

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 15, telefoon 648
(part. adres: Hooge Rijndijk 11, telefoon 1449).

Redactie-Commissie: Dr. G. C. A. van Dorp, Prof. Dr. N. Schoorl, S. Schwarz, Dr. A. J. C. de Waal.

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. — Aanbieden en gevraagde betrekkingen. — Résumés in een vreemde taal. — Ledenlijst. — Doct. L. W. Janssen, Potentiaalmeting van cellen met hoogen weerstand met behulp van een audion. — Ir. B. Elema, De glaselectrode en hare toepassing voor de bepaling van de waterstofionenconcentratie. — Mej. Ir. J. J. Dingemans, Het aantoonen van waterglas in waschmiddelen. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Ledenlijst. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als lid:

Ir. F. W. van der Vring, Breda, Ceresstraat 51, bact. scheik. van den Brabantschen Zuivelbond.

In het Chem. Weekblad van 14 Maart j.l. werd vermeld, dat Dr. J. Zimmermann, Buitenzorg (N.O.I.), scheik. aan het Analyse-Laboratorium, als „buitengewoon-lid” is aangenomen, dit moet zijn als „lid”.

Aangenomen als buitengewoon lid:

F. H. van Heel, stud. scheik. ing., Delft, Oude Delft 81.

Candidaat-buitengewoon lid:

D. J. Rijks, chem. stud., Leiden, Zoeterwoudsche Singel 93; voorgesteld door Dr. J. van Alphen te Voorschoten en Drs. M. H. Werther te Katwijk.

Adresveranderingen:

Ir. A. A. Adler, den Haag, van Lennepweg 28.
Dr. W. F. Proost, Amsterdam (C), Prinsengracht 758.
Ir. A. J. P. van der Burgh, den Haag, Vivienstraat 98, tijd. ing. bij den Rijkswaterstaat.
Dr. H. de Graaf, Delft, Nieuwe Laan 44, ass. a. h. Lab. van Microbiol. T. H.
Ir. F. van Daalen, Balik Papan, Borneo (N.O.I.), Pantjoer 52, scheik. ing. bij de B. P. M.
Ir. E. A. J. H. Nicolas, Bilthoven, Sweelincklaan 12, raadgevend technoloog, tel. 26321.
Dr. N. J. A. Taverne, den Haag, van Aerssenstraat 4, tel. 552550.
J. G. Frielink, chem. stud., Leiden, Lokhorststraat 21a.
Dr. L. H. Louwe Kooymans, den Bosch, Isabella Kazerne, Mitrailleur-Compagnie reg. Wielrijders (tijdelijk); adj. scheik. bact. b. het Rijksbur. v. Drinkwatervoorz.
Dr. H. G. K. Westenbrink, Amsterdam (Z), Dintelstraat 82hs, 1e ass. b. d. Physiologische Chemie.
Ir. J. P. Dommis, Rotterdam, Rochussenstraat 381A, ing. Gemeente-Gasbedrijf Rotterdam.

Tijdelijke adresverandering:

Dr. Joh. Booy, Innsbrück (Oostenrijk), Pension Winter, Claudia-platz 3.

Adresverbetering:

Ir. J. C. Wolterbeek, Rossland, B. C., Canada, ing. b. d. Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada te Trail B. C.

Gevraagd de adressen van de heeren T. J. F. Muschter en Ir. C. J. Vergeer.

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Gezocht voor uitzending naar Indië voor den Dienst van 's Lands Caoutchoucbedrijf bij de Palmoliefabriek Majang S.O.K. een scheikundig ingenieur, bij voorkeur met bedrijfservaring; niet ouder dan 30 jaar. Aanvangssalaris afhankelijk van ervaring. Verzoeken brieven met uitvoerige inlichtingen en referenties te richten tot den heer H. J. van Hasselt, Ieplaan 85a, Den Haag.

Burgemeester en wethouders van Breda roepen sollicitanten op naar de betrekking van adjunct-scheikundige bij den Warenkeuringsdienst voor het gebied Breda. Salarisgrenzen f 3200.— tot f 3700.—. Vereischt wordt het diploma van scheikundig ingenieur of apotheker of de graad van doctor in de chemie of pharmacie. Zie verder de advertentie in afl. 11.

Chemicus voor Argentinië gezocht, beneden 30 jaar, bij voorkeur met praktijk in lak-, verf-, lederfabriek. Kennis van de Duitsche taal noodzakelijk. Zeer uitvoerige brieven te richten tot den heer Van Haaren, Wyneghem, Antwerpen.

Chemische fabriek in het Oosten des lands zoekt manl. of vrouwel. scheikundige voor hoofdzakelijk praeparatief werk. Bekendheid met textiel is een aanbeveling. Zie verder de adv. in No. 12.

Bij den Keuringsdienst van Waren voor het gebied Dordrecht is te vervullen de betrekking van (adjunct-) scheikundige. Salaris f 3000.—f 3600.—, resp. f 3900.—f 4700.— 's jaars. Pensioenbijdrage 8½% tot f 3000.—, daarboven 3%. In aanmerking komen scheikundigen, die een wetenschappelijke opleiding hebben genoten. Kennis van microscopie en bacteriologie strekt tot aanbeveling. Soll. (op zegel) met uitvoerige inlichtingen vóór of op 11 April a.s. bij den Directeur, Nieuwstraat 38, Dordrecht.

Dr. A. D. DONK, secretaris-penningmeester.
Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

Résumés in een vreemde taal.

Met het oog op het groote aantal buitenlandsche chemici, die het Chem. Weekblad geregeld in handen krijgen, is het van groot belang, dat de verhandelingen worden voorzien van een résumé in het Duitsch, Engelsch of Fransch. Voor vertaling of correctie wordt door de Redactie gezorgd.

Ledenlijst.

In de voor den druk gereed gemaakte ledenlijst ontbreken, niettegenstaande het op blz. 108, 124, 140, 156, 172, 188, 204 en 216 afgedrukte verzoek, nog tal van bijzonderheden. Tot nu toe verzuimde menigeen zijn ambt of betrekking op te geven; eveneens zijn telefoon- en gironummer, enz. Ook zal menigeen tot zijn verbazing zien, dat achter zijn naam chem. stud. of stud. scheik. ing. staat, niettegenstaande hij reeds lang geleden verschillende examens aflegde of den doctorstitel behaalde. Gedurende zeer korten tijd bestaat nog gelegenheid opgaven te zenden aan het Redactie-bureau: Leiden, Zoeterwoudsche Singel 15. De te nemen moeite is gering.

621.352 : 621.317.727
 POTENTIAALMETING VAN CELLEN MET
 HOOGEN WEERSTAND MET BEHULP VAN
 EEN AUDION ¹⁾.

DOOR

L. W. JANSSEN.

Inleiding. De techniek van de meting van de electromotorische kracht van cellen met hoogen inwendigen weerstand was tot voor kort vrij stiefmoederlijk bedield. Bij bijv. metingen in verdunde oplossingen ontmoette men een grens, onder welke men liever niet meer mat, omdat de metingen te onnauwkeurig werden. Het leek ons, dat een eenvoudige, nauwkeurige wijze van meten in dit gebied waarde zou kunnen hebben, en denken hierbij bijv. aan e.m.k.-bepalingen in slechtgeleidende vloeistoffen (in waterig en niet-waterig milieu ²⁾), aan potentiaalmetingen door lucht ³⁾, aan het gebruik van dunne kapillairen in den opbouw van cellen, aan het gebruik van willekeurige, ook niet-metallische elektroden ⁴⁾ en aan allerlei biologische toepassingen, zooals bijv. potentiaalmeting door en van weefsels. De fysische chemie van oplossingen onder 0.001 n. bleef, bij gebrek aan goede onderzoeksmethoden, grootendeels ondoorzocht.

Methoden. Nu maakt men gewoonlijk bij de bepaling van de e.m.k. van een cel gebruik van de Poggendorffsche compensatieschakeling. Met een galvanometer als 0-instrument, kan men de potentiaal van een cel, mits deze geen grooten inwendigen weerstand heeft, nauwkeurig vastleggen.

Anders echter wordt het geval, indien de cel slechtgeleidend wordt! Nu wordt de stroom in de keten, waarin galvanometer en cel zijn geplaatst, bij gegeven potentiaalverschil aan weerszijden van het 0-punt, steeds kleiner, naarmate de weerstand toeneemt, en de meting dus onnauwkeuriger.

Wenscht men grootere gevoeligheid, dan heeft men de keus tusschen het gebruik van uiterst gevoelige galvanometers (pantsergalvanometers) of de electrostatistische instrumenten ⁵⁾. Daar het meten van stroommen onder 10^{-7} amp. door het optreden van thermoeen inductiestroommen uiterst moeilijk wordt, is men aangewezen op kapillairelectrometer of op quadrant- of binantelectrometer.

Maar ook deze instrumenten hebben hun bezwaren. Een volgens Verzar zeer geperfectioneerde kapillairelectrometer van het open type, beschreven in de 'dissertatie van van der Willigen ⁶⁾, geprobeerd op het van 't Hoff-laboratorium, had nog niet de gewenschte gevoeligheid. Buitendien bleek het werken hiermede in den zomer door vocht en elektrische storingen bijna onmogelijk. Ook quadrant- en binantelectrometer staan bekend als niet aangename instru-

menten. Tevens zijn ze moeilijk te gebruiken voor het meten van groote en kleine potentiaalverschillen gelijktijdig.

Vooraf indien het te doen is om zeer nauwkeurige waarnemingen, is het zaak om te zien, of er niet een methode te vinden is, die het potentiaalverschil scherper bepaalbaar maakt.

Een gelegenheid daartoe bood ons de ontwikkeling van de draadloze telegrafie met de ontdekking van het audion.

