeringsvormen (waarvan misschien die van Dickinson om hier thans niet nader aan te geven redenen voor dit doel nog wel het best bruikbaar is) is toegepast, doch welke — gelijk Roth³⁵⁾ terecht opmerkt — „grosse Uebung und ein Instrumentarium, wie es wenig Laboratorien zur Verfügung steht” vordert en derhalve eer aan physici dan aan chemici toevertrouwd kan worden, welke bovendien de warmtecapaciteit in joules levert, die dan met behulp van het nog ietwat onzeker mechanisch warmte-aequivalent tot calorieën moet worden herleid, zou ik in het bijzonder willen wijzen op de volgende althans in principe eenvoudige methode, welke, naar ik vertrouw, een redelijke kans van slagen biedt. Voor eenige jaren heeft Fries³⁶⁾, zij het dan ook niet met de nu voor ons doel vereischte precisie, de warmtecapaciteit van een calorimetrisch systeem bepaald, door onder overigens volkomen gelijk blijvende omstandigheden (gelijke warmte-uitwisseling met de omgeving e. d.) de hoeveelheid water in het calorimeter-vat te wijzigen, waarbij door het inplaatsen van helle metalen lichamen van geringe warmtecapaciteit in het calorimeter-vat er voor gezorgd werd, dat het water steeds even hoog komt te staan en dan telkens de temperatuurstijging te meten, welke van de verbranding van 1 gram benzoëzuur in de tot het systeem behorende bom het gevolg was. Het principe dezer methode schijnt mij nu gehandhaafd, doch de uitvoeringsvorm zeer verfraaid, bovendien nog de nauwkeurigheid opgevoerd, indien bepaald wordt de temperatuurstijging, welke eenzelfde *liefst adiabatisch* calorimetrisch systeem ten gevolge van de verbranding van 1 gram benzoëzuur ondergaat, indien als calorimeter-vloeistof de eene maal een zorgvuldig gewogen hoeveelheid water, de andere maal een zorgvuldig gewogen hoeveelheid (bij toepassing van een niet-adiabatisch calorimetrisch systeem een volkomen gelijk en eveneens zorgvuldig gewogen volume) eener andere vloeistof van bekende specifieke warmte en voldoende warmtegeleidingsvermogen zou worden gekozen, waarbij dan voldaan moet zijn aan den eisch, dat de warmtecapaciteit der vloeistof-hoeveelheid voldoende van die van het water verschilt. Zij dit verschil v , verder C de warmtecapaciteit van het gehele met water gevulde systeem, d. i. de grootheid, welke wij eigenlijk wenschen te kennen, t_1 , resp. t_2 de temperatuurstijging door verbranding van 1 gram benzoëzuur in het met water, resp. de vloeistof gevulde systeem opgewekt, dan is:

$$Ct_1 = (C - v) t_2$$

en dus:

$$C = \frac{v t_2}{t_2 - t_1}$$

Als calorimeter-vloeistof zou hier misschien een niet al te visceuze, hoogkokende petroleum-fractie (s.g. ± 0.85 ; spec. warmte ± 0.5) in aanmerking komen, terwijl wij voor de bepaling der specifieke

³²⁾ Vgl. Verkade, Chem. Weekblad 20, 513 (1923). (Mededeeling IIa).

³³⁾ Gewezen zij hier op de omrekening van Zubow's te hooge resultaten op een juiste basis door Swientoslawski, J. Am. Chem. Soc. 42, 1092 (1920).

³⁴⁾ Jaeger en von Steinwehr, loc. cit. — Roth, Ann. 373, 262 e. v. (1910); 407, 124 e. v. (1914) — Dickinson, loc. cit. — Fries, Bull. 124 U. S. Dep. Agr. Bureau of Animal Industry pag. 10 (van weinig beteekenis) enz.

³⁵⁾ Houben — Weyl's Methoden der organischen Chemie, 1e Band. Alg. deel (1921) pag. 936.

³⁶⁾ loc. cit., pag. 19.

warmte dezer vloeistof, welke vanzelfsprekend met groote nauwkeurigheid bekend moet zijn, van de door Cohen en Moesveld³⁷⁾ zoo zorgvuldig uitgewerkte fraaie adiabatistische methode gebruik zouden kunnen maken. De meting der temperatuurstijgingen zou ter wille van de noodzakelijk te betrachten precisie (in bovenstaande formule voor de warmte-capaciteit vinden wij het *verschil* der beide temperatuurstijgingen!) met behulp van platinaweerstandsthermometers³⁸⁾ moeten geschieden. Tenslotte zij er nog de aandacht op gevestigd, dat deze gewijzigde methode-Fries de gelijktijdige bepaling van de warmte-capaciteit van het systeem en van de absolute verbrandingswarmte van benzoëzuur uit dezelfde metingen toelaat, terwijl het mechanisch warmte-aequivalent, gelijk gezegd nog steeds eenigermate de draw-back der elektrische metingen, hier geen rol speelt.

De geleidelijke ontwikkeling van het vraagstuk der thermochemische standaardstof heeft medegebracht, dat van de zeven oorspronkelijk door de firma Merck in den handel gebrachte preparaten slechts een enkel, n.l. het benzoëzuur, is overgebleven. De hieruit te trekken pijnlijke conclusie, dat benzoëzuur onze standaardstof geworden is, *doordat het van een zevental min of meer willekeurig gekozen stoffen één der tot dit doel minst ongeschikte is gebleken en dus niet op grond van een geheel onbevooroordeeld onderzoek te midden van het groote aantal organische verbindingen*, ga ik met stilzwijgen voorbij; het is slechts een gelukkige speling van het noodlot, dat benzoëzuur inderdaad in zoo hooge mate de gewenschte eigenschappen in zich vereenigt! Eén belangrijk ding is echter gedurende dezen ontwikkelingsgang verloren gegaan, waarop ik hier thans nog de aandacht zou willen vestigen: de mogelijkheid om een met behulp van benzoëzuur gevonden warmte-capaciteit door verbranding in hetzelfde systeem eener andere, volkomen onafhankelijke standaardstof te controleeren. Ik voel wel, dat men over de noodzakelijkheid van de invoering eener tweede standaardstof desnoods kan twisten; verschillende mij bekende thermochemici willen deze noodzakelijkheid metterdaad niet inzien. *Echter over de wenschelijkheid toch zeker wel niet!* Voor hem, die de bepaling der warmte-capaciteit met een volkomen zuiver preparaat volmaakt nauwkeurig uitvoert, bestaat deze noodzakelijkheid inderdaad niet! Maar welke wetenschappelijke werker is zoo zeker van zichzelf en van zijn preparaten, dat hij controle op zijn eigen metingen onnoodig acht? En mag onder zulke omstandigheden eigenlijk niet van „noodzakelijkheid” worden gesproken? Het resultaat eener ijking is thans eigenlijk altijd ietwat onzeker; toevallige fouten, veroorzaakt door een eventuele verontreiniging van het standaard-preparaat, hetzij bij de verpakking, hetzij in den loop des tijds, doordat het de standaardstof bevattende fleschje reeds vaker geopend is of door andere oorzaken, kunnen niet of bezwaarlijk aan het licht treden. Aan deze onzekerheid kan men ontkomen door het naast elkaar gebruiken van twee fleschjes met Bureau of Standards-benzoëzuur (wat echter ook nog niet afdoende is), door het beschikbaar stellen van benzoëzuur-preparaten van verschillende herkomst (en hiervoor zou reeds thans

