

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijndijk, Telefoon 1449.

Redactie-Commissie: Prof. Dr. N. Schoorl, S. Schwarz, Dr. A. J. C. de Waal, Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — Oproep voor het chemisch-analystexamen. — Dr. A. E. van Arkel en Dr. J. H. de Boer, De chemische binding als electrostatisch verschijnsel, IX. — Dr. J. Zimmermann, Eenige opmerkingen betreffende de bepaling van het totaalgeraniol in citronella-olie. — Personalía, enz. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als leden:

Mej. Ir. G. Dulfer, Schiedam, Nieuwe Haven 73, ass. Nat. Lab. der T. H.

Dr. K. Ebach, Ede, Berkenlaan 18, scheik. b. d. Nederl. Kunstzijdefabr. ENKA te Ede.

Ir. G. H. Scholten, Enschede, Haaksbergerstraat 73.

Aangenomen als buitengewoon lid:

K. H. Klaassens, chem. cand., Groningen, Riouwstraat 31 A.

Candidaat-lid:

H. Goedhart, chem. docts., Utrecht, Hobbemastraat 24; voorgesteld door Drs. J. W. A. van Hengel te Utrecht en Dr. H. van Veldhuizen te Nieuwersluis.

Adresveranderingen:

Mej. C. A. Aronstein, chem. cand., 's-Gravenhage, Malakkastraat 123, tel. 13011.

Dr. A. Claassen, Eindhoven, Guido-Gezellestraat 31, physico-chemicus bij N.V. Philips' Gloeilampenfabr. te Eindhoven.

Ir. M. Cohen, Eindhoven, Boschdijk 340.

Ir. J. P. Dommissie, Leiden, Warmonderweg 29.

J. G. Kerkhof, chem. docts., Breda, Kloosterkazerne, School voor Reserve-officieren.

Dr. K. Posthumus, Bandoeng (N. O. I.), Dagoweg, Chr. Lyceum.

Tijdelijke adresveranderingen:

C. A. Goethals, chem. cand., Veere, Markt, A 158, tel. 13.

Mej. Ir. G. P. de Groot, Leerares, 's-Gravenhage, Groothertoginne-
laan 134, van 8 Juli tot 1 September.

Dr. Jan Smit, 't Joppe (Geld.), „de Bijenkorf" van 12 Juli—1 Sept.

Dr. H. Vermeulen, Groningen, van Speykstraat 4 A.

Vacantieadres van den Secretaris-Penningmeester:

tot 24 Juli postlagernd Wiesbaden;

van 28 Juli tot 10 Augustus:

Brussel, St. Lambrechts Woluwe, Erfprinslaan 176,
daarna weer Verspronckweg 100, Haarlem.

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Aan de R.K. Industrie- en Huishoudschool te Haarlem, Ged. Voldersgracht 22, wordt gevraagd tegen 1 September een leerars (leeraar) in scheikunde voor het geven van 2 lessen per week. Salaris volgens rijksregeling. Sollicitaties in te zenden bij de Secretaresse Mevrouw J. Weustink—van Vlijmen, Wagenweg 4. Inlichtingen verstrekt de Directrice.

Aan de Handelsschool met 5-j. c. te Den Helder vacceert a.s. September de betrekking van leeraar in de scheikunde, warenkennis en nat. historie. De tegenwoordige functionaris is met beide leervakken belast, bovendien nog met enkele uren natuurkunde, te zamen 16 uur (minstens). Rijksregeling 1e klas.

Sollicitaties vóór 25 Juli bij den Secretaris, den Heer J. Delgorge, Hoofdgracht, Den Helder. Inlichtingen verschaft de directeur A. Zuidervliet, Dijkstraat 43, Den Helder.

* * *

Groote industrieele onderneming zoekt scheikundig ingenieur met fabriekspractijk. Zie verder de advertentie in No. 27.

Dr. A. D. DONK, *secretaris-penningmeester.*

Oproep voor het chemisch-analystexamen, te houden in Augustus-September 1929.

Aanmeldingen voor het chemisch-analystexamen kunnen tot uiterlijk 27 Juli a.s. geschieden bij Dr. W. Meijer, Copernicusstraat 44, 's-Gravenhage, postrekening no 105111, tel. 37260.

Aangifte voor het vóórexamen moeten vergezeld gaan van:

- 1^o. geboortebewijs;
- 2^o. volledige inlichtingen omtrent genoten onderwijs;
- 3^o. storting van f10.— voor volledig voorexamen of van f5.— voor een of twee vakken (op postrek. no. 105111).

Aangiften voor het eerste gedeelte moeten vergezeld gaan van:

- 1^o. geboortebewijs;
- 2^o. verkregen getuigschriften (of gewaarmerkte afschriften), op grond waarvan het vóórexamen niet of niet geheel behoeft te worden afgelegd;
- 3^o. opgaaf van gevolgden analisten-cursus of van de personen, die den candidaat hebben opgeleid, gewaarmerkt door de opleiders;
- 4^o. storting van f10.— op postrek. no. 105111.

Aangiften voor het tweede gedeelte moeten vergezeld gaan van:

- 1^o. copie van getuigschrift van met goed gevolg afgelegd eerste deel;
- 2^o. een verklaring, waarin is opgenomen hoeveel dagen per week en hoeveel achtereenvolgende maanden, onmiddellijk aan het examen voorafgaande, de candidaat het werk heeft meegemaakt op een laboratorium, waar regelmatig analytisch onderzoek plaats vindt, geteekend door den onmiddellijken chef van den candidaat. De hierbedoelde tijd moet ten minste één jaar zijn;
- 3^o. een opgaaf van de rubrieken van analyses, waarin de candidaat geëxamineerd wenschte te worden, benevens een lijst van de analyses uit die rubrieken verricht en voorzien van een verklaring van den laboratoriumchef, dat deze analyses tot het geregelde werk van den candidaat behooren;
- 4^o. storting van f25.— op postrek. no. 105111.

N.B. Onvolledige aangiften kunnen oorzaak zijn, dat de candidaten niet worden opgeroepen.

Verzoeken geen geld of postwissels te zenden.

Brieven om inlichtingen, inkomende na 12 Juli, worden eerst na 27 Juli beantwoord.

Het vóórexamen wordt afgenomen op 13 Aug. resp. 14 Aug., of op een der dagen van het mondeling examen van het 1ste gedeelte. Het schriftelijk 1ste gedeelte valt op 13 Aug., terwijl het mondeling gedeelte en de manipulaties zullen beginnen op 23 Aug. Het 2de gedeelte wordt afgenomen begin September.

541.571.2
DE CHEMISCHE BINDING ALS
ELECTROSTATISCH VERSCHIJNSEL. IX.

door

A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER.