Het audion. Het audion bestaat uit een glazen ballon, die tot hoog vacuum gepompt is, waarin aangebracht zijn een gloeidraad met zijn beide polen en twee elektroden, de plaat (anode) en het rooster. Bij de meestgebruikelijke uitvoering is de plaat een cylindermantel van metaal, die den gloeidraad op eenigen afstand omringt. Het rooster, een spiraalvormige metalen draad, omringt dan binnen de plaat eveneens den gloeidraad. Bij een enkel type, de z.g. dubbelroosterlamp, is dicht om den gloeidraad nog een tweede rooster aangebracht.

Tusschen den op hooge temperatuur verhitten gloeidraad en de plaat wordt een spanningsverschil aangebracht, zoodanig, dat de electronen, die zich in en om den gloeidraad als de ruimtelading bevinden, met groote snelheid naar de positief geladen plaat toe-vliegen en zoo een stroom, den anodestroom, in dezen stroomkring veroorzaken. Zie fig. I.

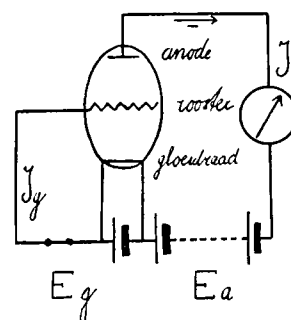


Fig. I.

Brengt men nu echter het rooster op een bepaalde potentiaal ten opzichte van den gloeidraad, dan beïnvloedt deze elektrode den anodestroom. Een positief geladen rooster versterkt den anodestroom tot een maximum (verzadigingsstroom). Een negatieve lading echter remt de vliegende electronen en heft den invloed van de anode gedeeltelijk op. Fig. II geeft het verband tusschen aangelegde roosterpotentiaal E_g en den anodestroom I_a weer.

Het audion als potentiometer. Als we deze figuur bekijken, ligt het voor de hand, dat men van de steile daling met toenemende negatieve rooster spanning in een bepaald traject gebruik kan maken om potentialen te meten. Een betrekkelijk klein verschil in de roosterketen komt overeen met een groote verandering in anodestroom. Van dit principe moest men zich bij de meting van elektrische potentiaalverschillen kunnen bedienen!

Vooraf omdat de E_g - I_a -kromme bijna rechtlijnig valt, scheen deze methode zich bij uitstek te leenen om kleine potentiaalverschillen zonder compensatiemethode, enkel door aflezing van den uitslag van den milliampèremeter in den anodekring, te bepalen.

¹⁾ Een methode, uitgewerkt in het van 't Hoff-laboratorium te Utrecht.

²⁾ Beutner, Die Entstehung elektrischer Ströme in Geweben; Stuttgart, 1920.

³⁾ Frumkin, Z. physik. Chem. 106, 34 (1924); 111, 190 (1924); 116, 485 (1925); 123, 321 (1926).

⁴⁾ Bijv. de glaselectrode of BaSO_4 als Ba-electrode.

⁵⁾ Zie bijv. Jaeger, Elektrische Messtechnik.

⁶⁾ Utrecht 1927, blz. 10.

Bij doorzien van de literatuur⁷⁾ bleek, dat reeds enkele auteurs⁸⁾ van het audion gebruik gemaakt hadden voor het meten van potentiaalverschillen. Men ijkte een lamp of een combinatie van lampen

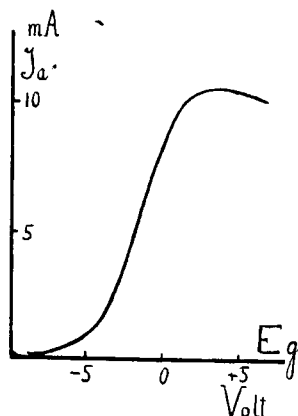


Fig. II.

voor aangelegde potentiaalverschillen en concludeerde uit den veranderden anodestroom tot de grootte van de aangelegde potentiaal.

Heeft men te doen met zeer kleine potentiaalverschillen, dan kan men met behulp van een tweede of derde lamp in versterkingsschakeling, het oorspronkelijke potentiaalverschil willekeurig vergroten. Het audion is voor de elektrische meting, wat de lens voor de optiek is.

Buitendien kan men een stroom, of een versterkte stroom, grafisch op een automatisch-registreerend toestel gemakkelijk vastleggen.

Deze verschillende toepassingsmogelijkheden hadden zeker het audion reeds eerder een algemeene fysische toepassing verschaft, indien niet allerlei technische moeilijkheden het bezwaarlijk hadden gemaakt. Het moeilijk constant houden van den gloei-stroom, die bij de eerste ontvanglampen ongeveer 0.5 amp. bedroeg, de warmte-ontwikkeling in de lamp, die hiervan het gevolg was, en het spanningsverlies van de anodebatterij bij gebruik, maakte tot voor korten tijd het gebruik van een audion als precisie-instrument onmogelijk. Sinds de uitvinding der miniwattlampen, waar slechts een gloeistroom van 60 mA nodig is, om den geprepareerden gloeidraad op een temperatuur te brengen, waarbij deze voldoende electronen uitzendt, is het audion als nauwkeurigheidsinstrument te gebruiken.

Verbindt men het rooster met den gloeidraad, dan blijkt in den verbindingsdraad een stroom, de zoogenaamde roosterstroom, te loopen (I_g). Deze wordt veroorzaakt door een deel van de electronen, die op weg naar de anode, tegen het rooster botsen. Bij isolatie zal het rooster zich dan ook negatief ten opzichte van den gloeidraad opladen door electronenaanslagen. Gewoonlijk is bij hoogvacuum gemaakte lampen het opladen tot -1.5 volt of meer voldoende, om den roosterstroom 0 te laten worden. Bij niet tot hoog vacuum gepompte lampen, snijdt de roosterstroom bij -1 volt de abcis en keert van teken om; negatieve electronen kunnen op het rooster niet meer

neerslaan, wel echter de door de electronen met groote snelheid ontstane positieve gasionen.

Behalve het reeds genoemde gebruik, wat het audion vond, als direct en automatisch afleesbare voltmeter, was er op dit gebied nog een andere toepassing voor de radiolamp weggelegd, n.l. als meetinstrument bij de meting van potentialen van cellen met een hoogen weerstand, waar in het begin van dit artikel melding van werd gemaakt.

Het audion als electrometer. Immers een audion is in zekeren zin een dynamisch-statisch instrument. Indien we de te meten cel in den roosterkring brengen, varieert diens spanning de oplading van het rooster, en dus den anodestroom; de energie, die noodig is om de aanwijsinstrumenten in beweging te brengen, wordt hier echter geleverd door een volkomen onafhankelijke batterij, en wordt niet, als bij de Poggendorffschakeling beïnvloed door den weerstand van het te meten element. *In principe komt de weerstand van de cel er dus niet op aan; de nauwkeurigheid van aflezing verandert niet door verschillende weerstand.*

Op het eerste gezicht leek het gebruik van het audion voor dit doel niet zeer moeilijk. Indien men bij het gebruik van een hoogvacuumlamp slechts een negatieve voorspanning boven -1.5 volt aan het rooster legde, was men er. De roosterstroom moet 0 zijn, immers, indien een stroom door de cel met hoogen weerstand loopt, veroorzaakt deze volgens de wet van Ohm een potentiaalverschil $E = IW$, en deze e.m.k. sommeert zich bij de te meten e.m.k. Voor cellen met kleinen weerstand, zooals gewoonlijk gebruikt worden bij fysisch-chemische metingen, wordt deze fout verwaarloosbaar klein, als men een roosterstroom van -1.5 volt gebruikt.

In de praktijk bleek bij hooge weerstanden de zaak echter ingewikkelder, n.l., dat ook de tot hoog vacuum-gepompte lampen een roosterstroom bezitten, die met een galvanometer, gevoelig tot 10^{-9} A, maar nauwelijks is aan te toonen, maar die de meting van potentialen met zeer hoogen weerstand de precisie kan ontnemen en die de meting soms totaal kan bederven.

Zoo was de eerste vraag de keuze van een audion. We lieten ons hierbij leiden door de volgende factoren: 1e. moet de I_a — E_g -kromme zoo steil mogelijk zijn, 2e. moet de roosterstroom minimaal zijn.

Deze laatste eisch voerde ons naar de hoogvacuum-dubbelroosterlampen, die, in tegenstelling met de enkelroosterlampen, waar een anodespanning van 80 tot 100 volt gewenscht is, slechts een spanning van 10 tot 20 volt gebruiken. Bij deze tetroden is het dicht om den gloeidraad gelegen voorspanningsrooster verbonden met de anode, en het geeft aan de gloeidraadelectronen aanvangssnelheid genoeg, om met behulp van een lagere anodespanning de plaat te bereiken. De kans op gasionisatie en een grooten roosterstroom in het negatieve deel wordt nu een minimum.

Wij gebruikten in 1926 voor ons doel de Philips-A 141-tetrode. Deze lamp vereenigt de voordeelen van een steile karakteristiek met een spaarzaam gloei- en anodestroomverbruik, en is in het bezit van twee roosters. Deze lamp is ons in alle opzichten voor dit doel goed bevallen. Er zijn nu lampen, die nog beter voldoen.

⁷⁾ Dit onderzoek werd uitgevoerd in 1925/26.

⁸⁾ Goode, J. Am. Chem. Soc. 44, 26 (1922); 47, 2483 (1925), Treadwell, Helv. Chim. Acta 8, 89 (1925) en gelijktijdig met ons Bienfait, Rec. trav. chim. 45, 166 (1926), Buytendijk en Brinkman, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 29 (1926).

De roosterstroom. Toch bleek er ook bij dit audion een roosterstroom te zijn, hoewel zeer klein. En in wezen soortgelijk aan dien bij de niet tot hoog vacuum gepompte lampen; een roosterstroom, die de as snijdt. Zie fig. III.