naast het zuur van het Bureau of Standards zonder eenig bezwaar dat van Kahlbaum kunnen dienen, al is dit laatste dan ook als technische standaardstof bedoeld), *maar het fraaiste door het bij internationale afspraak vastleggen van een tweede standaardstof.* De wenschelijkheid van deze uitbreiding der te Lyon en te Cambridge getroffen regeling — waarvan thermochemici als Roth en Schläpfer met ons volkomen doordrongen zijn³⁹⁾ en welke, krachtens de geheele opzet van zijn werk, ook ongetwijfeld door Richards wordt ingezien⁴⁰⁾ — kan wel niet duidelijker betoogd worden dan door te verwijzen naar wat b.v. in de *maatanalyse* geschiedt, waar men, indien dit maar eenigszins mogelijk is, een titervloeistof op minstens twee van elkaar onafhankelijke methoden zal stellen; als voorbeeld noem ik de titerstelling van een baryt-oplossing met behulp van barnsteen zuur of benzoëzuur⁴¹⁾, van een thiosulfaat-oplossing met behulp van zuiver jodium of kaliumbichromaat, van een permanganaat-oplossing met behulp van oxaalzuur, van natriumoxalaat-Sörensen of langs jodometrischen weg. Ook de geschiedenis der verschillende zgn. *normaalelementen* van nauwkeurig bekende electromotorische kracht zou ter verdediging van het door ons ingenomen standpunt aangevoerd kunnen worden; tevens zou nog opgemerkt kunnen worden — hoewel dit ongetwijfeld een iets ander geval is — dat bij nauwkeurige quantitatie analyses, b.v. van metaalligates, de scheidingen der metalen bij voorkeur volgens twee verschillende methoden worden uitgevoerd.

Wij hebben dan ook gemeend de onderzoekingen betreffende een tweede standaardstof te moeten beginnen en op grond van een uiterst zorgvuldig onderzoek, tezamen met Coops verricht, kan ik thans constateeren, dat zich merkwaardigerwijze onder de zeven oorspronkelijk door de firma Merck gepousseerde preparaten een stof bevindt, dewelke niet het geluk heeft gehad tot de in 1904 door Fischer en Wrede uitverkoren standaardstoffen te behooren, daarentegen bij technisch-calorimetrisch werk — gelijk vroeger reeds werd opgemerkt — steeds een rol als ijkstof heeft gespeeld, doch eigenlijk wel even fraai als benzoëzuur alle eigenschappen, welke redelijkerwijze van een thermochemische standaardstof kunnen worden gevorderd, in zich vereenigt. Ik bedoel het *salicylzuur*. Dit zuur is niet hygroscopisch en bij kamertemperatuur absoluut niet vluchtig; het is verder uiterst bestendig; bij verhitting van een preparaat eerst gedurende 20 uur op 100°, daarna nog gedurende 10 uur op 115° kon geen koolzuur-afsplitsing worden geconstateerd, terwijl de verbrandingswarmte van het preparaat na deze verhitting volkomen onveranderd bleek. Salicylzuur is verder uitstekend te pastilleeren en levert bij verbranding in de calorimetrische bom geenerlei moeilijkheden.⁴²⁾

De bereiding van als thermochemische standaardstof geschikte salicylzuur-preparaten levert geen al

³⁹⁾ volgens particuliere mededeelingen.

⁴⁰⁾ Vgl. b.v. Richards en Davis, J. Am. Chem. Soc. 42, 1612 (1915), waar door verbranding zoowel van benzoëzuur als van rietsuiker en naftaline wordt geijkt.

⁴¹⁾ Een standaard-benzoëzuur voor titrimetrische doeleinden wordt door het Bureau of Standards te Washington in den handel gebracht. Verg. Circ. Bur. Standards No. 25.

⁴²⁾ Zie voor uitvoerige mededeelingen betreffende deze verschillende punten de binnenkort in het Rec. trav. chim. verschijnende publicatie.

³⁷⁾ Z. physik. Chem. 95, 305 (1920).

³⁸⁾ Betreffende het gebruik van platinaweerstandsthermometers bij verbrandingswarmte-bepalingen vindt men literatuur bij Verkade, Coops en Hartman, Rec. trav. chim. 41, 245 (noot) (1922).

te groote moeilijkheden. Dit blijkt b.v. reeds hieruit, dat de door de firma's Merck en Poulenc voor *calorimetrische doeleinden* in den handel gebrachte preparaten, benevens een door Von Heyden-Radebeul bij Dresden geleverd zuur een practisch volkomen gelijke verbrandingswarmte bleken te bezitten, terwijl bij verdere zuivering door omkristallisatie deze verbrandingswarmte niet veranderde. Dit blijkt verder uit het feit, dat een technisch salicylzuur-preparaat uit den Nederlandschen handel in onze handen reeds na twee omkristallisaties uit water en één uit chloroform de juiste verbrandingswarmte bleek te bezitten. De verbrandingswarmte van het salicylzuur bedraagt 5242 cal._{15°} per gram (lucht), gelijk reeds boven werd aangegeven. Deze op een groot aantal metingen steunende waarde wijkt om onnaspeurbare redenen aanzienlijk naar beneden af van alle vroeger voor deze constante gevonden waarden, waarvan die van Stohmann en Langbein⁴³⁾ met 5269 cal._{15°} per gram (lucht) de waarheid nog het meest benadert; het verschil bedraagt hier intusschen nog niet minder dan 5.3 ‰. Het vermoeden ligt voor de hand, dat in deze gevallen voor de bereiding van het zuur een onzuiver phenol heeft gediend.