§ 17. *Bepaling van de grootte der polariseerbaarheid.*

Er staan principieel verschillende wegen open, om tot de grootte van de constante α , die de deformeerbaarheid voor de verschillende ionen bepaalt, te geraken, daar deze deformeerbaarheid (ook wel polariseerbaarheid genoemd) in verband staat met verschillende fysische verschijnselen, zooals Stark-effect, seriespectra, lichtbreking. De oorzaak van het Stark-effect (splitsing van spectraalijnen in een elektrisch veld) is niet anders dan de deformatie (polarisatie) van atomen of ionen door elektrische velden. Principieel zou men hieruit de waarden der deformeerbaarheid kunnen berekenen. De groote moeilijkheden, die bij de meting van het Stark-effect optreden, sluiten voorloopig dezen weg echter af. Born en Heisenberg⁴²⁾ hebben getracht de deformeerbaarheden van edelgasachtige ionen b.v. Na⁺, Mg⁺⁺, Al⁺⁺⁺ en Si⁺⁺⁺⁺ te berekenen uit de seriespectra van die lichamen, die bestaan uit deze edelgasachtige ionen met nog één electron (het lichtelectron), dus uit de seriespectra van Na, Mg⁺, Al⁺⁺ en Si⁺⁺⁺. Zij veronderstellen daarbij weer, dat als dit lichtelectron ver genoeg verwijderd is van den edelgasachtigen romp, men het elektrische veld van dit electron in de buurt van den romp als homogeen mag beschouwen.

Door het lichtelectron wordt dan in den romp een dipoolmoment opgewekt

$$p = \frac{\alpha e}{r^2}$$

welke dipool omgekeerd weer zijn werking doet gelden op het lichtelectron.

Bij waterstof is deze polarisatie niet aanwezig, omdat daar de romp de naakte kern is en er dus geen electronenwolk gedeformeerd kan worden. Terwijl nu de energie van het spectrum van waterstof kan worden weergegeven door $W = -\frac{A}{n^2}$ waarin n het z.g. totale quantengetal voorstelt, moet voor andere, niet waterstofachtige lichamen, de energie geschreven worden in de door Rydberg en Ritz empirisch gevonden betrekking:

$$W = -\frac{A}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2}\right)^2}$$

Born en Heisenberg veronderstellen nu, dat de oorzaak hiervan juist zetelt in de vermelde polarisatie van den atoomromp, en zij brengen dus de bekende Rydberg-correcties der spectra van deze lichamen in verband met de polariseerbaarheid. Het gelukte hun dan voor enkele ionen de polariseerbaarheid te berekenen en zoo vinden zij b.v. voor $\alpha \cdot 10^{24}$ o.a. de volgende waarden:

Na ⁺	Mg ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Si ⁺⁺⁺⁺
0.21	0.12	0.065	0.043

Wij zien dus, dat bij deze vier ionen, welke allen de neonconfiguratie hebben, de polariseerbaarheid afneemt met toenemende lading. Dit laatste is ook zeer plausibel, daar toch de polariseerbaarheid een maat is voor de gemakkelijheid, waarmee de geheele electronenwolk van het ion kan worden gedeformeerd. Dit zal nu des te gemakkelijker gaan, naarmate de electronen minder vast zijn gebonden. Daar in de genoemde volgorde altijd hetzelfde aantal electronen telkens werdene kernlading, is het ook duidelijk, dat in deze volgorde de polariseerbaarheid moet afnemen. Daar een sterkere binding van eenzelfde electronenaantal ook met zich meebrengt een verkleining van het volumen van het ion, laat zich dus ook algemeen zeggen, dat de polariseerbaarheid zal afnemen bij kleiner wordend volumen. Zoo wordt dan ook voor de reeks der alkali-ionen gevonden:

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$\alpha \cdot 10^{24}$ 0.075	0.21	0.87	1.81	2.79

De uit de spectra gevonden waarden kunnen worden gecompleteerd met behulp van de refractie. Volgens de electromagnetische lichttheorie toch, wordt de breking veroorzaakt door de reactie van de electronen in de atomen op het elektrisch veld van het invallende licht. We zullen dus een kleinere refractie vinden, naarmate de electronen vaster zijn gebonden. Het verband tusschen de deformeerbaarheid en de refractie blijkt weergegeven te worden door de formule:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N_1} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

waarin N_1 voorstelt het aantal atomen per volumeneenheid en n is de grenswaarde van de brekingsindex voor oneindig lange golven, welke dikwijls kan worden afgeleid uit de gemeten brekingsindices, door een dispersieformule van de gedaante:

$$n_\lambda = n + \frac{a}{\lambda^2}$$

Nu kennen wij geen brekingsindices voor vrije ionen en daardoor is het dus ook zonder meer niet mogelijk uit de refractie de polariseerbaarheid der afzonderlijke ionen te berekenen. Wel kan direct de polariseerbaarheid der edelgassen worden berekend, welke natuurlijk geheel bij die van de gelijkgebouwde ionen moeten aansluiten. Zoo past dan de waarde voor neon: $\alpha = 0.392 \cdot 10^{-24}$ geheel in de reeks der bovengenoemde ionen met neonconfiguratie.

De refractie van binaire verbindingen komt tot stand door samenwerking van de refracties der anionen en der kationen. Indien in eerste benadering wordt aangenomen, dat anion en kation elkaar niet beïnvloeden en dat de refractie van de ionen in de zoutroosters gelijk is aan die der gasvormige vrije ionen, dan laat de refractie der verbindingen zich eenvoudig additief samenstellen uit de refracties der ionen, zoodat voor de deformeerbaarheden van binaire verbindingen geldt:

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{3V}{4\pi m} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2}$$

⁴²⁾ Z. Physik 23, 388 (1924).

waarin V het volumen der elementaircel voorstelt en m het aantal moleculen per cel (klipzouttype: 4, caesiumchloridetype: 1).

Daar wij nu de waarden van α voor Li^+ , Na^+ , K^+ enz. uit spectraalgegevens kennen, is het dus mogelijk om de deformeerbaarheden voor de halogeenionen te berekenen uit de refracties van de alkalihalogeniden.

Nu zullen wij straks zien, dat de ionen elkaar in de zoutroosters wel degelijk beïnvloeden en dat de deformeerbaarheden in de kristallen anders zijn dan die der vrije ionen, zoodat het daarom ook niet verwonderlijk is, dat men voor b.v. F^- een andere waarde vindt al naarmate deze is afgeleid uit LiF , NaF of KF . Om echter voorloopig tot een systeem van deformeerbaarheden te geraken, zien Born en Heisenberg van deze secundaire verschillen af en nemen eenvoudig de middelwaarden. Om een idee te geven over de onderlinge verschillen, zooals zij te voorschijn komen uit de verschillende zouten, geven wij volgend lijstje.

Tabel XIV.

$\alpha \cdot 10^{24}$ voor	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
uit Li-zouten	0.848	2.84	3.90	6.02
uit Na-zouten	0.97	3.05	4.16	6.20
uit K-zouten	1.15	3.25	4.45	6.61
Gemiddeld	0.99	3.05	4.17	6.28

Wij zien dat de waarde voor F^- voldoet aan den eisch, dat zij grooter moet zijn dan de waarde voor Ne ($\alpha = 0.382$). Ook de andere halogeenionen passen geheel in de reeks.