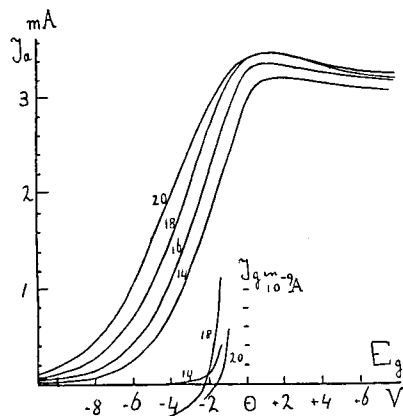


Fig. III.

In dit figuur zijn uitgezet de anodestroom en de roosterstroom, met andere verdeeling op de ordinaat. Ia is gegeven in mA, Ig. in 10^{-9} A.

Later bleek, dat ook Hausser, Jäger en Vahle⁹⁾ bij een speciaal door hen geconstrueerd audion, met rooster met buitengewone isolatie, voor de bepaling van de intensiteit van Röntgenstralen, iets dergelijks gevonden hadden¹⁰⁾.

Voor een zuivere potentiaalmeting, met een hoog weerstand in de keten, moet de roosterstroom dus 0 zijn. Dit is misschien mogelijk bij zeer hoge negatieve voorspanningen, of bij het snijpunt van den roosterstroom met de as. Het eerste geval is niet te verkiezen, omdat de anodestroomkarakteristiek daar geheel vlak loopt. Het andere geval laat zich goed gebruiken.

In fig. III zien we n.l., dat bij stijgende anode- en voorroosterspanning, de anodestroomkarakteristiek naar links verschuift, terwijl uit de proeven, waarbij het 0-punt van den roosterstroom bepaald werd in afhankelijkheid van de anode- en voorroosterspanning, volgt, dat het 0-punt bij stijgende spanning zich naar rechts verplaatst. Men heeft het dus in de hand voor iedere lamp, door variatie van anode- en voorroosterspanning, het roosterstroom-0-punt op een plaats te leggen, die overeenkomt met het steilste stuk van de anodestroomkarakteristiek.

Hieruit blijkt dus, dat het meten van potentiaalverschillen met behulp van een audion theoretisch slechts met absolute nauwkeurigheid mogelijk is bij een enkel punt, n.l. bij het 0-punt van den roosterstroom. Heeft men echter te maken met cellen met niet een grooten weerstand, dan ondervindt men geen moeilijkheden en kan men ook een uitslagmethode gebruiken. In ons geval, bij cellen met hoge weerstanden, zouden wij zeker afwijkingen vinden, en moet de geheele bepaling bij het 0-punt van den roosterstroom uitgevoerd worden. Dit brengt met zich mede, dat de methode zich ontwik-

kelt tot een 0-methode, in tegenstelling met de zoo aantrekkelijke directe-uitslag-ijkmethode voor kleine potentialen (Goode en Bienfait). Tevens heeft onze schakeling het voordeel, dat men willekeurig hoge potentiaalverschillen, zooals deze voorkwamen bij onze bepalingen van stroomingspotentialen, varierend van 100 tot 0.01 volt, kan meten.

De compensatie. Bij deze 0-methode wordt het gecompenseerd zijn van een in de roosterketen gebrachte combinatie van e.m.k.'s vastgesteld door het onveranderd blijven van roosterspanning en dus van anodestroom, op een galvanometer, welke met hulp van een later aan te geven schakeling zoo ingesteld is, dat deze elke verandering in anodestroom aan geeft.

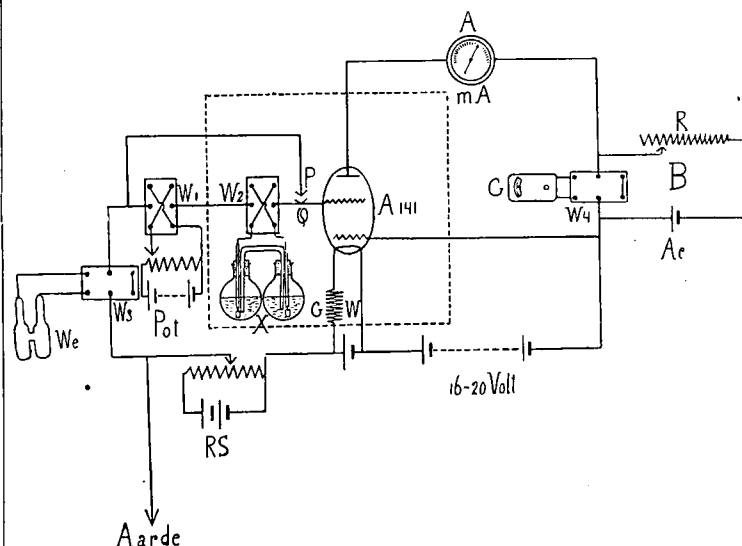


Fig. IV.

Bezien wij nu fig. IV. In de roosterketen brengt men respectievelijk tusschen gloeidraad en rooster een ruwen potentiometer (RS), om het rooster de voorspanning te geven zoodanig, dat de roosterstroom 0 is; dan een precisiepotentiometer (Pot) om de onbekende spanning te compenseren; ten slotte de cel (X) met onbekende spanning en grooten weerstand (met e.m.k. in de tegengestelde richting als de e.m.k. van den potentiometer). Van cel en potentiometer kunnen met behulp van twee wippen de polen gewisseld worden.

Voor het begin van de meting moeten we echter het 0-punt van den roosterstroom kennen en de roosterspanning RS hierop instellen. Het opzoeken kan op verschillende wijzen geschieden.

Indien n.l. de roosterstroom 0 is, dan mag bij het inschakelen van een contactpotentiaalvrij hoogohmigen weerstand in de roosterketen, de anodestroom niet veranderen, omdat de roosterspanning onveranderd blijft, terwijl onder of boven het 0-punt een vergrooting of verkleining van de anodestroomsterkte waargenomen wordt. Op deze wijze kan men natuurlijk het 0-punt opzoeken. Deze wijze van werken heeft echter het bezwaar, dat men vertrouwen moet op het contactpotentiaalvrij zijn van de weerstanden, die juist in het gebied van 100—1000 10^6 ohm moeilijk te maken zijn¹¹⁾.

⁹⁾ Wiss. Veröffentlich. Siemens-Konzern II, 325 (1922); III, 177 (1922).

¹⁰⁾ Verdere toepassingen van het audion als meetinstrument voor kleine stroompjes gaven: Mallassez, Compt. rend. 172, 1093 (1921). Rosenberg, Naturwissenschaften (1922). Du Prel, Jahrb. dr. Tel. 21, 421. Ann. Physik 70, 3199 (1922).

¹¹⁾ Misschien leveren nu de in den handel gebrachte Löwe lekweerstanden hiervoor een materiaal.

Meet men echter een cel met grooten inwendigen weerstand, dan kan men dezen grooten weerstand zelf voor de bepaling van het roosterstroomnulpunt gebruiken. Men compenseert zoo goed mogelijk met den potentiometer de e.m.k. van de cel, bij willekeurige voorspanning, en draait de beide wippen W_1 en W_2 om, en regelt nu den potentiometer net zoo lang bij, tot bij omdraaien der wippen de galvanometer in denzelfden stand staat als voor het omdraaien. Men bereikt dit door met den potentiometer steeds de helft van het verschil van beide uitslagen weg te nemen. De twee potentiaalverschillen zijn dan gelijk en tegengesteld aan elkaar, en we verwikkelijken den contactpotentiaalvrijen hoogohmigen weerstand. Nu kan men het 0-punt van den roosterstroom op gaan zoeken, n.l. door den schakelaar PQ in of uit te zetten. Men brengt zoo het rooster in contact met de voorspanning beurtelings kortgesloten, dan weer ermee verbonden door een grooten weerstand. Indien de roosterstroom 0 is, moet de galvanometer blijven staan; indien er nog een kleine uitslag waargenomen wordt, verandert men de spanning van de voorspanning zoodanig, dat deze uitslag geheel verdwijnt.

De roosterkring is nu tot meten gereed, men kan bij het begin van den dag het 0-punt opzoeken en het gedurende den dag eenige malen met PQ controleren. Licht het 0-punt niet op een geschikte plaats, dan is het dikwijls te verschuiven door even verwarmen van den metaalspiegel op den binnenkant van het glas.

Strikt noodzakelijk is eigenlijk het meten bij het roosterstroomnulpunt niet, zelfs niet bij de hoogste weerstanden, indien men maar steeds de wippen W_1 en W_2 omkeert. Het is echter wel veel eenvoudiger om het midden van den galvanometer aan te houden als het punt, waarop de wijzer bij compensatie gebracht moet worden. Indien men in de cel gemakkelijk polariseerende elektroden heeft, blijft het natuurlijk aanbevolen altijd bij het roosterstroomnulpunt te meten.

De anodestroom wordt met een milliampèremeter A gemeten. Bij de Philips A 141, waarmede het figuur III bepaald is, heeft men altijd een groote gevoeligheid, indien men een anodestroom van 1.5 tot 3.0 mA bij een anodespanning van 16 tot 20 Volt heeft.

De anodestroom wordt nauwkeurig gefixeerd met de schakeling B, die bestaat uit een galvanometer G, een variabele weerstand R, en een twee-Volts accu Ac. De galvanometer is een tafelinstrument van Leeds en Northrup met een gevoeligheid van $8.9 \cdot 10^{-7}$ A en een eigenweerstand van 364 Ohm. De accu staat in dezelfde richting als de anodebatterij. De variabele weerstand R stelt men zoo in, dat de galvanometer stroomloos is, de geheele anodestroom gaat dan door R en A_c. In maal den weerstand van R is dan 2 volt. Iedere verandering van den anodestroom neemt men waar als een uitslag van den galvanometer.