Met aandrang bevelen wij aan, dat ook door anderen het salicylzuur op zijn verbrandingswarmte en op zijn bruikbaarheid als thermochemische standaardstof worde bestudeerd, opdat indien de resultaten van deze onderzoekingen gunstig mochten zijn, dit zuur zoo spoedig mogelijk als tweede internationale standaardstof kan worden ingevoerd. Op onzen aandrang is Roth — welke voor de keuze van salicylzuur wel gevoelt⁴⁴⁾ — met een dergelijk onderzoek reeds bezig, terwijl de aandacht van Schlöpfer eveneens op deze kwestie is gevestigd. Mocht daarentegen het resultaat dezer onderzoekingen niet gunstig voor salicylzuur uitvallen, wat ik echter niet kan gelooven, dan zal zoo spoedig mogelijk tusschen het groote aantal der organische verbindingen naar een andere tweede standaardstof moeten worden gezocht. En deze keuze zal niet gemakkelijk zijn! Niet omdat het aantal beschikbare stoffen zoo groot is, doch juist om een tegenovergestelde reden. Hoe moeilijk het is goede stoffen voor dit doel te vinden, moge b.v. blijken uit het feit, dat tijdens de 2e conferentie der Union internationale in 1922 te Brussel gehouden, door Swarts nog de aandacht gevestigd werd op *hydrochinon*, *adipinezuur* en *anthrachinon* als op stoffen, welke zich misschien bij onderzoek naast of inplaats van benzoëzuur voor thermochemische standaardstof zouden blijken te leenen. Maar gelijk algemeen bekend is, is hydrochinon oxydabel (althans kleurt het zich geleidelijk aan de lucht), terwijl onze ervaring, welke geleerd heeft, dat hoogsmeltende stoffen bij de verbranding in de bom zeer vaak aanleiding tot onvolledige verbranding (roetafscheiding) geven en slechts door toevoeging van een hulpstof (paraffineolie) goed te verbranden zijn, ook bij anthrachinon (smpt. 285°) zonder twijfel overeenkomstige moeilijkheden doet voorzien.

Adipinezuur zou zich waarschijnlijk inderdaad wel tot dit doel leenen⁴⁵⁾; echter is de bereidingswijze dezer stof wat omslachtig en daardoor kostbaar.

⁴³⁾ loc. cit.

⁴⁴⁾ volgens particuliere mededeeling.

⁴⁵⁾ Volgens nog niet gepubliceerde metingen van Verkade en Hartman bedraagt de verbrandingswarmte dezer stof 4578 cal._{15°} per gram (lucht).

De eischen, waaraan een dergelijke stof zou moeten voldoen, zijn in hun algemeenheid o. m. uit onze eigen onderzoekingen betreffende benzoëzuur, rietsuiker, naftaline en salicylzuur gemakkelijk af te leiden. Dat het — gelijk door sommigen wordt betoogd⁴⁶⁾ — gewenscht zou zijn de tweede standaardstof zoodanig te kiezen, dat hare verbrandingswarmte aanzienlijk van die van benzoëzuur afwijkt, dat dit verschil bij de twee stoffen benzoëzuur en salicylzuur te gering zou zijn, is een standpunt, dat ik volstrekt niet kan deelen. Desnoods kunnen beide verbrandingswarmten zelfs volkomen gelijk zijn.

Rotterdam, Lab. der Ned. Handels-Hoogeschool.
Nov. 1923.

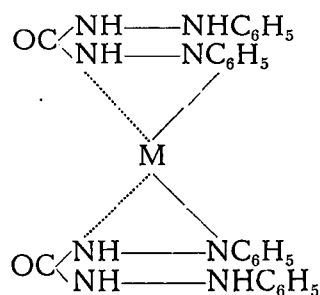
544 : 546.3 ; 547.84

HET GEBRUIK VAN DIPHENYLCARBAZIDE ALS QUALITATIEF REAGENS OP METALEN

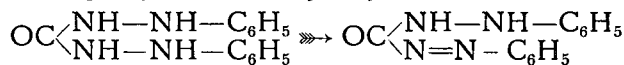
door

I. M. KOLTHOFF.

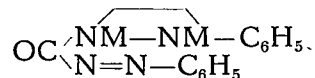
Cazeneuve¹⁾ heeft gevonden, dat diphenylcarbazine met verschillende metalen intens gekleurde verbindingen geeft, zoodat hij de stof aanbeveelt om die metalen aan te toonen. In het bijzonder is de reactie op kwikzilver zeer gevoelig. Reeds Ruhemann en Skinner²⁾ hebben een verbinding geïsoleerd van kwikchloride met diphenylcarbazine, die ze de formule $(C_6H_5)_2(NH)_4CO \cdot HgCl_2$ geven. Het gelukte F. Feigl en F. Lederer³⁾ verschillende metaalcomplexen met diphenylcarbazine te bereiden, waarvan ze de moleculaireformule vaststelden. Volgens hen zijn de cadmium- en zinkzouten waarschijnlijk als inwendige complexen te beschouwen van de volgende constitutie:



Cazeneuve neemt aan, dat het diphenylcarbazine wordt geoxydeerd tot diphenylcarbazon:



Het diphenylcarbazon geeft nu volgens hem met tweewaardige metalen gekleurde verbindingen van het type



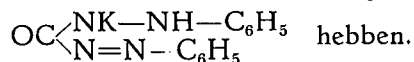
⁴⁶⁾ Zie b.v. Stohmann, Kleber, Langbein en Offenhauer, Ber. Verh. d. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig 45, 608 (1893).

¹⁾ P. Cazeneuve, Bull. soc. chim. 3e série 23, 592, 701 (1900).

²⁾ Ruhemann en Skinner, J. Chem. Soc. 53, 550 (1888).