Hoewel nu het voor vele berekeningen voldoende is te werken met een constante waarde van α voor elk ion, blijkt het toch, dat de deformeerbaarheid in werkelijkheid niet constant is. Men moet aannemen, dat het steeds moeilijker zal zijn nog grootere verplaatsingen tot stand te brengen, naarmate de electronen reeds verder uit hun evenwichtsstand zijn verschoven. Dit wil dus zeggen, dat de deformeerbaarheid kleiner wordt, naarmate het ion reeds verder gedeformeerd is. De refractie van een gedeformeerd ion zal dus lager zijn dan die van een niet gedeformeerd ion en wel des te lager, naarmate de deformatie grooter is.

Daar nu in alle verbindingen de ladingen en afstanden weer anders zijn, zijn dus telkens de elektrische velden, die de deformatie veroorzaken, weer anders. Eenzelfde ion, b.v. het chloorion zal dus in alle verbindingen weer tot een ander bedrag zijn gedeformeerd, zoodat de ionrefractie van het chloorion in alle verbindingen weer een andere waarde heeft. De hoogste waarde voor de ionrefractie zal men vinden in het vrije, ongebonden ion, dat in het geheel niet is gedeformeerd en waar dus de deformeerbaarheid hare grootste waarde bezit. Dit kwam o.a. al tot uitdrukking in tabel XIV, waar men ziet, dat de deformeerbaarheid der halogeenionen het grootst is in de kaliumzouten, het kleinst in de lithiumzouten. Dit wil op grond van het zoo juist medegedeelde dus zeggen, dat de halogeenionen in de lithiumzouten het meest, in de kaliumzouten het minst gedeformeerd zijn. Dit moet men ook verwachten, daar toch wegens de kleinere afstanden, de elektrische velden, die op de halogeenionen werken, in de lithiumzouten het grootst zijn.

Fajans en Joos⁴³⁾ hebben zich ten doel gesteld met behulp van het gegeven experimenteele materiaal over de refracties de waarden der ionenrefracties af te leiden, zooals zij zouden zijn in den ongedeformeerden gasvormigen toestand, een hypothetische toestand dus. Een groote rol in hun beschouwingen spelen de refracties in zeer verdunde waterige oplossingen, zooals die uit onderzoekingen van Heydweiller en leerlingen bekend zijn. In een verdunde waterige oplossing zijn de positieve en negatieve ionen weliswaar van elkaar gescheiden, maar toch kunnen wij niet zeggen, dat zij daar in een ongebonden en ongedeformeerden toestand voorkomen. Zooals wij later zullen zien, zijn in deze oplossingen de ionen omgeven door een sfeer van gerichte watermoleculen. Bovendien zijn ook deze watermoleculen weer gedeformeerd door het veld der ionen, waaromheen zij gericht zijn. Toch kan men wel weer zeggen, dat de toestand van b.v. het gehydrateerde chloorion in alle verdunde oplossingen van metaalchloriden dezelfde is. Hieruit volgt, dat in deze oplossingen de refractie van het gehydrateerde chloorion wel altijd dezelfde moet zijn. De experimenteel gevonden regel, dat de refractie in oneindig verdunde oplossingen streng additief zijn, is dan ook in dit licht zeer begrijpelijk.

Nu krijgt men bij de bestudeering der refracties van zouten altijd minstens de som van twee ionenrefracties, n.l. die van kation en anion, te zamen. De moeilijkheid is nu te komen tot de afzonderlijke waarden der enkele ionen.

Wasastjerna⁴⁴⁾ had getracht dit probleem op te lossen door uit te gaan van de zuren. Aangezien het waterstofion slechts bestaat uit een naakte kern zonder electronen, kan dit ion ook geen deformeerbaarheid bezitten, moet dus ook de refractiewaarde nul hebben. De refracties der zuren zouden dan gelijk aan die der anionen zijn.

Toch is deze redeneering niet juist. In waterige oplossing toch is ook het waterstofion gehydrateerd. Op de omringende watermoleculen zal het waterstofion een deformeerende werking doen gelden, waardoor de refractie van deze watermoleculen verlaagd is. Bij de bepaling van de refracties der zouten in waterige oplossing moet de refractie van het oplosmiddel worden afgetrokken. Daarvoor wordt nu altijd genomen de refractie van het zuivere oplosmiddel, maar dit zou in het bovenstaande voorbeeld een te groot bedrag zijn. Hoeveel te groot dit bedrag is weten wij niet. Daar echter het waterstofion zoo buitengewoon klein is, zal zijn deformeerende werking extra groot zijn. De verlaging der refractie van het water zal hier bijzonder groot zijn, zoodat waterstofion als basis voor de berekening der refractiewaarden der afzonderlijke ionen dus juist bijzonder ongeschikt is.

Fajans en Joos zijn door de volgende redeneering tot hun doel gekomen. Bij ionen van dezelfde edelgasconfiguratie zal een verhooging van de kernlading met één eenheid meer uitmaken bij den overgang $Z-1$ naar Z , dan bij den overgang Z naar $Z+1$, zoodat altijd zal gelden de ongelijkheid:

$$\dots \left\langle \frac{R_{\text{ion}}^{--}}{R_{\text{ion}}^-} \right\rangle \left\langle \frac{R_{\text{ion}}^-}{R_{\text{edelgas}}} \right\rangle \left\langle \frac{R_{\text{edelgas}}}{R_{\text{ion}}^+} \right\rangle \dots$$

⁴³⁾ K. Fajans en G. Joos, Z. Physik 23, 1 (1924).

⁴⁴⁾ J. A. Wasastjerna, Z. physik. Chem. 101, 193 (1922).

welke ongelijkheid ook reeds uit bovengenoemde waarden voor de polariseerbaarheid, ontleend aan Born en Heisenberg, is te verifiëren.

Nu kennen wij R_{edelgas} en van een of ander zout, b.v. NaF, $R_{\text{F}^-} + R_{\text{Na}^+}$. Weliswaar zijn deze laatste waarden ook weer die uit waterige oplossing, maar de fout zal hier veel minder groot zijn dan bij het waterstofion.