Is men dus op het 0-punt van den roosterstroom ingesteld en is de anodekring gecompenseerd, dan bestaat de eigenlijke potentiaalmeting slechts hieruit, dat men de onbekende cel en den potentiometer in de roosterketen brengt en den potentiometer zoo regelt, tot de galvanometer in den anodekring op 0 staat. Het te meten potentiaalverschil is dan ge-

lijk en tegengesteld aan het potentiaalverschil van den potentiometer.

Werkt men op een gunstig steil gebied van de karakteristiek van deze lamp, dan bereikt men met deze opstelling zonder eenige moeite een meetnauwkeurigheid van 0.3 mV, zoowel voor potentiaalverschillen van 1 als van 100 volt, en onafhankelijk van den weerstand van de cel, indien men slechts voldoende voorzorgen genomen heeft om storende invloeden buiten te sluiten.

Storende invloeden. Het opsporen van verschillende factoren, die de meting zooals bijv. bij stroomingspotentialen, waarvoor wij deze methode gebruikten, storen, bleek het tijdroovendste gedeelte van het onderzoek te zijn. Kent men eenmaal deze invloeden, dan kan men deze opstelling zeer eenvoudig gebruiken¹²⁾.

In de eerste plaats dient men groote zorg te besteden aan de isolatie van het rooster. Hausser, Jaeger en Vahle (loc. cit.) construeerden een lamp met roostertoevoerdraad aan de tegenovergestelde zijde van de andere toevoerdrazen, met een speciale barnsteenisolatie. Bij onze A 141 bleek die isolatie, zooals deze aan lampen voor den handel gegeven is, op de fitting voor ons doel geheel onvoldoende. Wij maakten de roosterpen van de A 141 uit de isolatie los, en verwijderden het isolatiemateriaal uit de omgeving ervan, soldeerden aan den roosterdraad een dun koperdraadje, omhulden beide drazen met een dun glasbuisje tot diep in de fitting, droogden het inwendige van de fitting en goten dit en het glasbuisje geheel met paraffine vol, zoodanig, dat de roosterdraad eerst op eenigen afstand buiten de lamp uit de glas-paraffine-isolatie te voorschijn kwam. De uitwendige lekken om de lamp werden op deze wijze wel tot 0 gereduceerd.

Het contact Q is een kwiknapje in paraffine, dat evenals de paraffine kruiswip W2 voor het omdraaien van de onbekende potentiaal op een geïsoleerde ebonietplaat is opgesteld. P is een met de aarde verbonden koperen staafje, dat in het kwiknapje geplaatst kan worden; trekt men het op, dan is alle contact verbroken. Ook de batterij X is hooggeïsoleerd opgesteld op eboniet en paraffine; verbindingdrazen van X, Q, W2 en het rooster lopen door de lucht.

Buitendien is dit gedeelte van de schakeling uiterst gevoelig voor electrostatische invloeden. De cel X, W2 en Q, evenals de geheele lamp bevinden zich bij onze metingen binnen een blikken kooi, welke geaard werd om van uitwendige storingen bevrijd te zijn, de stippellijn in fig. IV. De schakeling zelf werd bij A geaard, d.w.z. bij de potentiaal van het rooster. Dit heeft het voordeel, dat het hooggeïsoleerde gedeelte bij de meting nooit als capaciteit kan gaan werken, omdat het gedurende de meting dezelfde potentiaal heeft als de omgeving.

De tetrode A 141 is zelf, evenals haar toevoerdrazen, omgeven door een blikken geaard busje en sluit dus electrischen invloed naar buiten in de kooi van Faraday uit, en garandeert tevens een vastgelegde veldenverdeling binnen de lamp. Alleen

¹²⁾ Ook heden gebruikt schrijver deze opstelling dagelijks in de practijk. Het is bijv. zeer goed mogelijk bij de meting van de pH in slechtgeleidend milieu te meten met gesloten kranen van het vaatje van de waterstofelectrode.

de glazen buis, die den roosterdraad doorvoert, steekt uit het buisje uit.

Verder is de lamp op een zoo trillvrij mogelijke plaats bevestigd, ruwe trillingen n.l. kunnen veranderingen in den anodestroom te voorschijn roepen, doordat de gloeidraad daarbij van plaats verwisselt t. o. z. van het rooster.

Photoelectrisch effect. Bij het opsporen van de verschillende storingsbronnen werd een zeer eigenaardig photoelectrisch effect opgemerkt. Viel n.l. op het metaalbeslag op den binnenkant van het glas van de radiolamp (wat daarop aangebracht werd om het hoge vacuum te verkrijgen) licht, in schemerdonker bijv. van een 100 kaarslamp op 5 meter afstand, dan veranderde de anodestroom, duidelijk op den galvanometer merkbaar. Bij belichting met een booglampje op één meter afstand bedroeg de afwijking van anodestroom een milliampère, overeenkomende met ± 0.1 volt rooster spanning. Aan dit effect is wel toe te schrijven de voortdurende onrust van den galvanometer, waaraan een overigens goede opstelling overdag lijdende was. Werde de lamp in donker geplaatst, dan stond de galvanometer volkomen in rust. Dus werd de lamp later altijd eerst zwart geverfd en daarna in de bovenbeschreven metalen omhulling geplaatst. Zijn verklaring vindt dit effect wel in het photoelectrisch opgeladen worden van den metaalspiegel, onder den invloed van opvallend licht; deze veranderde electrostatische factor beïnvloedt den electronenstroom op een wijze, analoog aan de beïnvloeding door het rooster.

Uit eenige proeven met kleurenfilters bleek, dat het licht van kortere golflengten een grooteren invloed heeft, zooals bij photoelectrische verschijnselen bekend is. Rood licht was bijna geheel zonder uitwerking. Violet glas liet de actieve straling bijna geheel door. Als voorbeeld van de grootteorde van dit effect worde vermeld, dat bij belichting met een booglampje op 60 cm afstand door violet glas de roosterpotentiaal 0.24 volt moest worden veranderd, om den grooter geworden anodestroom te compenseren.

Verdere apparatuur. De wip W4 dient om bij het omschakelen den galvanometer niet aan te groote uitslagen bloot te stellen.

Daar de Philips A 141 slechts 1 volt gloeispanning verbruikt, dient de vaste weerstand GW om de overige spanning te vernietigen; tevens krijgt daardoor het rooster al één volt negatieve voorspanning.

Voor de gloeistroomaccu, de accu's van RS en Pot en voor Ac werden accu's genomen van een capaciteit van 36 Amp.U. Daar het anodestroomverbruik gering is, werd voor de hoogspanningsbatterij een Varta-accu-blok van 20 volt gebruikt, zooals deze voor radiodoeleinden in den handel zijn. In het eerste kwartier, nadat men den stroom aanzet heeft in de lamp en in de verschillende compensatieschakelingen, verandert de instelling van den galvanometer eenigszins, mede het gevolg van de warmteontwikkeling in de lamp; daarna heeft men slechts af en toe iets bij te regelen met den variabelen weerstand R, en laat de stroom Ia zich uitstekend met de schakeling B vastleggen.

Zooals reeds werd vermeld, werd deze methode uitgewerkt in 1925—1926 in het van 't Hoff-laboratorium te Utrecht. Wij gebruikten haar daar bij de bepaling van stroomingspotentialen, later in Delft bij meting van potentialen met de glaselectrode, en bij metingen van de pH in gelatineoplossingen. De resultaten van deze metingen aan glas zullen weldra op een andere plaats verschijnen. Ook A. B. Boelman¹³⁾ maakte bij potentiaalmetingen in gelatine van deze apparatuur gebruik.

Sindsdien werd ook door anderen in deze richting gezocht en gepubliceerd. R. Fürth¹⁴⁾ maakte een methode bekend, die op deze gelijkt. J. Gicklhorn en K. Umraht¹⁵⁾ gebruikten haar evenals Fürth om potentialen te meten aan microscopisch kleine objecten. Het 0-punt van den roosterstroom schijnt hun echter niet bekend te zijn, zij compenseeren door ompolen, wat natuurlijk het gevaar meebrengt, het object door doorheengaan den roosterstroom te veranderen.

Een groot aantal auteurs hield zich in den laatsten tijd bezig met algemeene toepassing van het audion bij potentiometrie; men zie hiervoor bijv. de literatuuropgave in Clark. *The Determination of Hydrogen Ions*, Londen 1928.

Ook de techniek van het audion stond niet stil. De ideale lamp voor dergelijke metingen, volkomen zonder roosterstroom in het negatieve gedeelte, schijnt zeer nabij bereikt te zijn in de Philips-electromerlamp 4060; men zie hiervoor de in dit nummer voorkomende publicatie van B. Elema. Deze geeft tevens een overzicht over de nieuwste literatuur op dit gebied, in het bijzonder over het gebruik van de glaselectrode in combinatie met het audion.

Over het gebruik van het audion bij fysisch-chemische metingen in het algemeen, publiceerden in dit weekblad W. C. de Liefde¹⁶⁾ en in 1929 A. H. W. Aten, Mej. L. Boerlage en D. Canne-gieter¹⁷⁾; in een volgende publicatie in dit blad zullen wij behandelen een methode om geleidingsvermogens van slechtgeleidende vloeistoffen met groote nauwkeurigheid, met behulp van het audion te bepalen.

Beide methoden konden uitgewerkt worden, dank zij de vrijheid en de gelegenheid, welke mij daartoe door de heeren van het van 't Hoff-laboratorium in Utrecht gegeven werd, ik zeg hen, in het bijzonder Prof. Dr. H. R. Kruyt, hiervoor mijn hartelijken dank.