³⁾ F. Feigl, Oesterr. Chem. Ztg. No. 11 en 12 (1923).

Met alcoholische kali ontstaan violette kristallen, welke volgens Cazeneuve de samenstelling



Kwikzilver: Volgens Cazeneuve geven kwikzilverbindingen met diphenylcarbazine violet tot violet-blauw gekleurde verbindingen. De gevoeligheid gaat volgens hem tot 10 mg. kwik per Liter. Ik vond de gevoeligheid veel grooter. Bij de proeven gebruikte ik een 0.1 % diphenylcarbazine-oplossing in 50 % alcohol. Een oplossing, welke 1 mg. kwikzilver (als mercurichloride) per L. bevat, geeft nog een fraaie blauw violette kleur, die uitschudbaar is in benzol. De gevoeligheid gaat zoo tot 0.1 mg. kwik per L. De reactie moet in neutraal milieu worden uitgevoerd, wat een groot bezwaar is voor de algemeene toepassing er van. Zelfs in azijnzure oplossing treedt geen reactie meer op, wel in vloeistoffen, welke mengsels van azijnzuur en natriumacetaat bevatten. De gevoeligheid neemt evenwel met stijgende waterstofionenconcentratie regelmatig af. Heeft men een sterk zure vloeistof, dan kan deze het beste met natriumbicarbonaat worden afgestompt. Men voegt zooveel dubbelkoolzure soda toe, tot er een overmaat aanwezig is en reageert dan. Een optredende blauw violette kleur, die in benzol uitschudbaar is, wijst op de aanwezigheid van kwikzilver. Aan te bevelen is, om onder dezelfde omstandigheden een blanco proef in te stellen, daar soms bij afwezigheid van kwikzilver een roseroode kleur ontstaat.

Het gelukte, om in een oplossing, die normaal aan zuur was, nog 0.5 mg. kwik per Liter op de beschreven manier aan te toonen. De verbinding van kwikzilver en diphenylcarbazine onderscheidt zich van de andere analoge metaalverbindingen door haar intens violet-blauwe kleur. Ze onderscheidt zich daardoor ook in het adsorptie-spectrum. Een oplossing van de kwik-diphenylcarbazineverbinding in benzol adsorbeert tusschen 530 en 610 μ met een maximum bij ± 580 . De koperverbinding, welke kleur rood-violet is en het meest op die van de kwikzilverbinding lijkt, adsorbeert ongeveer tusschen 540 en 580 μ met een maximum bij ± 570 .

Wanneer de mercuri-diphenylcarbazineverbinding gevormd is, is ze ook niet bestendig ten opzichte van zuren. Eigenaardig is, dat de violette kleur vrij plotseling bij een bepaalden waterstofexponent verdwijnt. Zoo mengde ik een oplossing, welke 100 mg. mercuri per Liter bevatte en een overmaat diphenylcarbazine met gelijke volumina der volgende buffermengsels, waarbij de volgende resultaten werden verkregen:

Biphtalaat-buffers volgens Clark.	Azijnzuur- natriumacetaat.	Glycokol-zoutzuur.
pH Gedrag der vloeistof.	pH Gedrag der vloeistof.	pH Gedrag der vloeistof.
3.8 na enkele seconden zeer zwak violet	3.4 na enkele seconden zwak violet.	3.8 na enkele seconden zwak violet.
3.6 na 2 seconden kleurloos.	3.2 na 2 seconden kleurloos.	3.6 na 2 seconden kleurloos.
3.4 direct kleurloos.	3.0 direct kleurloos.	3.4 direct kleurloos.

De gekleurde verbinding slaat dus vrij plotseling bij een p_H tusschen 3.4 en 3.0 naar kleurloos om.

Als indicator is ze evenwel niet te gebruiken, omdat te veel factoren invloed uitoefenen op haar gevoeligheid voor waterstofionen. Enkelen, die in verband staan met de gevoeligheid, waarmee kwikzilver zelf wordt aangetoond, zullen hier worden genoemd.

Halogeniden verminderen de gevoeligheid der reactie op kwik zeer sterk. Zoo geeft een oplossing van mercurichloride reeds een minder intense kleur dan een mercurinitraatoplossing, die dezelfde hoeveelheid kwikzilver bevat. Verder geeft b.v. een oplossing, die 20 mg. Hgⁱ en 2 g Cl p. L. bevat geen reactie meer; bevat ze in plaats van chloride slechts 20 mg. Brⁱ p. L., dan treedt ook geen reactie meer op. Jodide verhindert ook het optreden der reactie. Om de genoemde redenen kan het diphenylcarbazine in het algemeen niet worden aanbevolen als reagens op mercuri, ofschoon het onder bepaalde omstandigheden wel diensten kan bewijzen. Om het evenwel te gebruiken voor het aantoonen van kwikverbindingen in urine, zooals reeds in de literatuur is voorgesteld en Feigl nu weer onderzoekt, is af te raden.

F. Feigl en F. Neuber⁴⁾ passen de diphenylcarbazine-reactie als stippelproef toe. Filtreerpapier wordt gedrenkt in een alcoholische oplossing van diphenylcarbazine, daarna plaatst men er een druppel der te onderzoeken vloeistof op. Bij aanwezigheid van Hg ontstaat een violette vlek. In overeenstemming met de genoemde auteurs vond ik de gevoeligheid bij een concentratie van 20 mg. Hg p. L.; beoordeelt men de kleur eerst na het indrogen, dan is 10 mg. Hg p. L. nog aantoonbaar. Het is niet aan te bevelen om de vlek boven ammoniak te „ontwikkelen”, wat Feigl en Neuber aangeven.

Mercurio geeft met dezelfde gevoeligheid als mercuri de reactie met diphenylcarbazine. Volgens Feigl en Neuber is de mercurioverbinding volkomen onoplosbaar in benzol, op welk feit ze het aantoonen van mercurio en mercuri naast elkaar baseeren. Ik vond evenwel, dat de mercurioverbinding — ofschoon minder dan de mercuriverbinding — uitschudbaar is in benzol, zoodat de door Feigl en Neuber voorgestelde reactie waardeloos is. Wel praecipiteert het mercurio als onoplosbare verbinding op de grenslaag van het benzol en water, wanneer de oplossing een overmaat van mercurio bevat. De benzollaag wordt dan bijna niet gekleurd.

Koper.