Zoo hebben wij dan als voorloopige waarde :

$$R_{\text{F}^-} + R_{\text{Na}^+} = 3.00$$

$$R_{\text{Ne}} = 1.00$$

$$\frac{R_{\text{F}^-}}{R_{\text{Ne}}} > \frac{R_{\text{Ne}}}{R_{\text{Na}^+}}$$

$$\text{dus } R_{\text{Na}^+} > 0.39$$

Bovendien moet ook $R_{\text{Na}^+} < R_{\text{Ne}}$, dus $R_{\text{Na}^+} < 1.00$. Door vergelijking van NaF en KF weten wij :

$$R_{\text{K}^+} - R_{\text{Na}^+} = 2.03, \text{ dus } R_{\text{K}^+} < 3.03.$$

Daar verder $R_{\text{A}} = 4.20$, is

$$\frac{R_{\text{A}}}{R_{\text{K}^+}} > \frac{4.20}{3.03}, \text{ dus } > 1.39$$

Nu zal ook

$$\frac{R_{\text{Ne}}}{R_{\text{Na}^+}} > \frac{R_{\text{A}}}{R_{\text{K}^+}}$$

Deze relatie kunnen wij op de volgende wijze toelichten. De overgang van Ne op A en van Na^+ op K^+ kunnen wij ons zoo denken, dat de kernlading acht eenheden grooter wordt gemaakt en tegelijkertijd om de eerste groep van acht electronen er een tweede van acht wordt gelegd. Wij mogen wel aannemen, dat de polarisatie hoofdzakelijk in de uiterste groep is te zoeken. Werd nu door de L-groep de effectieve kernlading, welke op de M-groep werkt, acht eenheden kleiner, dan was de relatieve vergrooting der kernlading bij overgang van A op K^+ gelijk aan die bij overgang van Ne op Na^+ en zou de verhouding der refracties ongeveer gelijk zijn. Daar echter de L-groep niet volledig afschermt, wordt de effectieve kernlading bij overgang van A op K^+ minder vergroot dan bij overgang van Ne op Na^+ en krijgt men bovengenoemde ongelijkheid.

Zoo is dan $\frac{R_{\text{Ne}}}{R_{\text{Na}^+}}$ zeker > 1.39

en daar $R_{\text{Ne}} = 1.00$, is dus $R_{\text{Na}^+} < 0.72$,

zoodat we nu reeds weten :

$$0.72 > R_{\text{Na}^+} > 0.39$$

Op soortgelijke wijze voortredeneerende komen zij ten slotte door achtereenvolgende benadering tot de conclusie, dat de waarde van de refractie van het vrije natriumion in ongedeformeerden gasvormigen toestand niet ver van 0.50 verwijderd zal zijn, waarop zij als basis dan $R_{\text{Na}^+} = 0.50$ aannemen.

De waarden voor de andere ionen volgen dan vanzelf :

Tabel XV.

He 0.50	Li ⁺ (0.20)	Be ⁺⁺ (0.1)	B ⁺⁺⁺ (0.05)	C ⁺⁺⁺⁺ (0.03)
F ⁻ (2.50)	Ne 1.00	Na ⁺ 0.50	Mg ⁺⁺ (0.28)	Al ⁺⁺⁺ (0.17)
Cl ⁻ (9.00)	A 4.20	K ⁺ 2.23	Ca ⁺⁺ (1.33)	Sc ⁺⁺⁺ (0.9)
Br ⁻ 12.67	Kr 6.37	Rb ⁺ 3.58	Sr ⁺⁺ (2.24)	Ti ⁺⁺⁺ (0.6)
J ⁻ 19.24	X 10.42	Cs ⁺ 6.24	Ba ⁺⁺ (4.28)	La ⁺⁺⁺ (3.3)

Uit deze refractiewaarden R kunnen wij de polariseerbaarheid berekenen met de boven reeds genoemde betrekking :

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N_1} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}$$

N_1 is het aantal atomen per volumeneenheid. Wanneer N is het getal van Avogadro, dus het aantal atomen per grammelecuul, geldt ook, daar :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{N}{N_1},$$

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} R$$

Wij kunnen dan deze waarden vergelijken met de terzelfder tijd gepubliceerde waarden van Born en Heisenberg. In tabel XVI hebben wij onder elkaar geplaatst de waarden, welke Born en Heisenberg rechtstreeks uit spectrale gegevens afleidden en die welke door Fajans en Joos zijn bepaald.

Tabel XVI.

Waarden voor $\alpha \cdot 10^{24}$.

Born en H.	Li ⁺ 0.075	Na ⁺ 0.21	Mg ⁺⁺ 0.12	Al ⁺⁺⁺ 0.065	Si ⁺⁺⁺⁺ 0.043	K ⁺ 0.87	Sr ⁺⁺ 1.42	Cs ⁺ (3.36)
Fajans en Joos	0.079	0.20	0.11	0.067	0.039	0.88	(0.88)	2.5

Beide, volkomen onafhankelijke methoden, leveren dus zeer goed overeenstemmende waarden. Fajans en Joos achten hun waarde voor Sr^{++} te laag, terwijl juist Born en Heisenberg hun waarde voor Cs^+ met een vraagteekken voorzien.

§ 18. *Verandering der refractie.* Behalve bij de edelgassen komen nu deze waarden in werkelijkheid bijna nooit voor, daar in alle verbindingen de ionen elkaar deformeeren. Nu is de deformeerbaarheid (refractie) der anionen blijkens het voorafgaande veel grooter dan die der kationen, terwijl juist omgekeerd het deformeerende elektrische veld der kationen, ten gevolge van hun kleiner volumen, grooter is dan dat der anionen bij dezelfde lading. Het gevolg hiervan zal zijn, dat in de meeste verbindingen voornamelijk de anionen een deformatie zullen ondergaan. Duidelijk wordt dit b.v. al gedemonstreerd bij de vergelijking van de refracties der alkalihalogeniden in vasten toestand en in verdunde oplossing. In de meeste gevallen zijn de refracties in verdunde oplossing grooter dan in de vaste zouten. In het vaste zout is het voornaamste effect, dat de verlaging der refractie teweeg brengt, de polarisatie van de anionen door de kationen. Bij het oplossen in water wordt dit effect vervangen door de polarisatie van de watermoleculen door de kationen. Nu is de polariseerbaarheid van water betrekkelijk klein ten opzichte van de polariseerbaarheden der meeste anionen. Zoo zal in verdund waterige oplossing de refractie van KCl nog vrijwel kunnen worden voorgesteld door de som der refractie van het vrije K^+ ion en het vrije Cl^- ion. In vasten toestand echter zal het Cl^- ion door het K^+ ion zijn gedeformeerd, waardoor de refractie is verlaagd. Het verschil $R_{\text{opl.}} - R_{\text{vast}}$ heeft hier een positieve waarde. Deze waarde wordt nu grooter, indien men van fluoriden over chloriden en bromiden naar jodiden overgaat, hetgeen ook begrijpelijk is, daar het J^- het meest, F^- het minst deformeerbaar is. Verder zijn ook de verschillen bij de lithiumzouten het grootst, wat ook te verwachten is, daar het lithiumion de grootste deformeerende werking uitoefent.