Delft, Laboratorium van de N.V. Lijm- en Gelatinefabriek „Delft”, Maart 1931.

¹³⁾ Dissertatie Utrecht, 1929.

¹⁴⁾ Physik. Z. 28, 697 (1927).

¹⁵⁾ Protoplasma 4, 228 (1928).

¹⁶⁾ Chem. Weekblad 21, 242 (1924).

¹⁷⁾ Chem. Weekblad 26, 426 (1929).

545.372

DE GLASELECTRODE EN HARE TOEPASSING VOOR DE BEPALING VAN DE WATERSTOFIONENCONCENTRATIE

door
B. ELEMA.

I. Methodiek.

1. Inleiding.

Allereerst moge worden uiteengezet, waarom het in bepaalde gevallen wenschelijk is, ter bepaling van de pH van een systeem, de glaselectrode, welke nog steeds een vrij ingewikkelde methodiek met zich brengt, te hulp te roepen. Hiertoe is het gewenscht de grenzen aan te geven, welke gesteld zijn aan het gebruik van de *waterstofgas-electrode*, de *chinhydronelectrode* en de *colorimetrische* methode ter bepaling van de pH, om bij de meest gebruikte methoden te blijven.

Voor een uitvoerige uiteenzetting te dien opzichte kan worden verwezen naar het standaardwerk van W. Mansfield Clark, „The Determination of Hydrogen Ions”, meer in het bijzonder naar de hoofdstukken „Hydrogen Half Cells”, „Sources of Error in Potentiometric Measurements of pH”, „Sources of Error with Quinhydrone Electrode” en „Sources of Error in Colorimetric Determinations”. Voor de laatste foutenbron kan men ook Kolthoff¹⁾ raadplegen.

Het blijkt dan, dat voor de met *platina-* of *palladium-zwart* vervaardigde *waterstofelectrode* de metingen minder zekerheid geven of foutief worden, wanneer de oplossing stoffen bevat die 1e. een ongunstigen invloed uitoefenen op de activiteit van het platina of palladium, dit dus in meerdere of mindere mate vergiftigen, 2e. vatbaar zijn voor reductie.

In het eerste geval zal het afhangen van de snelheid, waarmee de vergiftiging plaats heeft ten opzichte van die, waarmee het evenwicht tusschen waterstofgas, ionen en elektrode zich instelt, in hoeverre de gevonden pH afwijkt van de werkelijke. Vorm van de elektrode, het electrodevat, al of niet schudden, concentratie van de giftstof, wijze van platinieren, enz., kunnen alle invloed op het resultaat uitoefenen.

Dit is nog meer het geval, wanneer voor reductie vatbare stoffen aanwezig zijn. In dit geval zal men kunnen verwachten, dat een dergelijke stof de waterstofconcentratie aan de elektrode verlaagt, waarvan de potentiaal een min of meer grooten invloed zal ondervinden, indien de concentratie van de reduceerbare stof voldoende is. Loopt de reductie geheel af, en is de elektrode ondertusschen niet onwerkzaam gemaakt door hetzij reeds aanwezige, hetzij door reductie gevormde vergiften — leucomethyleenblauw b.v. — dan zal pas in deze volkomen gereduceerde oplossing een potentiaal gevonden worden van een waterstofelectrode in evenwicht met waterstofgas van 1 atm. spanning. Het spreekt vanzelf, dat in zwak gebufferde oplossingen door een dergelijke reductie de pH merkbaar kan zijn veranderd.

Het ligt dus voor de hand, dat de *waterstofelectrode* in oplossingen, waarin b.v. jodium, MnO_4^- ,

Fe^{+++} e.d. aanwezig zijn, niet bruikbaar is. Voor vele — voornamelijk organische — verbindingen zal de snelheid van de reductie, dus ook de aard van den katalysator, de concentratie, en verdere reeds genoemde factoren in dit verband van grooten invloed zijn. Zoo beveelt Clark, die blijkbaar bij voorkeur met palladiumzwart bedekte elektroden gebruikt, als standaard voor electrochemische potentiaalmetingen een oplossing van kaliumbiphtalaat aan, terwijl deze stof voor vele *geplatineerde* elektroden door reductieverschijnselen onbruikbaar is.

De eene elektrode reduceert dus in verhouding sneller dan de andere. Resumeerende zal het niet zelden gevaarlijk zijn de waterstofgaselectrode in physiologische systemen te gebruiken. Toch geeft controle met de colorimetrische methode dikwijls overeenstemmende waarden. Men moet in die gevallen blijkbaar besluiten, dat de concentratie van de aanwezige oxydatie-reductie-systemen onvoldoende was of dat het systeem te langzaam reageerde, om de waterstofgasspanning aan de elektrode merkbaar te doen afnemen. Tevens zullen vergiften afwezig zijn geweest of eveneens slechts langzaam hun werking uitgeoefend hebben.

Hier tegenover staat, dat controle in vele gevallen ontbreekt, en dat vooral voor slecht gebufferde systemen groote onzekerheid bestaat.

Een verder bezwaar van de waterstofgaselectrode, dat ook juist bij biologische en biochemische systemen zich in sterke mate doet gevoelen, is, dat gassen als koolzuur en andere eventueel aanwezige vluchtige stoffen, uitgedreven worden. Voor zoover deze mede de pH van het systeem bepalen, is dit een groot nadeel.

De *chinhydronelectrode* kan alleen gebruikt worden in oplossingen waarvan de pH beneden 8.5 ligt. In zeer zwak gebufferde oplossingen komen daar beneden reeds afwijkingen voor. Eiwitten en eiwitplitsingsproducten storen. Ieder oxydatie-reductie-systeem of een andere stof, welke met chinhydrone in reactie treedt, kan de verhouding hydrochinon-chinon veranderen en de meting beïnvloeden. In hoeverre dit plaats heeft, is weer een kwestie van reactiesnelheden en concentraties.

De *colorimetrische* pH-bepaling heeft o.a. als bezwaren de zoutfout, de eiwitfout, en de moeilijkheden, welke troebele en gekleurde oplossingen dikwijls opleveren. De nauwkeurigheid laat niet zelden te wenschen over. Toevoeging van indicatoroplossing in zwak gebufferde systemen kan de pH doen veranderen*).

Alle genoemde methoden hebben dus gemeen, dat een vreemde stof aan het te onderzoeken systeem wordt toegevoegd. Alle veranderingen, welke hiervan een gevolg zijn, moet men op den koop toenemen.

2. De glaselectrode.

Voordat wij ons rekenschap geven van de eigenschappen van de glaselectrode in vergelijking met de bovengenoemde elektroden, moge een korte beschrijving van den ontwikkelingsgang van de glaselectrode voorafgaan.

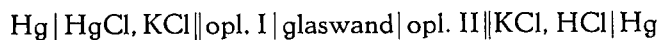
In 1909 publiceerden Haber en Klemensiewicz²⁾

*) Zie hiervoor b.v. I. M. Kolthoff: Het stippelapparaat volgens Dr. Tödt voor de colorimetrische bepaling van pH. Chem. Weekblad 28, 78 (1931).

2) F. Haber und Klemensiewicz, Z. physik. Chem. 67, 385 (1909).

1) I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindikatoren.

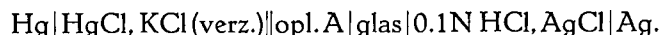
hun onderzoekingen over het element:



Het bleek, dat het gevonden potentiaalverschil rechtstreeks werd bepaald door de waterstofionen-concentraties van de opl. I en II.

Na het onderzoek van Haber en Klemensiewicz zijn nog vele bijdragen op dit gebied verschenen, waarvoor in de eerste plaats verwezen kan worden naar het résumé in het eerdergenoemde boek van Clark. Hieruit blijkt, dat vooral Kerridge³⁾ na langen tijd er in slaagde de glaselectrode voor praktische doeleinden bruikbaar te maken. Het gewone zachte laboratoriumglas was geschikt, andere glas-soorten gedroegen zich afwijkend, b.v. als natrium-, kalium- of zinkelectrode (Kerridge³⁾, Horovitz en Zimmermann⁴⁾). In de laatste jaren — na het verschijnen der laatste editie van het boek van Clark — is nog van tal van zijden aandacht aan de glaselectrode geschonken. Mirsky en Anson⁵⁾, welke onderzoekers eveneens nog met gewoon laboratoriumglas werkten, gebruikten in hoofdzaak de door Kerridge gegeven methodiek.

Was de vorm, die door Kerridge aan de glaselectrode werd gegeven, voor het praktisch gebruik reeds een groote vooruitgang, toch heeft pas het uitvoerige onderzoek van MacInnes en Dole⁶⁾ de mogelijkheid tot een meer uitgebreide toepassing geopend. MacInnes en Dole hebben van verschillende glassoorten zeer dunne glasvliesjes op een glasbuisje van 4—5 mm doorsnede gesmolten. Deze nieuwen handigen vorm van glaselectrode hebben genoemde onderzoekers nog beter voor gebruik geschikt gemaakt, door er direct één afleidelectrode aan te verbinden, zoodat één der twee calomelelectroden, in geleidende vloeistofverbinding met de glaselectrode staande, vervalt. MacInnes en Dole vullen daartoe het glazen buisje, dat door het vliesje afgesloten is, gedeeltelijk met 0.1 N HCl, waarin een zilver-zilverchloride-electrode is gedompeld. Gemeten werd dus de cel



Een voordeel van een dergelijke elektrode is bovendien nog, dat de elektrische weerstand van het zeer dunne glasvliesje betrekkelijk gering is. Voor de glassoort, welke volgens MacInnes en Dole het geschikteste is voor glaselectrode, wordt een weerstand van ongeveer 10 megOhm opgegeven. De samenstelling van dit glas is in gewichtspercentage: SiO₂ 72 %, CaO 6 %, Na₂O 22 %.