Volgens Cazeneuve is nog 10 mg. koper p. L. door een optredende rood-violetkleuring met diphenylcarbazine aantoonbaar. De violet gekleurde stof is uitschudbaar in chloroform, zwavelkoolstof en benzol.

Ik vond, dat 1 mg. Cu p. L. nog een duidelijke maar zwakke kleuring geeft; wanneer men met weinig benzol uitschudt, is de kleurintensiteit daarin dan zeer groot. Op deze wijze gaat de gevoeligheid tot 0.1 mg. koper p. L. Noodig is het, om bij een zwakke reactie een blanco proef onder dezelfde omstandigheden in te zetten. Evenals bij de reactie op kwikzouten stoort zuur ook hier zeer sterk. Een oplossing van het koperzout van diphenylcarbazine wordt ook weer kleurloos bij een bepaalde waterstofionenconcentratie en wel bij een p_H van 3.2 tot 3.4.

In een mengsel van azijnzuur met een groote over-

⁴⁾ F. Feigl en F. Neuber, Z. anal. Chem. 62, 369 (1923).

maat natriumacetaat is de reactie ook nog uit te voeren. Bij een verhouding van het azijnzuur tot natriumacetaat van 1:10 gaat de gevoeligheid tot 2 mg. Cu p. L.; schudt men uit met benzol, dan tot 0.2 mg. p. L.

Van het feit, dat chloride en bromide de reactie van kwikzouten met diphenylcarbazine verhinderen, kan men gebruik maken om koper naast kwikzilver aan te toonen. Men voegt bij 10 cM³. der oplossing 2 gr. gekristalliseerd chloorcalcium en enkele druppels reagens. Bij aanwezigheid van koper wordt de vloeistof rood. Zoo gelukte het om nog 5 mg. Cu per L. naast 2000 mg. Hg per L. aan te toonen.

Volgens Feigl en Neuber geven cuprozouten geen reactie met diphenylcarbazine.

Cadmium.

Ook cadmium reageert met diphenylcarbazine, waarmee het een fraai rose-roode kleur geeft. Vooral bij aanwezigheid van natriumacetaat is de reactie gevoelig; 10 mg. Cd per L. is nog duidelijk aantoonbaar. Feigl en Neuber gebruiken de reactie als stippelproef. Ze gebruiken weer papier, dat gedrenkt is met diphenylcarbazine-oplossingen en brengen hierop een druppel der te onderzoeken vloeistof. Daarna ontwikkelt men 1 tot 2 minuten boven ammoniak. Een blauw-violette kleur treedt op, wanneer cadmium aanwezig is. Gevoeligheid tot 100 mg. Cd per L. Deze reactie is natuurlijk waardeloos, wanneer ook andere metalen der kopergroep aanwezig zijn. Zooals reeds is meegedeeld, kan men kwikzilver onschadelijk maken door veel chloride toe te voegen. Feigl en Neuber maken koper onschadelijk door het over te voeren in de cuproverbinding. Ze bevelen aan, om het volgende reagens te gebruiken: Een koud verzadigde oplossing van diphenylcarbazine in 90% alcohol wordt met kaliumrhodanide verzadigd en hierop met eenige kristallen kaliumjodide bedeed. Het filtreerpapier wordt met dit reagens gedrenkt.

Op deze wijze konden Feigl en Neuber nog 160 mg. Cd per L. naast 43.68 g Cu per L. aantoonen; d.i. Cd:Cu = 1:273.

Ook lood (zie hieronder) wordt op deze manier onschadelijk gemaakt. Het vormt in het midden van den druppel een kring van loodjodide, daaromheen verschijnt een kring van het cadmium-diphenylcarbazine. 160 mg. Cd per L. kon zoo naast 12.8 g Pb per L. worden aangetoond; d.i. Cd:Pb = 1:80; naast Bi op deze wijze 1:60; naast mercuri 1:33.

Andere metalen.

Zilverzouten geven evenals kwikzilververbindingen een violette kleur met diphenylcarbazine, die ook in benzol uitschudbaar is. Na even staan maakt de violette kleur plaats voor een zwarte, welke is toe te schrijven aan de vorming van metallisch zilver. Een oplossing met 5 mg. Ag per L. geeft nog een violette kleur.

Lood geeft een zwakke rose-roodkleuring met het reagens gevoelig tot 5 mg. Pb per L.

Nikkel- en cobalt-zouten reageeren eveneens tot een gevoeligheid van 5 mg. Ni resp. 1 mg. Co per L.

Mangaanzouten geven slechts een zwakke rose kleur, gevoelig tot 100 mg. Mn per L.

Eigenaardig is het gedrag van *magnesium*. Terwijl zoutoplossingen van dit metaal geen kleuring geven met het diphenylcarbazine, vormt het magnesiumhydroxyde er een intens rood gekleurde verbinding mee.

Feigl⁵⁾ voert de reactie met een oplossing van diphenylcarbazine in alcoholische loog uit. Ik handelde eenvoudig a.v.: Bij 10 cM³. der oplossing voegt men 10 druppels alcoholische diphenylcarbazine-oplossing en 1 cM³. 4n loog. Bij afwezigheid van magnesium wordt de vloeistof oranje-geel; is daarentegen magnesium aanwezig, dan vormt zich een neerslag, dat steenrood is gekleurd. Zoo kan men nog 5 mg. Mg per L. aantoonen. Scherper wordt de reactie nog als men affiltreert en het filter met gedestilleerd water nawascht. Indien geen magnesium aanwezig is, wordt het filter kleurloos; is het genoemde metaal wel voorhanden, dan blijft het rood gekleurde neerslag op het filter. Zoo kan men 1 mg. Mg per L. aantoonen.

Bij aanwezigheid van *calcium*, *strontium* en *barium* ontstaat een neerslag der carbonaten van deze elementen (door carbonaat uit de loog), dat kleurloos is bij afwezigheid van magnesium. Daardoor kan men magnesium met de genoemde reactie ook naast de andere aardalkaliën aantoonen.

Samenvatting: Ofschoon diphenylcarbazine met de meeste metalen van de koper- en ijzergroep reageert, kan men toch de omstandigheden dikwijls zoo kiezen, dat de reactie specifiek wordt voor een bepaald element. Algemeene toepassing zal het reagens evenwel nooit vinden, daar de reactie steeds in neutraal milieu moet worden uitgevoerd.