De deformatie van het anion zal dus grooter zijn, naarmate het deformeerende kation kleiner is, of grootere lading draagt. Zoo wordt dan de refractie

van het vrije fluor-ion, welke 2.50 bedraagt, in de volgende verbindingen verlaagd tot de aangegeven waarde :

2.28	in MgF_2
1.94	in SF_6

De waarde van het vrije chloorion is 9.00, terwijl in verbindingen o.a. voorkomen :

in BCl_3	: 6.97
in CCl_4	: 6.61
in $SiCl_4$: 7.01

Hetzelfde vinden wij bij het broomion. De waarde voor het ongedeforbeerde ion bedraagt 12.67; we vinden echter

in BBr_3	: 9.97
in $SiBr_4$: 10.2

Ook bij het zuurstofion vindt men natuurlijk iets dergelijks. De waarde voor het vrije O^{--} zal ongeveer 7 bedragen; is daarentegen

in BeO	: 3.2
in MgO	: 4.2
in CaO	: 6.1
in Al_2O_3	: 3.4
in CO_2	: 3.33
in SiO_2	: 3.56
in TiO_2	: 6.2
in SO_3	: 3.65

Bijzonder groot moet wel het deformeerende veld van het positieve waterstofion zijn, daar toch dit ion, tengevolge van zijn kleinheid, zeer dicht tot andere ionen kan naderen. Aan de volgende reeks refractiewaarden is dit dan ook te merken :

O^{--} : ~ 7 , OH^- : 5.10, OH_2 : 3.76, OH_3^+ : 3.04

Dit laatste ion OH_3^+ is het waterstofion, zooals het in verdunde oplossingen van zuren voorkomt; men moet zich denken, dat van alle, bij de hydratatie vastgelegde, watermoleculen zich één in meer directe binding heeft begeven, waarop wij later, bij de bespreking der hydratatie, nog terug komen.

Het eerste H^+ ion deformeert het sterkst, het tweede reeds minder sterk, daar het geheel nu reeds minder deformeerbaar was geworden enz.

Bij NH_3 is de refractiewaarde van het vrije N^{--} , welke naar schatting ongeveer 22 zou bedragen, door drie H^+ ionen verlaagd tot 5.5, terwijl zooals te begrijpen is de refractiewaarde voor het NH_4^+ nog lager, n.l. 4, is.

In het hier besproken werk van Fajans en Joos wordt ook nog CH_4 beschouwd. Zij nemen daarbij nog, evenals Kossel aan, dat de koolstof als negatief ion, waterstof als positief ion optreedt. Nu hebben wij echter in § 6 gezien, dat er meer voor valt te zeggen, om CH_4 opgebouwd te denken als CCl_4 en waterstof dus hier als halogeen te beschouwen.

Om dan een methaanmolecuul op te bouwen, moeten wij uitgaan van het viervoudig positieve koolstofion en vier negatieve waterstofionen. De refractiewaarde zal dan in dit geval hoofdzakelijk moeten worden gegeven door de negatieve waterstofionen, daar de bijdrage van koolstof (0.03, zie tabel XV) slechts klein is. Nu weten wij niet, hoe groot de refractiewaarde voor het vrije negatieve waterstofion is; op grond van de tabel kunnen wij echter aannemen, dat zij inligt tusschen 2.5 en 0.5. Daar de negatieve waterstofionen echter vrij ijl zijn gebouwd (enkelvoudig geladen positieve kern en twee electronen) zal de deformeerbaarheid toch

betrekkelijk groot moeten zijn, zoodat vermoedelijk de waarde slechts weinig kleiner dan die voor het fluorion (2.5) zal zijn. In CH_4 zijn dan echter de negatieve waterstofionen sterk gepolariseerd door het viervoudig positief geladen koolstofion, zoodat de refractie kleiner wordt. Uit de waarde voor CH_4 , n.l. 6.546, volgt na aftrek van 0.03 voor het koolstofion 6.52 voor de vier waterstofionen, dus voor elk 1.63.

Ongeveer deze waarde moet men ook in de gemengde waterstof-halogeen koolstofverbindingen terug vinden. Tengevolge echter van zijn betrekkelijk klein volumen zal waterstof ook een vrij sterke deformatie kunnen uitoefenen. Daar nu de waterstofionen zelf ook sterk deformeerbaar zijn, is het te verwachten, dat zij *elkaar* zullen deformeeren, wanneer zij opeengehoopt voorkomen. Indien dus de waterstofionen opeengehoopt voorkomen, moet de refractie per waterstofion grooter zijn, dan wanneer ze afzonderlijk staan, daar de waterstofionen het veld van het koolstof verzwakken. Zoo vinden wij dan ook bij de halogeenverbindingen in de methaanreeks⁴⁵⁾ de refractie per waterstofion :

in CH_4	1.63
in de CH_3 groep	—
in de CH_2 groep	1.56
in de CH groep	1.51

en bij de reeks der aethaanverbindingen :

in de CH_3 groep	1.71
in de CH_2 groep	1.59
in de CH groep	1.48

De verhooging der refractie door opeenhooping der waterstofionen wordt ook duidelijk gedemonstreerd door vergelijking van isomeren. Zoo geven wij hier de volgende refractiewaarden :

CH_2ClCH_2Cl	: 21.02	CH_3CHCl_2	: 21.17
CH_2BrCH_2Br	: 26.99	CH_3CHBr_2	: 27.44
$CH_2ClCH_2Cl_2$: 25.83	CH_3CCl_3	: 26.22
$CH_3CH_2CH_2Br$: 23.67	$CH_3CHBrCH_3$: 24.07

Hieruit blijkt dus, dat zelfs voor de organische verbindingen de beschouwingen over den invloed der ionen op elkaar, hun geldigheid ten deele behouden, wat er dus op wijst, dat ook in de organische verbindingen de heteropolaire binding nog een belangrijke rol speelt, hoewel hier zeker ook een gedeeltelijk homoiopolaire binding moet worden aangenomen.

543.8 : 668.524.2

EENIGE OPMERKINGEN BETREFFENDE DE BEPALING VAN HET TOTAALGERANIOL IN CITRONELLA-OLIE

door

J. ZIMMERMANN.

Onder het totaalgeraniol-gehalte van een citronellaolie verstaat men, zooals bekend is, de som van acetyleerbare bestanddeelen (alkoholen, citronellal) en esters, die de olie bevat. De bepaling geschiedt op de bekende wijze¹⁾ door acetylatie

⁴⁵⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Z. physik. Chem. 122, 161 (1926).

¹⁾ Gildemeister und Hoffman, Die Aetherischen Oele, I, II, Aufl., 594.

van de olie en latere verzeeping der gevormde azijnesters.

In de laatste jaren werd herhaaldelijk aan deze bepalingmethode getornd. De Jong en Reclaire²⁾ hebben vastgesteld, dat bij de bepaling van het totaalgeraniol in een en hetzelfde monster citronellaolie op twee verschillende laboratoria, de uitkomsten $\pm 2\%$ van elkaar afwijken, zonder een reden voor deze afwijkingen aan te geven en dat men voor de acetylatie 80%-ig anhydride gebruiken kan, omdat anhydride van een hoger gehalte dan 80% van geen invloed is op de analyse-uitkomsten.

Reclaire en Spoelstra³⁾ hebben gevonden, dat bij het gebruik van anhydride van een hoger gehalte dan 80% de analyse te hoge cijfers oplevert en in dit geval de analyseresultaten van hetzelfde monster olie op twee verschillende laboratoria verkregen onderlinge verschillen van 5.5% vertoonen. Zij schrijven dit verschijnsel toe aan de vorming van wisselende hoeveelheden van citronellaldiacetaat bij de acetylatie van de olie.