Als verdere voordeelen van deze bepaalde glassoort geven de schrijvers nog op een zeer lage potentiaal in het glasmembraan, die ook zeer weinig varieert, en een lage en constante fout in alkalische oplossingen. Bij vergelijking met de waterstofelektrode werd gevonden, dat tot pH 9.5 het potentiaalverschil tusschen glaselectrode en waterstofelektrode in eenzelfde oplossing steeds constant was binnen 0.1 millivolt, en dat dus de glaselectrode op volkomen dezelfde wijze op waterstofionen reageert. Ook de invloed van hoge zoutconcentraties is be-

trekkelijk gering en komt slechts te voorschijn bij pH > 9. Verder toonden dezelfde onderzoekers⁷⁾ aan, dat sterk oxydeerende stoffen geen schadelijken invloed uitoefenen; de titatiekrommen voor HMnO₄, en HNO₃ waren nagenoeg dezelfde, als die voor H₂SO₄! MacInnes en Dole merken dan ook reeds op, dat de glaselectrode wel buitengewoon geschikt zal zijn voor de bepaling van de pH in biologische systemen. Een toepassing in bedoeld opzicht bleef dan ook niet lang uit⁸⁾.

Resumeerende mogen wij van de glaselectrode van MacInnes en Dole dus verwachten:

Volkomen quantitatief verloop van de potentiaal als een waterstofelektrode tot pH 9.5, ongevoeligheid voor oxydeerende of reduceerende invloeden, terwijl geen verandering teweeg wordt gebracht in het te onderzoeken systeem.

Het leek dus zeer zeker de moeite waard te onderzoeken, of de glaselectrode, zooals MacInnes en Dole die beschrijven, inderdaad deze kenmerkende eigenschappen bezit. Niet onvermeld mag hierbij blijven, dat Hill⁹⁾ — betrekkelijk geringe — afwijkingen vindt in oplossingen boven pH 8.6, wanneer behalve NH₄⁺-tevens Na⁺-ionen aanwezig zijn. Hij werkt evenwel met vrij geconcentreerde oplossingen, en is blijkbaar niet bekend met het speciale glas van MacInnes en Dole.

3. Methode voor onderzoek.

Voor een dergelijk onderzoek was het allereerst noodzakelijk zich vertrouwd te maken met de methodiek, welke voor het meten van potentiaalverschillen bij aanwezigheid in de keten van weerstanden van 10 megOhm en hoger gebruikelijk is. Hiervoor kan men verschillende wegen inslaan.

In de oudere onderzoekingen, en ook door Kerridge, MacInnes en Dole, Mirsky en Anson, wordt een quadrantelectrometer van Dolezalek of de electrometer van Lindemann gebruikt. Het werken met en opstellen van dergelijke instrumenten is echter verre van eenvoudig, terwijl de apparatuur ook na de definitieve opstelling minder geschikt is voor routinewerk. De geweldige ontwikkeling van de radiotechniek heeft een andere meetmethode mogelijk gemaakt, die weliswaar ook vooral voor den beginnende veel bezwaren meebrengt, maar het voordeel biedt, dat de definitieve opstelling gemakkelijk te gebruiken is, en betrekkelijk weinig kosten met zich brengt.

Ze berust in het kort hierop, dat de te meten spanning met een potentiometer gecompenseerd op het rooster van een triode wordt aangebracht. Is volkomen gecompenseerd, dan blijft de roosterspanning van de lamp dezelfde als voordien, en verandert de plaatstroom niet. Dit laatste is met een galvanometer te controleren.

Voor een uitvoerige uiteenzetting verwijs ik naar de publicatie van L. W. Janssen in dit nummer.

Gaan we na, welke onderzoekers een triode of tetrode voor metingen met de glaselectrode trachtten toe te passen, dan moeten allereerst Elder en

³⁾ P. M. T. Kerridge, Biochem. J. 19, 611 (1925).

⁴⁾ K. Horovitz und J. Zimmermann, Sitz. b. Akad. Wiss. Wien. IIa, 134, 335 (1925).

⁵⁾ A. E. Mirsky and M. L. Anson, J. Biol. Chem. 81, 581 (1929).

⁶⁾ D. A. MacInnes and M. Dole, J. Am. Chem. Soc. 52, 29 (1930).

⁷⁾ D. A. MacInnes and M. Dole, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1, 57 (1929).

⁸⁾ D. A. MacInnes and M. Dole, J. Gen. Physiol. 12, 805 (1929).

⁹⁾ S. E. Hill, J. Gen. Physiol. 12, 813 (1929).

Wright¹⁰⁾, Partridge¹¹⁾ en Stadie¹²⁾ worden genoemd. Toch zijn deze er niet in geslaagd de methode in alle opzichten te volmaken. Dit kan ons ook niet verwonderen wanneer we weten, dat geen voorzorgen werden genomen om de metingen zóó uit te voeren, dat de roosterstroom = 0 was, of daarvan zeer weinig verschilde.

Uit de reeds aangehaalde publicatie van Janssen komt toch duidelijk naar voren, dat dit een buitengewoon belangrijke voorwaarde is, aan welke voldaan moet worden, wanneer hoge elektrische weerstanden in de te meten cel aanwezig zijn. Wel geeft Janssen aan hoe, ook wanneer de roosterstroom relatief groot is, goede waarnemingen verricht kunnen worden, maar deze methode was genoemden onderzoekers blijkbaar niet bekend.

Door de welwillendheid van den heer Janssen werd ik in de gelegenheid gesteld reeds langen tijd vóór zijn publicatie, van zijn ervaringen met de Philipslamp A 141 op dit gebied kennis te nemen. De aldus verkregen zeer kostbare inlichtingen zijn ook voor de definitieve opstelling 'zooals' die tenslotte met een andere triode is geworden, van zeer veel belang geweest. Ik wil hier dan ook niet nalaten den heer Janssen nogmaals mijn hartelijken dank te betuigen.

Door een publicatie van Buytendijk en Brinkman¹³⁾ was voorts mijn aandacht gevestigd op de mogelijkheid, de potentiaalveranderingen met een audionopstelling te registreren. Het was nu verleidelijk te trachten dit direct op een meting met de glaselectrode over te brengen.

Dr. Brinkman was bereid gezamenlijk deze mogelijkheid in het Laboratorium voor Physiologie te Groningen te onderzoeken, waardoor ik in de gelegenheid was mede te profiteren van de uitgebreide ervaringen, die op genoemd laboratorium bij het werken met triodes waren opgedaan. Zooals vanzelf spreekt gaf deze zeer aangename samenwerking mij bovendien een belangrijke tijdsbesparing. Het is mij dan ook een genoegen deze gelegenheid aan te grijpen Dr. Brinkman nogmaals dank te zeggen voor de gastvrijheid, mij in Groningen verleend.

Het gelukte ons, na vele bezwaren overwonnen te hebben, inderdaad met het schema van Stadie, waarin twee lampen in Wheatstone-schakeling gebruikt worden, vrij goede resultaten te verkrijgen. De metingen met A 141 gaven evenwel alleen vergelijkende waarden; voor absolute metingen was de roosterstroom zelfs bij negatieve roosterspanning nog te groot. Ik ben er daarom in Delft toe overgegaan bovendien nog, zooals Janssen aangeeft, een regel-inrichting aan te brengen voor de negatieve roosterspanning. Het toestel, dat met het oog op de hoge elektrische weerstanden in de keten, aan zeer speciale voorwaarden moet voldoen, was in Groningen vervaardigd.

De bedoeling was dus de roosterspanning zoo te regelen, dat gemeten wordt met een roosterstroom die verwaarloosbaar klein is. Het bleek evenwel zeer moeilijk met de gebruikte opstelling een eenigszins constante instelling op roosterstroom = 0 te

verkrijgen; voor twee lampen is dit blijkbaar minder gemakkelijk te bereiken. Het was mogelijk vrij goed te meten tot weerstanden van 10 à 20 megOhm; onmiddellijk na de meting moest evenwel weer bijgeregeld worden.

Nu was reeds door Aten, Boerlage en Cannegieter¹⁴⁾ aangetoond, dat in tegenstelling met de gewone radiolampen, die reeds bij 0.1 megOhm afwijkingen geven — wanneer er niet voor wordt gezorgd, dat de roosterstroom nul is —, de Philips-electrometerlamp 4060, waarbij de optredende roosterstroom tot een minimum is gereduceerd, zeer geschikt is voor potentiaalmetingen met hoogen weerstand. Hoewel het dus met het door Janssen gepubliceerde schema zeer goed mogelijk is absolute metingen te verrichten, is de electrometerlamp in zooverre eenvoudiger in het gebruik, dat de noodzakelijkheid eener regeling van de negatieve roosterspanning vervalt. Ik ben daarom overgegaan tot het gebruik van deze lamp volgens het schema, dat door Aten c.s. in de bovengenoemde publicatie in fig. 8 is gegeven. Temeer bestond hiertoe aanleiding, omdat ook Harrison¹⁵⁾ met dezelfde lamp en een gelijksoortig gebruiksschema zeer goede resultaten rapporteerde met glaselectroden van hoogen weerstand. Hoewel het een nadeel van triode 4060 is, dat de steilheid gering is, en dus in den anodekring een vrij gevoelige galvanometer gebruikt moet worden, kan de geheele opstelling juist door den automatischen minimalen roosterstroom zoo eenvoudig zijn, dat dit in vele gevallen zal kunnen opwegen tegen de grootere gevoeligheid, die de door Janssen en ook door Fossbinder¹⁶⁾ en Du Bois¹⁷⁾ gepubliceerde schema's geven.

Volgens een schriftelijke mededeeling van Dr. Brinkman heeft deze ook met de Philips-electrometerlamp goede ervaringen opgedaan, waarbij evenwel een ander schema is toegepast.