Van de eigenschap, dat magnesiumhydroxyde zich met het reagens tot een intens rood gekleurde verbinding verbindt (Feigl), kan men gebruik maken om zeer gevoelig magnesium aan te toonen.

Utrecht, November 1923, Pharmac. Lab. der Univ.

BOEKAANKONDIGINGEN.

657.452

Die Selbstkosten-Berechnung industrieller Betriebe von Friedrich Leitner, Professor an der Handels-Hochschule Berlin. achte Auflage, mit einem Anhang über Finanz- und Preispolitik bei sinkendem Geldwert. VIII u. 384 Seiten; Frankfurt a. M., J. D. Sauerländers Verlag, 1923.

In het bovengenoemde werk heeft de schrijver een uitvoerige uiteenzetting gegeven van de kostenberekening in industriële bedrijven en wij gelooven te kunnen constateeren, dat hij hierin goed geslaagd is. Talrijke en goed gekozen voorbeelden uit de praktijk lichten dit werk nader toe, zoodat dit bij uitstek moeilijke en gecompliceerde gebied helder en begrijpelijk wordt voor den ingenieur zowel als den koopman.

Na een uitvoerige „Inleiding” behandelt de schrijver in een 5 tal hoofdstukken: Materiaalkosten, arbeidskosten, algemeene kosten, afschrijvingen, rendabiliteitsberekeningen, enz., terwijl in het laatste hoofdstuk aan de hand van vele voorbeelden uit diverse industrieën de kostenberekening tot in de kleinste details ons wordt duidelijk gemaakt.

Merkwaardig zijn ten slotte Leitners, in den „Anhang” van dit boek, gepubliceerde beschouwingen over calculatiesystemen bij inflatie.

Het werk zal zoowel voor den kleinen producent als voor leiders van groote industriële of commercieele

⁵⁾ Feigl, Oesterr. Chem. Ztg. nos. 11 en 12 (1923).

bedrijven steeds een welkom en betrouwbaar adviseur blijken te zijn.

Cl. G. Driessen.

* *

662.741.2

Preliminary Experiments in the Low-Temperature Carbonisation of Coal in Vertical Retorts. — Departement of Scientific and Industrial Research; Fuel Research Board; Technical Paper No. 7; 27 pg., 2 fig., 1923, Copies obtainable at H. M. Stationery Office, London, Imperial House, Kingsway. W.C. 2; Price 9 d. net; By Post 10 d. —

De „Fuel Research Board” heeft in het rapport over de jaren 1920—1921 in de 2^{de} sectie betreffende carbonisatie bij lage temperatuur gepubliceerd de experimentele en technische ontwikkeling, gedurende de laatste jaren, van de carbonisatie bij lage temperatuur van bitumineuze kool; en dit rapport toonde duidelijk aan, dat er nog veel gedaan zou moeten worden in de richting van goedkooper maken van het proces, wilde dit dusdanige resultaten opleveren, dat de toepassing daarvan in de praktijk commercieel mogelijk zou zijn.

De destillatie van kolen bij lage temperatuur in verticale retorten is technisch mogelijk en in sommige opzichten economisch zelfs aan te bevelen. Aangezien de „Fuel Research Board” te East Greenwich de beschikking had over een batterij van vier Glover-West verticale retorten met een totale capaciteit van ongeveer 10 ton per dag, heeft men hiermede proeven genomen op het gebied van carbonisatie bij lage temperatuur. Gedurende deze proefnemingen werd o. a. de temperatuur gemeten in de verschillende zone's van de te destilleeren kolen en de invloed nagegaan op de temperatuur, wanneer stoom ingevoerd werd. Verdere proefnemingen en resultaten met het destilleeren van kolen of kolenmengsels in deze continue-werkende, verticale retorten zijn beschreven in 12 pagina's tekst en 13 pagina's tabellen.

Cl. G. Driessen.

Sectie voor brandstofchemie.

Leden van de Ned. Chem. Ver., welke wenschen toe te treden als lid van de sectie voor brandstofchemie, worden verzocht zich op te geven bij den secretaris:

Cl. G. DRIESSEN,
17 Warmonderweg, Oegstgeest.

Sectie voor leeraren.

Na de voordracht van Prof. Bjerrum op de algemeene vergadering van 28 December j.l., zijn verschillende belangstellenden bijeengekomen ten einde over het stichten van een sectie voor leeraren, leden der Nederlandsche chemische vereniging, te beraadslagen. Na een korte inleiding van Ir. H. A. J. Pieters, die zich wegens het vergevorderd uur beperkte, had eenige discussie plaats, waarna door de aanwezigen met algemeene stemmen besloten werd tot stichting van genoemde sectie over te gaan.

Tevens werd vastgesteld, dat de sectie zich zou beperken tot onderwerpen betreffende de methodiek van het scheikunde-onderwijs.

Ir. Wigersma kon de mededeeling doen, dat hij over verschillende boeken en tijdschriften beschikte, welke hij, na toezending aan eenige chemische kringen, ter beschikking van de sectie kon stellen.

De regeling van werkzaamheden voor de volgende vergadering werd opgedragen aan een bestuur van drie leden, waartoe gekozen werden de heeren H. A. J. Pieters, scheik. ing., Dr. C. H. Ketner en Dr. H. P. Baudet (secretaris).

CHEMISCHE KRINGEN.

Delftsche Chemische Kring. In een in combinatie met het Technologisch Gezelschap gehouden buitengewone vergadering op 10 Januari sprak Prof. Dr. W. A. Roth over „Platin-Ersatzstoffe”.