Dupont en Labune⁴⁾ hebben in een zeer uitvoerige studie de bevindingen van Reclaire en Spoelstra betreffende de citronellaldiacetaatvorming bevestigd. Deze auteurs hebben o.a. bij een over de bisulfietverbinding geïsoleerd citronellal door acetylatie bepaald, 103% gevonden, welk hoog cijfer ook zij aan de vorming van citronellaldiacetaat bij de acetylatie toeschrijven.

Over de acetylatie van aldehyden in het algemeen zijn in de literatuur zeer uitvoerige gegevens te vinden⁵⁾, die daarop neerkomen, dat sporen van minerale zuren, hoofdzakelijk zwavelzuur, bij de acetylatie van deze verbindingen de vorming van diacetaat katalyseren. Wohl en Maag⁶⁾ hebben bovendien vastgesteld, dat een overmaat van azijnzuuranhydride het rendement van aldehyddiacetaat verlaagt en dat sporen water de vorming daarvan katalyseren. Het spreekt van zelf, dat het aldehyd citronellal in dezen geen uitzondering zal maken en het kwam mij van belang voor dit uitdrukkelijk voor dit aldehyd vast te stellen.

Voor dit doel was het eerste vereischte, om over zuiver materiaal te beschikken. Het bleek namelijk, dat zelfs het acidum aceticum anhydricum, pro analysi zoowel zoutzuur als zwavelzuur bevatten kan.

Door eenvoudig fractioneren verkrijgt men een absoluut zwavelzuurvrij anhydride; daarentegen is het bijna onmogelijk het zoutzuur daaruit quantitief te verwijderen. Na lang schudden met zilveracetaat en herhaaldelijk fractioneren verkrijgt men ten slotte een anhydride, dat met water verdund, na toevoegen van salpeterzuur en zilvernitraat slechts een zeer zwakke opalescentie vertoont.

Van het citronellal, dat voor ondervolgende proeven gebruikt werd, werden verscheidene preparaten over de bisulfietverbinding gezuiverd⁷⁾; zij vertoonen de volgende cijfers (tabel I).

In tabel II zijn de analyseresultaten van bovengenoemde citronella-monsters vermeld, zij werden

²⁾ Perfumery Essential Oil Record 13, 319 (1922).

³⁾ Perfumery Essential Oil Record 18, 130 (1927); Mededeel. Koloniaal Inst. No. 31 en 36.

⁴⁾ Chimie & Industrie 17, 905 (1927).

⁵⁾ Wegscheider und Späth, Monatsh. 30, 825 (1909); Knoevenagel, Ann. 402, III.

⁶⁾ Ber. 43, 3291 (1910).

⁷⁾ Pharm. Tijdschr. Nederl.-Indië 9.

Tabel I*).

	S.G.27.5°	N _D ^{28°}	α_D^{28}	% citronellal bep. d. titr.
I	0.8509	1.4436	+10°11'	97.8
II	0.8519	1.4434	+10°43'	97.9
III	0.8513	1.4435	+10°15'	97.5
IV	0.8510	1.4432	+10°22'	97.3

verkregen door acetylatie met het gezuiverde anhydride en met hetzelfde anhydride na toevoeging van respectievelijk zoutzuur (± 200 mg per 100 cc) en zwavelzuur (± 200 mg per 100 cc).

Wordt het anhydride dadelijk na het toevoegen van het zwavelzuur, voor de acetylatie van citronellal gebruikt, zoo zijn de analyse-uitkomsten meer of minder dezelfde als die van zuiver anhydride. Eerst na 10—12 dagen staan constateert men afwijkingen, zooals die in de tabel te vinden zijn.

Tabel II.

	Esterget. na acetyl m. zuiver anhydr.	% citronellal	Schijnb. esterget v. h. oorspr. citronellal	A. E. minus schijnb. esterget.	% citron
I	286.8	100.5	7.1	297.7	97.3
II	287.1	100.1	8.3	278.8	96.9
III	286.2	100.2	7.4	278.8	96.9
IV	286.9	100.5	6.8	280.1	97.5

	Esterget. na acetyl. m. HCl houd. anhydr.	% citronellal	Esterget. na acetyl. m. H ₂ SO ₄ houd. anhydr.	% citronellal
I	286.8	100.5	293.0	103.3
II	286.4	100.3	292.0	102.8
III	287.1	100.0	290.0	101.9
IV	287.0	100.8	294.5	103.9

In tabel II is te zien, dat zoutzuurhoudend anhydride in tegenstelling met zwavelzuurhoudend, van geen invloed is op de analyseresultaten.

Weliswaar vertoonen de citronellalbepalingen door acetylatie met zuiver anhydride verkregen, tot $\pm 2-3\%$ hogere uitkomsten dan die door titratie, maar deze afwijkingen zijn toe te schrijven aan een schijnbaar estergetal van het oorspronkelijke citronellal. Trekt men het schijnbare estergetal van het acetylestergetal af, dan komen de cijfers volgens beide methoden verkregen zeer goed overeen (kolom 4 en 5, tabel II).

Het is bekend, dat aldehyden met alkali verschillende reacties ondergaan, waarbij alkali verbruikt wordt (bij het citronellal condensatie en splitsing van de dubbele binding, hierover t.g.t. uitvoeriger). Het alkaliverbruik neemt toe met de concentratie daarvan.

Dat de concentratie van de loog, die voor de verzeeping van de azijnesters van citronellaolie gebruikt wordt, van invloed is op de analyse-uitkomsten, heb ik vastgesteld door de esters te verzeepen met loog van 0.42n en 0.52n.

In tabel III ziet men een achttal monsters citronellaolie, bij welke de azijnesters met loog van verschillende concentratie verzeept werden. Loog van 0.52n levert tot 2.4% hogere uitkomsten dan loog van 0.42n op.

*) De cijfers van deze en de volgende tabellen zijn gemiddelden van meerdere bepalingen, die onderling eenige tiende % verschillen; ze zijn slechts een klein deel van een reeks gegevens, die in den loop van verscheidene jaren verzameld werden en die alle van dezelfde orde zijn.

Tabel III.

loog	monster							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	% totaalgeraniol							
0.42 n	85.2	86.5	85.2	88.0	84.4	88.9	87.6	85.6
0.52 n	87.1	89.0	87.3	89.5	86.2	91.3	89.8	87.4

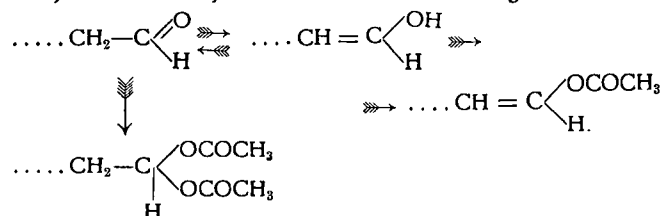
Uit het tot dusver gezegde blijkt duidelijk, dat bij de acetylating van citronellal alleen dan diacetaat gevormd wordt, wanneer de voorwaarden vervuld zijn, onder welke aldehyden in het algemeen diacetaten opleveren en dat de afwijkende analyse-resultaten van een en hetzelfde monster citronellaolie op twee verschillende laboratoria verkregen, te wijten zijn aan verschillende zuiverheid van de gebruikte reagentia en de verschillende concentratie van de loog, die voor de verzeeping van de azijnesters gebruikt wordt.