Tenslotte zij nog opgemerkt, dat het aan Ross Robertson¹⁸⁾ gelukt schijnt te zijn met een gevoelige spiegelgalvanometer van Leeds & Northrup direct potentiaalverschillen met de glaselectrode te meten. De weerstand van de elektrode mag in dit geval weinig hooger zijn dan 3 megOhm.

Ook is blijkens een recente publicatie van Dole¹⁹⁾ het gebruik van een ballistischen galvanometer met condensator mogelijk.

4. Het schema en de gebruikte instrumenten.

Het gebruikte schema in verbinding met een Tinsley-potentiometer, en een Tinsley-spiegelgalvanometer vindt men in fig. 1. De galvanometer, omgeven door een houten kastje, met verlichte matglazen schaal heeft een weerstand van 523 ohm en een gevoeligheid van 12.5 schaaldeel voor 1 microampère. Dit is voldoende om onderdeelen van een millivolt te schatten.

In het schema vindt men de met stippellijnen aangegeven kwikwippen W_1 en W_3 , welke ten doel hebben de metingen naar verkiezing zonder en met electrometerlamp te verrichten. Dit is voor controle van de opstelling van belang.

¹⁴⁾ A. W. H. Aten, L. M. Boerlage en D. Cannegieter, Chem. Weekblad 26, 426 (1929).

¹⁵⁾ G. B. Harrison, J. Chem. Soc. 38, 1528 (1930).

¹⁶⁾ R. I. Fossbinder, J. Phys. Chem. 34, 1294 (1930).

¹⁷⁾ D. DuBois, J. Biol. Chem. 88, 729 (1930).

¹⁸⁾ G. Ross Robertson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 3, 5 (1931).

¹⁹⁾ M. Dole, J. Am. Chem. Soc. 53, 620 (1931).

¹⁰⁾ L. W. Elder and W. H. Wright, Proc. Nat. Acad. Sci. 14, 936 (1928).

¹¹⁾ H. M. Partridge, J. Am. Chem. Soc. 51, 1 (1929).

¹²⁾ W. C. Stadie, J. Biol. Chem. 83, 478 (1929).

¹³⁾ F. J. J. Buytendijk en R. Brinkman, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 29, 1 (1926).

W_2 dient om zonder de verbinding met de te meten spanning X te verbreken, de potentiometerspanning te kunnen ompoolen, wanneer dit noodig is. Verder zijn: E_1 : droog element 1.5 Volt, E_2 : gloeistroom-accumulator 2 volt 100 ampère-uren, E_3 : droog element 1.5 volt, E_4 : accumulator 4 volt, R_1 : gloeistroomweerstand, R_2 : regelweerstand om de galvanometerketen stroomloos te maken, A : gloeistroom-ampèremeter, X : te meten spanning.

Bovendien staan 1 en 2 in verbinding met de knoppen voor de te meten spanning van den potentiometer, 3 en 4 met den galvanometer, 5 en 6 met de galvanometerknoppen van den potentiometer.

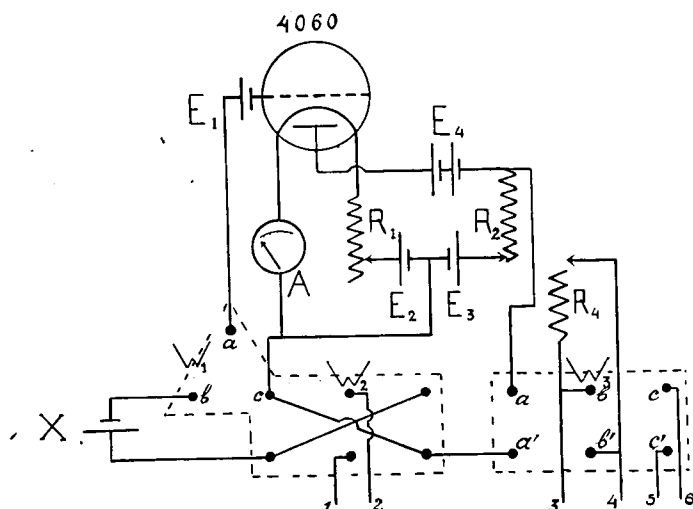


Fig. 1.

Daar de gloeistroom van de lamp ruim 1 ampère is, is voor E_2 een accu van groote capaciteit genomen. Wil men voor R_1 de gewone radio-gloeistroomweerstand van ongeveer 6 ohm gebruiken, dan is het aan te raden twee daarvan parallel te schakelen; de regeling is dan beter en de hitteontwikkeling meer verdeeld. Voor R_2 kan men nemen twee vaste weerstanden van respectievelijk 5000 en 10000 ohm, en 4 regelbare van 3000, 3000, 800 en 50 ohm.

Genoemde waarden zijn juist bevonden voor een lamp, waarvan de fabriek opgeeft: $V_f = 0.7$ volt, $i_f = 1.1$ ampère, $V_a = 4$ volt, $i_{gmax.} = 6.7 \times 10^{-15}$ ampère, $S = 0.03$ mA/V.

Om den galvanometer te sparen, doet men goed over de knoppen een regelbaren weerstand R_4 van b.v. 800 ohm aan te brengen. Deze is evenals een gloeidraadweerstand zoo ingericht, dat de verbinding tusschen de galvanometerknoppen verbroken wordt, als men den regelknop na den hoogsten te bereiken weerstand verder draait. Dit gebeurt dus wanneer R_2 ingesteld is.

Gebruik van het schema is nu als volgt:

A. Zonder lamp.

- stand W_1 b c
- stand W_2 zóó, dat X en de potentiometerspanning tegengesteld zijn.
- stand W_3 b c, $b^1 c^1$

In dezen stand wordt o. a. op het normaalelement gecontroleerd. De verbinding R_4 tusschen de galvanometerknoppen is natuurlijk verbroken.

B. Met lamp.

Men geeft R_4 den kleinst mogelijken weerstand, en brengt W_3 in stand a b, $a^1 b^1$; bovendien worden c en c^1 verbonden. W_1 wordt in stand a c gebracht. R_1 wordt nu zoo geregeld, dat de gloeistroom de voor de lamp aangegeven waarde heeft, en dan R_2 ingesteld, zoodat de gevoelige galvanometer in zijn nulpunt terugkeert.

Is dit bereikt, dan doet men het beste met ongeveer 5 à 10 minuten te wachten tot de lamp in evenwicht met de omgeving is gekomen. Hierna wordt R_4 langzaam vergroot, terwijl men met R_2 bijregelt, zoodat de galvanometer in zijn nulpunt blijft. Tenslotte wordt met R_4 de rechtstreeksche verbinding van de galvanometerknoppen verbroken.

Zal nu de spanning X gemeten worden, dan wordt — noodzakelijk is dit niet — R_4 weer op een vrij lagen weerstand gebracht. De potentiometer wordt indien mogelijk ongeveer op de te verwachten spanning ingesteld, en wip W_2 zoogeschakeld, dat X en de potentiometerspanning tegengesteld zijn. Nu wordt de galvanometersleutel van den potentiometer gesloten, van W_1 a b verbonden en a c opgeheven. Is er geen hooge weerstand in de keten, dan moet dit laatste snel gebeuren, aangezien gedurende den tijd, dat a b en a c beide verbonden zijn, het element X over de potentiometerspanning kortgesloten is. Men kan ook eerst a c opheffen, maar heeft dan kans dat de lamp uit zijn evenwicht gebracht wordt, omdat het rooster zonder verbinding is met de negatieve pool van den gloeistroomaccumulator. Worden de handgrepen snel uitgevoerd, dan ondervindt men daarvan evenwel weinig hinder. Voor systemen, welke gevoelig zijn voor polarisatie is deze methode dus aan te bevelen; voor de glaselectrode is het evenwel niet noodig ze toe te passen. Is wip W_1 op een der wijzen als boven beschreven in den goeden stand gebracht, dan gaat men compenseeren door de spanning van den potentiometer te veranderen, zoodat de galvanometer weer op zijn nulpunt gebracht wordt. Gedurende deze manipulatie wordt met R_4 de rechtstreeksche verbinding van de galvanometerknoppen weer opgeheven. Kan men niet compenseeren, dan is de stand van W_2 niet juist. Door de verbinding a c van W_1 snel aan te brengen en te verbreken kan men controleeren of de galvanometer uitslaat, en of dus de lamp als nulinstrument gedurende de boven beschreven manipulaties veranderd is. Door bijregelen kan een eventuele verandering snel hersteld en het compenseeren met den potentiometer voltooid worden. Ook kan men een kleine uitwijking van den galvanometer laten bestaan en compenseeren op het niet veranderen van den stand bij aanbrengen en opheffen van de verbinding a c van wip W_1 ; in dien korten tijd verandert de anodestroom van de lamp niet. Het verloop van den galvanometer is dan ook meestal gering, b.v. 0.1—0.5 microampère in één uur. De stand van den galvanometer is zeer rustig, wanneer er voor gezorgd wordt dat alle contacten goed in orde zijn.

5. Opstelling van de onderdeelen.

Hieraan moet de uiterste zorg worden besteed om storingen te vermijden, welke soms de metingen geheel onmogelijk kunnen maken. Veelal worden zoowel het te meten element als de geheele meetapparatuur in een geaarde metalen kooi geborgen.