* *

Haagsche Chemische Kring. In de vergadering van 11 December trad als spreker op Ir. A. Vosmaer. Spr. had tot onderwerp gekozen het „Ozon”, met de technologie waarvan hij zich een 15-tal jaren bezig gehouden heeft. Spr. ving aan met een overzicht van de vormingswijzen van deze stof. Eéne daarvan, d. m. v. een bijzonderen vorm van elektrische ontlading, door Spr. „pluimontlading” genoemd (voor afbeeldingen zie Spr.'s werk „Ozone”, 1916) werd door hem tot uitgangspunt gemaakt van een aantal proefnemingen op technische schaal. De resultaten waren evenwel minder goed dan bij de bekende bereiding door donkere ontlading. Daarna werden de eigenschappen en de constitutie in het kort besproken, waarna Spr. kwam tot het belangrijkste deel van zijne voordracht, een overzicht over de toepassingen. Aangaande het gebruik voor de zuivering van lucht merkte Spr. op, dat het O₃ de lucht wel zuivert door oxydatie, maar slechts zeer onvoldoende desinfecteert. De behandelde lucht is aangenaam om in te ademen en verbetert de ademhalingsfunctie. Betreffende de therapeutische toepassing deelde Spr. mede, dat door veel onoordeelkundig geëxperimenteerde stemming onder de medici afwijzend geworden is. In Amerika zijn verscheidene ongunstige rapporten over het gebruik van O₃ in de therapie verschenen. Volgens Spr. ten onrechte, daar de gebruikte doses volgens hem (200 X) te hoog waren. In Engeland werd het gas tijdens den oorlog veel gebruikt voor wondbehandeling. Hier te lande ligt de toepassing voor dit doel braak, is echter thans in voorbereiding. In de nijverheid wordt ozon veelvuldig gebruikt, b. v. bij de verwerking van vlas, het bleeken van lijnolie en zetmeel (voor meel ongeschikt, want dit moet droog blijven), gewone stoffen, papierpulp (de vezels blijven langer dan bij O₂-bleeking), suikersap en het verbeteren van de atmosfeer in silo's en koelhuizen. De meest belangrijke toepassing is het steriliseeren van drinkwater. Uitvoerig besprak Spr. de voordelen: bij zeer geringe kosten (1 gr. O₃ per M³. water is voldoende) doodt het alle pathogene bacteriën, geeft een frisschen smaak aan het water en ontleurt en ontijzert het. Het eenige nadeel bestaat in de zeer hoge installatiekosten. Deze schrikken kleinere gemeenten af. In 1914 hadden een 50-tal gemeenten in Europa, waaronder verscheidene hoofdsteden, een ozon-installatie.

De volgende vergadering zal gehouden worden op Dinsdag 15 Januari 1924, in het gebouw Nieuwe Uitleg 1, des avonds te 8 uur. Dr. J. J. Lynst Zwikker zal een mededeeling doen aangaande „Het isoleeren van zeer labiele stoffen uit natuurproducten”, gevolgd door een mededeeling en demonstratie door Dr. A. J. C. de Waal, betreffende „Veredeld hout”.

* *

Rotterdamsche Chemische Kring. In de vergadering van 9 Januari sprak Prof. W. A. Roth uit Brunswijk over „Platin-Ersatzstoffe”.

PERSONALIA, ENZ.

Vierde Internationale Bodemkundige Conferentie, Rome, Mei 1924.

De eerste internationale bodemkundige conferentie werd in 1909 te Budapest gehouden, de tweede in 1910 te Stockholm, de derde in 1922 te Praag. Op deze laatste werd als plaats voor de vierde conferentie Rome aangewezen. Het Italiaansche Organisatiecomité heeft thans een circulaire rondgezonden, waarin verzocht wordt zich als lid op te geven, onder toezending van een bedrag van 50 lire of francs of 3 dollar, waarna alle van de Conferentie uitgaande stukken zullen worden toegezonden. Ook zij, die geen circulaire ontvangen, kunnen zich als deelnemer aanmelden aan het volgende adres: Comité Organisateur de la IV^{ème} Conférence Internationale de Pédologie près l'Institut International d'Agriculture Villa Umberto I, Rome, 10 (Italië). Het zal dan evenwel aanbeveling verdienen direct het bovengenoemde bedrag bij te voegen.

De conferentie zal zich splitsen in de volgende afdelingen: mechanisch en physisch grondonderzoek (met een onderafdeling voor kulturtechnisch grondonderzoek); scheikundig grondonderzoek; bacteriologisch grondonderzoek; nomenklatuur en classificatie der gronden; cartografeering; plantenphysiologische afdeling.

Op den eersten en laatsten dag van de conferentie zullen voordrachten van algemeenen aard gehouden worden door Prof. André (Parijs), Prof. Lemmerman (Berlijn), Prof. Haskell (Amerika), Dr. Russell (Engeland) en Prof. Ménozzi (Italië). Ten slotte zij hier medegedeeld, dat op de conferentie zal worden voorgesteld een Internationale Bodemkundige Vereeniging te stichten.

Het bovenstaande moge voldoende zijn, om belangstellenden op te wekken zich als lid van de Conferentie te doen inschrijven.

en zoo mogelijk de Conferentie in de tweede helft van Mei 1924 te Rome te bezoeken.

Nadere inlichtingen worden gaarne verstrekt door Dr. D. J. Hissink te Groningen.

* * *

Het *Technologisch Gezelschap* maakte op 20, 21 en 22 December een excursie naar Groningen onder leiding van de professoren van Iterson, Kluyver en Meyer. Donderdagochtend (20 Dec.) werd de *Coöperatieve Aardappelmeelfabriek „Wildervank en Omstreken”* bezocht. Tijdens het bezoek werden de laatste aardappelen van de campagne verwerkt, zoodat de fabriek nog in vol bedrijf was.

's Middags werd de *lignostonefabriek „AGO”* te Ter Apel bezichtigd, de eerste houtveredelingsfabriek. Enkele bijzonderheden van dit merkwaardige bedrijf mogen hier misschien wel vermeld worden. Het van te voren gedroogde hout wordt alzijds samengeperst door het gedurende eenige uren in autoclaven, gevuld met gesmolten asfalt, bij een temperatuur van minstens 100° C. onder een druk van 300 atmosfeer te brengen. Hierdoor worden de houtcellen plat gedrukt en vermindert dus het volume van het hout aanzienlijk. De samendrukking is echter ongelijk in de drie richtingen van het hout, zoodat het van vorm verandert. Het geperste hout of lignostone, dat niet door het taale asfalt geïnpregneerd is, is in vele eigenschappen, o.a. de sterkte, belangrijk verbeterd. Ook het soortelijk gewicht stijgt van ongeveer 0.7 tot 1.4. Gewoonlijk wordt berken-, iepen- of beukenhout gebruikt. Het lignostone wordt gebezigd voor voorwerpen, die aan sterke slijtage onderworpen zijn. Zoo zijn spoelen voor weefgetouwen van lignostone ongeveer twee maal zoo lang te gebruiken als die van de beste houtsoorten. In deze fabriek zagen wij ook naast gewone droogkamers met directe stoomverwarming, een drooginstallatie volgens een nieuw Amerikaansch systeem. Gedroogd wordt met een steeds circuleerenden luchtstroom, die beurtelings afgekoeld en verwarmd wordt. De koeling, welke condensatie van waterdamp ten gevolge heeft en dus de lucht droogt, geschiedt door waterinjectie. Deze injectie is tevens de kracht, die de lucht doet voortbewegen, daar deze als een waterstraalluchtpomp werkt. Na koeling wordt de lucht weer verwarmd en opnieuw gebruikt voor droging. Het hout mag niet scheuren, dus moet het zeer langzaam drogen en verloopt het geheele proces tusschen 40° en 60° C. De controle van deze inrichting kan nu geschieden door alleen de temperaturen te bepalen van gekoelde en verwarmde lucht.