Gebruikt men voor de acetylating van citronellaolie zuiver en droog materiaal en bepaalt men met dezelfde loog, die voor de verzeeping van de azijnesters gebruikt wordt, het estergetal in de oorspronkelijke olie, trekt dit estergetal van het acetylergetal af, dan verkrijgt men zelfs een, op 1—2% na, juist inzicht van de in de olie aanwezige acetyleerbare bestanddeelen.

Volledigheidshalve wil ik hier nog opmerken, dat de hier aangehaalde bepalingen uitgevoerd werden met 95—96% anhydride, dat de olie na de destructie van de overmaat daarvan, eerst met 50 cc zoutoplossing, dan met 50 cc eener verzadigde oplossing van natriumbicarbonaat en ten slotte drie keer met zoutoplossing uitgeschud werd. Het uitschudden met bicarbonaat heeft het voordeel, dat de olie geen emulsie vormt en dat later bij het neutraliseren van de afgewogen olie met 0.1 n loog, een constante hoeveelheid daarvan verbruikt wordt.

Waarom zwavelzuur de vorming van diacetaat bij de acetylating van aldehyden veroorzaakt, lijkt mij het ondervolgende schema van het verloop van de reactie duidelijk te maken.

De vorming van monoacetaat kan alleen plaats vinden, wanneer het aldehyd geëmoliseerd is⁸⁾. Het is bekend, dat natriumacetaat bij de acetylating van aldehyden als enolisator werkt. Men heeft dus in het acetylating-mengsel primair een evenwicht van de aldo- en enolform; door vorming van enolacetaat en instellen van een nieuw evenwicht wordt geleidelijk alle aldehyden in monoacetaat omgezet.



Bevinden zich in het acetylatingmengsel enolen, die niet geacetylerd worden, dan wordt het evenwicht van rechts naar links verschoven en er vormt zich aldehyddiacetaat. En dit is zeer waarschijnlijk

⁸⁾ Volgens Wohl en Maag i.c. is de veronderstelling van Semmler, dat het aldehyddiacetaat uit het enolacetaat ontstaat, onjuist. Deze auteurs nemen op grond van verschillende feiten het omgekeerde aan.

het geval, indien het anhydride zwavelzuur bevat.

K. J. P. Orton, H. B. Watson en H. I. Hughes⁹⁾ hebben bij de bestudeering van de broomadditie aan azijnzuuranhydride vastgesteld, dat natriumacetaat de broomadditie vertraagt, HCl van geen invloed is en dat zwavelzuur de broomadditie bevordert. Zij nemen aan, dat het broom gedeeltelijk aan de enolform van het anhydride geaddeerd wordt.

Bij de acetylating van aldehyden met zwavelzuurhoudend anhydride wordt dus het bovengenoemde evenwicht door het enol van de anhydride van rechts naar links verschoven en aldus aldehyddiacetaat gevormd.

Zusammenfassung. Bei der Acetylierung von Citronellaöl, wie sie zur Bestimmung des Totalgeraniols ausgeführt wird, kann das Citronellal nur dann Citronellaldiacetat bilden, wenn die Bedingungen erfüllt sind, unter denen Aldehyde im allgemeinen Diacetate liefern.

Diese Bedingungen sind unreine, Schwefelsäure enthaltende Reagentien und Spuren von Wasser.

Die Abweichungen, die man bei der Bestimmung des Gesamtgeraniols in derselben Probe Citronellaöl, die in zwei verschiedenen Laboratorien analysiert wird, feststellt, werden durch die Verwendung von Reagentien verschiedener Reinheitsgrade und alkoholischer Lauge verschiedener Konzentration verursacht.

Die Konzentration der Lauge, die zur Verseifung des acetylierten Oeles verwendet wird, ist von Einfluss auf die Resultate der Analyse. Es wurde festgestellt, dass 0.52n Lauge bis 2.5% höhere Ergebnisse liefert als 0.42n. Bestimmt man die Esterzahl des ursprünglichen Oeles und zieht diese von der Acetylerzahl ab (beides mit der gleichen Lauge), so erhält man, bis auf $\pm 2\%$, ein gutes Bild von den im Oele anwesenden acetylierbaren Bestandteilen.

Bedingung für die Bildung von Enolacetaat bei der Acetylierung von Aldehyden ist, dass diese enolisieren. Enthält das Anhydrid Schwefelsäure so verursacht diese eine teilweise Enolisierung des Anhydrids, die die Enolisierung des Aldehyds verhindert und man erhält so Aldehyddiacetaat.

Buitenzorg (Java), April 1929.

PERSONALIA, ENZ.

J. C. Berntrop †. Johan Conrad Berntrop werd 19 Oct. 1849 te Weesp geboren, waar zijn vader Luthersch predikant was. Hij verloor zijn beide ouders op zeer jeugdigen leeftijd en werd opgevoed door een paar tantes te Doetinchem, waar hij het gymnasium afliep. Hij legde vervolgens het assistent-apothekersexamen af, waarna hij de apotheken van Jacobs & Houwing te Arnhem en Dr. Bolkéstein te Hoofddorp beheerde. Op 1 Mei 1879 werd hij benoemd tot assistent bij den gemeentelijken keuringsdienst van voedingsmiddelen, die onder leiding van drie inspecteurs stond, van welke G. H. Hoorn chemicus was. In 1891 werd de gemeentelijke Gezondheidsdienst ingesteld¹⁾; directeur was eerst Dr. R. H. Saltet, daarna Dr. H. G. Ringeling. Van het chemisch laboratorium werd Dr. L. Th. Reicher in 1893 chef, de Heer Berntrop le assistent-scheikundige. Hoewel hij hoofdzakelijk autodidact was, breidde Berntrop zijn kennis o.a. uit door colleges te volgen bij de hoogleeraren van 't Hoff, Forster en Gunning, terwijl hij later ook bij Prof. Behrens te Delft heeft gewerkt. Te zamen met den Heer Jansen heeft hij,

⁹⁾ Chem. Zentr. 1928, I, 29.

¹⁾ Zie Chem. Weekblad 5, 526 (1908).

alvorens zijn betrekking bij den gemeentelijken Gezondheidsdienst te aanvaarden, ook een suikerlaboratorium geleid.

Berntrop werkte gaarne aan de uitwerking van praktische problemen; zoo werden in 1887 op de binnenplaats van het raadshuis te Amsterdam, in tegenwoordigheid van verschillende autoriteiten, welgeslaagde proeven genomen ter demonstratie van de door hem uitgewerkte methode tot het onbrandbaar maken van tooneelattributen.