Vrijdag kwam eerst aan de beurt de *Stroocarton- en Papierfabriek v/h W. A. Scholten* te Sappemeer. De geheele fabriek en de afvalwater-reiniging werden bezichtigd. Daarna werden eenige fabrieken te Veendam bezocht. Eerst de *Koninklijke Nederlandsche Steennootknoopenfabriek J. Mulder & Zn.* In dit interessante bedrijf kon men de fabrikage van de knoopen uit de steennoot in alle stadia: het zagen, draaien, verven, polijsten enz. zien. Vervolgens werd een kort bezoek gebracht aan de *Steenbakkerij der firma Everts en Co.* Deze moderne fabriek werkt met een verbeterd systeem ringovens waarin de brandstof-economie zeer ver is doorgedreven, zoodat zoo goed als geen warmte verloren gaat. Tenslotte werd de *Stroostof-fabriek „De Phoenix”* bezichtigd. Het stroo der veenkolonies, dat veel minder kiezelzuur bevat dan ander stroo, wordt hier op stroocellulose volgens het sulfaatproces verwerkt. De gebruikte loog wordt weer verwerkt op soda en na caustiseeren opnieuw gebruikt. Den laatsten dag begaf men zich eerst naar de *fabriek der Nederlandsche Maatschappij voor Vlasbereiding* te Appingedam. De warmwaterrotings-installatie, de brakerij en de zwingelarij werden bezichtigd, waarvan alleen de laatste twee in bedrijf waren. Tot slot werd een bezoek gebracht aan de *Coöperatieve Aardappelmeelfabriek „De Drie Provinciën”* te Midwolde en wel voornamelijk voor de glucosefabriek. Als uitgangspunt wordt alleen aardappelmeel gebruikt waaruit zowel stroop als gekristalliseerde druivensuiker worden bereid.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- J. A. Smythe, *Lead, its Occurrence in Nature, the Modes of its Extraction, its Properties and Uses, With Some Account of its Principal Compounds*; Longmans, London, 1923, 343 blz.
Report of the Food Investigation Board for the Year 1922; His Majesty's Stationery Office, Londen, 1923, 60 blz.
H. G. Deming, *General Chemistry*; Willey, New-York, 1923, 605 blz.
H. Hecht, *Lehrbuch der Keramik*; Urban und Schwarzenberg, Berlin, 1923, 336 blz.
Analyses chimiques et bactériologiques pour la brasserie; Société d'impressions typographiques, Nancy, 1923, 53 blz.

- H. N. Holmes, *Laboratory Manual of General Chemistry*; Macmillan, New-York, 1923, 118 blz.
H. Niebuhr, *Die Reorganisation der englischen Eisenindustrie*; de Gruyter, Berlin, 1923, 138 blz.
R. A. Gregory, *Discovery or the Spirit and Service of Science*; London, Macmillan, 1917, 340 blz.
K. Loris, *Baumaterialien*; Potsdam, Bonness & Hachfeld, 13. Aufl., 200 blz.
The Steaming of Wigan Arley Coal in Vertical Gas Retorts, London, H.M. Stationary Office, 1923.
L. Bock, *Die Konstitution der Ultramarine*; Vieweg, Braunschweig, 1923, 55 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Het verslag van de algemeene vergadering der Nederl. Chem. Vereniging van 28 December zal in de aflevering van 19 Januari worden opgenomen.

* * *

Men vraagt de titels van *nieuwe* boeken, die als handleiding kunnen dienen bij het doen van *proeven bij natuur- en scheikunde-les*.

* * *

De aandacht van belanghebbenden zij gevestigd op de mededeeling van de Wetenschappelijke Commissie der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie op blz. 13 dezer aflevering (vergelijk ook blz. 499 van den vorigen jaargang).

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming gevraagd:

H. C. Burger, Oplossen en groeien van kristallen. Inventaris voor een chemisch laboratorium (glaswerk, statieven, enz.).

De leden van het Algemeen Bestuur en van de Commissiën, die nog vorderingen hebben wegens reis-, verblijf- en bureaukosten over 1923 worden verzocht hunne declaraties, voor zoo ver niet reeds ingediend, vóór 15 Januari e.k. aan ondergeteekende toe te zenden. Declaraties van commissieleden moeten voorzien zijn van de handteekening van den Voorzitter der betreffende commissie.

A. VAN ROSSEM,
Penningmeester.

RECTIFICATIE.

In de verhandeling: „Een afleiding van de vergelijking voor de snelheidsconstante van een monomoleculaire reactie” [Chem. Weekblad 20, 686 (1923)] luidt alinea 5 op pg. 687: „De waarschijnlijkheid, dat men enz.”. Dit moet zijn:

„Denkt men zich een hulpsysteem gevormd uit een systeem van N_1 -molekulen samengesteld volgens verg. (1), doordat van ieder der aanwezige soort molekulen (aangeduid door a, b, c, enz.) één molekuul binnen een bepaald gebied komt, dan is de waarschijnlijkheid, dat een molekuul van de soort a binnen dat gebied komt gelijk aan $\frac{N_a}{N_1}$, voor een molekuul van de soort b:

$\frac{N_b}{N_1}$ enz.”

In de 6e alinea van dezelfde blz. is het woord „systeem” te vervangen door „hulpsysteem”.

H. J. PRINS.