Voordat de vloeibare brandstoffen in de techniek waren ingevoerd, zag Berntrop het groote belang in van het gebruik ervan. Hij zocht de oplossing van dit probleem in een andere richting en bracht petroleum en petroleumresidu's te zamen met allerlei afvalstoffen in een vasten briquetvorm; de briquetten konden zonder te vervloeien als stookmateriaal gebezigd worden. Deze vinding, destijds van groot belang voor de scheepvaart, werd in vele landen gepatenteerd. Een aanbieding, de patenten voor een groot bedrag te verkoopen, werd, helaas, door hem van de hand gewezen. De verkoopsom zou Berntrop ongetwijfeld in staat hebben gesteld zijn praktische en wetenschappelijke gaven beter te ontplooien. (Korten tijd daarna leerde men de vloeibare brandstoffen als zoodanig verstoken en had zijn uitvinding veel van haar waarde verloren).

Later werkte hij o.a. een methode uit, om ziektekiemvrij drinkwater van elke gewenschte hardheid te bereiden. Wat zijn chemisch-analytische vindingen betreft, kan o.a. gewezen worden op zijn methode tot het bepalen van kleine hoeveelheden lood in water, die tot bepaling van het vetgehalte van brood (en het onderzoeken, of men al dan niet met melkvet te doen heeft), die voor het aantoonen en bepalen van zeer geringe hoeveelheden arseen. Ook werkte hij een methode uit om te onderzoeken of de desinfectie van een lokaliteit met behulp van formaline voldoende is geweest²⁾.

Van zijn publicaties kunnen wij de volgende noemen:

Eine einfache Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung minimaler Bleimengen in Wasser. Chem.-Ztg. 20, No. 103 (1896).

Over de bepaling van het vetgehalte van tarwebrood en het beantwoorden der vraag of brood met melk, met water, of onder toevoeging van een ander vet dan melkvet, is gebakken. Tijdschr. toegep. scheik. en hyg. 5, 1 (1901).

Groenkleuring van spijzen door zinkverbinden. Ibid. 5, 240 (1901). Ueber die Bestimmung des Fettgehaltes von Weizenbrot und die Beantwortung der Frage ob dasselbe mit Milch, mit Wasser oder unter Hinzufügung eines anderen Fettes als Milchfett gebacken ist. Z. angew. Chem. 1902, Heft 6. (Deze methode is nog in den Codex alimentarius voorgeschreven).

Bijdrage tot het opsporen van kleine hoeveelheden arseen. Chem. Weekblad 1, 832 (1903—1904), ook Z. anal. Chem. ³⁾.

Over de quantitative bepaling van het arseengehalte van arseen-spiegels. Chem. Weekblad 3, 315 (1906).

Ontwerp eener methode tot het verkrijgen van zuiver drinkwater. Medisch Weekblad 18 Sept. 1909.

Gewijzigde methode tot het verkrijgen van ziektekiemvrij drinkwater van elke gewenschte hardheid uit ieder zoetwater. Tijdschr. Soc. Hyg. 12 (1910).

Het bepalen van het gehalte aan arsenicum in behangselpapier. Chem. Weekblad 20, 299 (1921).

Berntrop werd op 72-jarigen leeftijd, in 1922, gepensioneerd. Hij overleed 22 Mei 1929.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Onderzoek van enkele ternaire stelsels in verband met de oplosbaarheid van geneesmiddelen in glycerine”, de Heer J. W. Birza, apotheker te Amsterdam.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Constitutiebepaling door verdringing van groepen uit de benzolkern”, de Heer J. W. Dieneske, geboren te Maassluis.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot apotheker Mejuffrouw Th. M. L. van den Hurk en de Heeren J. H. Koen en H. J. Otten.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, Mejuffrouw M. L. J. Höppener en de Heer J. F. Lakke.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd: voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames G. J. Hameeteman en G. Veen; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E. Meijuffrouw L. Schuuring en de Heeren P. de Haas, N. Huisman (met lof), G. J. van Kolmeschate en L. Schultink.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Onderzoek naar de betrekking tusschen de physiologische werking en het gehalte aan anthrachinonderivaten in den bast van Rhamnus Purshiana en de daaruit bereide extracten”, de Heer J. D. van de Graaff.

* * *

Het lid onzer Vereeniging Dr. F. A. Freeth is, met den bekenden deskundige op het gebied van explosiva W. Rintoul, benoemd tot leider van de Research-afdeeling van de Imperial Chemical Industries Limited.

* * *

Ir. Th. Wemmers, leeraar aan de Gem. H.B.S. te Dordrecht, is benoemd tot directeur van en leeraar aan de R.H.B.S. te Zaltbommel.

* * *

De Heer Wouter Bosch, chem. doct., is voor den cursus 1929—1930 benoemd tot assistent in de chemie aan de Universiteit van Minnesota, te Minneapolis, U. S. A.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde K. de Heer J. P. Groenhof.

* * *

Bij het Centraal Bureau voor de Statistiek te 's Gravenhage is verschenen een statistiek van voortbrenging en verbruik van de fabrieken van aardappelmeele en verwante producten 1927—1928.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Gedurende Juli en Augustus lette men er goed op de gecorrigeerde drukproeven terug te zenden aan het adres, dat daarop is aangegeven.

* * *

Niet gebruikt wordende jaargangen en afleveringen van het Chemisch Weekblad. In verband met eenige aanvragen, o. a. van Vlaamsche bibliotheken, wordt men vriendelijk verzocht jaargangen en afleveringen van het Chem. Weekblad, op het bezit waarvan men niet meer prijs stelt, *begin September* aan het Redactie-bureau, Hooge Rijn-dijk 11, Leiden, te zenden.

* * *

Verschenen is een nieuwe uitgaaf van de Alfabetische Naamlijst van de ingenieurs en technologen, gediplomeerd aan de Koninklijke Akademie 1846—1864, de Polytechnische School 1865—1905 en de Technische Hoogeschool 1906—1929 (uitgave van de Vereeniging van Delftsche Ingenieurs, secretariaat: 's Gravenhage, Prinsessegracht 23). Zooals men bij raadpleging zal opmerken, ontbreekt nog menige scheik. ingenieur onder de leden der Nederl. Chem. Vereeniging. Wie wijst hen op het werk onzer Vereeniging en stelt hen als lid voor?

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming aangeboden:
Zeitschr. f. angew. Chemie, 1905—1926 en de daarbij behorende Chemische Industrie 1922—1925.
General Register der Zeitschr. f. angew. Chemie, 1887—1907, uniform geb. in kartonnen band.
„Wuna” microscoop met 3 obj. (3 en 7 voor inv.), 5 oc. (2, 4, comp. oc. 8, 12, microm. oc. 2), draaibare tafel, achteroverklapbaar en fijnregeling.

Ter overneming gevraagd:
Codex Alimentarius, afl. water.

De hoofdredacteur (redacteur-administrateur) zal gaarne ontvangen: jaargangen en afleveringen van Recueil en Chem. Weekblad, op 't bezit waarvan men niet meer prijs stelt.

²⁾ Chem. Weekblad 5, 378 (1908).

³⁾ Zie ook W. H. Bloemendal, diss. Leiden 1908.