Zorgt men er evenwel voor, dat de weerstand van de te gebruiken glaselectrode betrekkelijk laag blijft, dan is dit niet beslist noodzakelijk. Wel is het dan noodig, dat men minstens enkele meters verwijderd blijft van een eventueel aanwezig electrisch wisselstroom-net. Zooals Aten c.s. reeds aanbevelen, wordt de lamp omgeven door een geaarde metalen huls, waarin ongebluschte kalk de atmosfeer droog houdt. Ik heb in deze ruimte bovendien nog de batterij voor negatieve roosterspanning E_1 aangebracht. Alles wat direct met het rooster in verbinding staat is namelijk uiterst gevoelig voor invloeden van buitenaf, als aanraken, handeffect, enz. Alle verbindingen worden zooveel mogelijk — roestvrij — gesoldeerd.

De geheele opstelling is weergegeven in fig. 2 en 3. In fig. 2 ziet men de potentiometer verticaal — geïsoleerd — opgesteld tegen een gegalvaniseerd ijzeren wand. Deze laatste verbindt — geleidend —

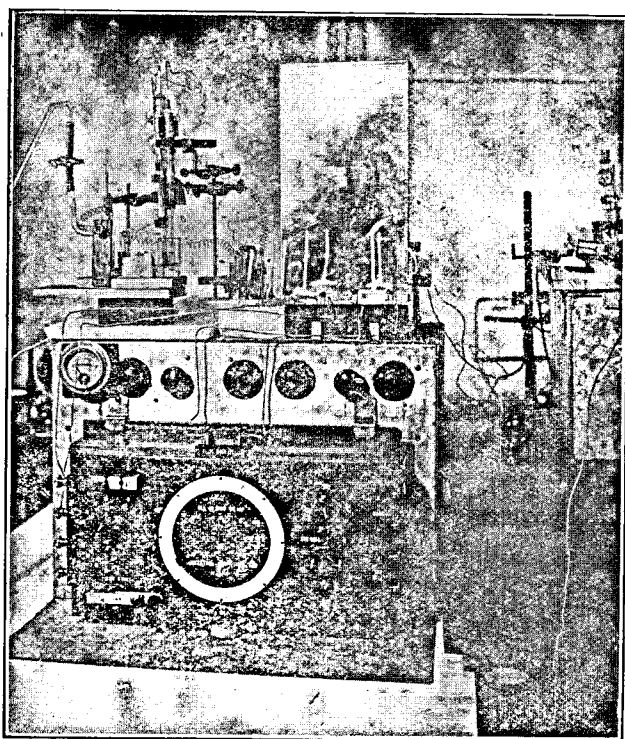


Fig. 2.

twee horizontale gegalvaniseerd ijzeren platen. Het geheel is geaard. De bovenste plaat geeft rechts ruimte voor een massief blok hoog smeltende paraffine, links is er op de foto een vergelijkende meting van glaselectrode en waterstofelectrode opgesteld. In de paraffine zijn op den voorgrond de wippen W_1 , W_2 en W_3 aangebracht, terwijl daarachter een lampvoet is opgesteld. Lamp en batterij E_1 zijn geborgen in de hooge, blinkende, geaarde, metalen bus. In de ruimte onder de bovenste plaat en dus achter de verticale is plaats voor accumulators en verdere batterijen. Deze worden het beste geïsoleerd op paraffineblokken op de grondplaat opgesteld. De verticale wand geeft boven den potentiometer nog voldoende ruimte voor de bedieningsknoppen van de weerstanden R_1 en R_2 en voor den gloeistroom-ampèremeter A. Deze zijn bevestigd op bakeliet-platen *), welke na met paraffine te zijn bekleed, op

*) In den handel gebracht onder den naam Pertinax door A. Helffer, Leidschegracht 21, Amsterdam.

de verticale ijzeren plaat zijn gemonteerd. Ook de accumulator voor den potentiometer en het normaal-element vinden een plaats achter den vertikalen wand. Fig. 3 geeft een overzicht van de opstelling, zooals die zich aan de achterzijde voordoet. In fig. 2 is rechts nog juist de Tinsley-galvanometer zicht-

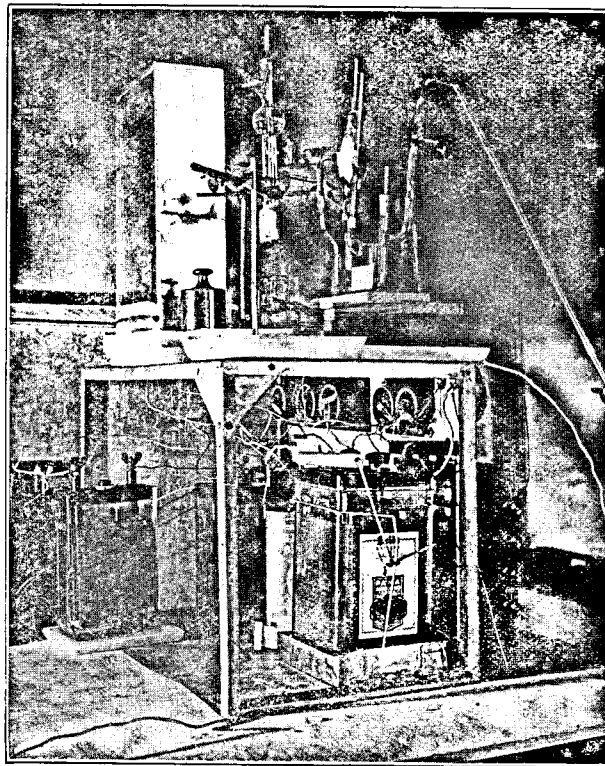


Fig. 3.

baar. Met deze opstelling bleek, dat de meting van een normaal-element met 20 megOhm weerstand **) in de keten dezelfde waarde gaf als zonder dezen hoogen weerstand op de gewone wijze werd gevonden. Handeffect was zoo weinig aanwezig, dat de potentiometerknoppen zonder bezwaar gehanteerd konden worden. Nu kon dus tot metingen met de glaselectrode overgegaan worden.

6. De gebruikte glaselectrode.

Het lag voor de hand te trachten de glaselectrode van MacInnes en Dole te gebruiken. Het speciale glas, dat daarvoor aanbevolen is, wordt in den handel gebracht door de Corning Glass Co., als Nr. 015. Bovendien was Prof. van Nieuwenburg zoo welwillend een hoeveelheid glas van de gewenschte samenstelling op het Laboratorium voor Analytische Scheikunde voor mij te doen vervaardigen, waarvoor hier gaarne nogmaals mijn hartelijke dank zij gebracht. Van de glasbuisjes, welke de Corning Glas Co. verschaft, is het blazen van dunne bolletjes zeer eenvoudig. Ook van glasscherfjes uit een smelt gelukt dit zeer goed door ze op een Pyrexbuis vast te smelten en dan uit te blazen. Volgens MacInnes en Dole moet het glas zóó dun zijn, dat interferentiekleuren zichtbaar worden.

**) Hiervoor werden „Loewe“-weerstandens gebruikt. Deze zijn in iederen radiohandel te verkrijgen. Blijkbaar zijn de contact-potentialen in deze weerstanden zoo klein, dat ze met de gebruikte instrumenten niet te meten zijn, evenmin als andere eventueel in de opstelling aanwezige contactpotentialen.

Het vastsmelten van een dun vliesje op het einde van een glasbuis — gewoon laboratoriumglas — leverde in den beginne veel moeilijkheden op. MacInnes en Dole bereiken hun doel door eenvoudig een glasbuis van ongeveer 4 mm doorsnede aan den rand voldoende in een vlam te verhitten en deze buis

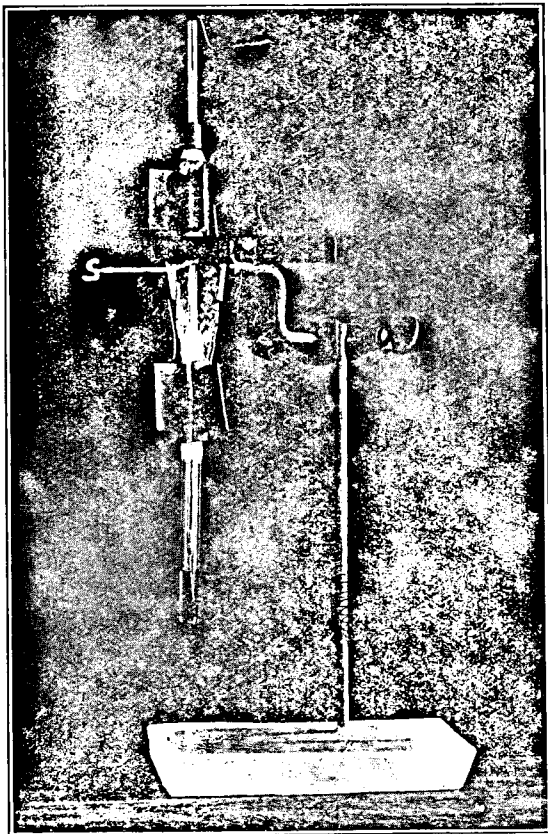


Fig. 4.

dan snel op een geschikte dunne plaats van het bolletje te brengen. De eerste elektroden, welke ik op deze wijze vervaardigde, waren alle lek. Het is niet voldoende, wanneer men constateert, dat voorzichtig in de electrode gepipetteerd water na enkele dagen niet uitlekt. Zelfs dan is men er niet zeker van dat de electrode „dicht” is, en vindt men vaak bij metingen niets dan een diffusiepotentiaal. Hetzelfde bezwaar ondervond ook Harrison²⁰⁾. Deze ging er tenslotte toe over aan een glasbuis een bolletje te blazen, dat mechanisch vrij sterk was, en de electrode zoo te gebruiken. Deze onderzoeker gebruikte ook een eenigszins andere glassoort, die tot pH 12 bruikbaar zou zijn. De bolvormige elektroden worden door „glass guards” beschermd en hebben een weerstand van 100 megOhm of hooger. Ook Ross Robertson²¹⁾, McGavack en Rumbold²²⁾ en Hill²³⁾ gebruiken glasbuisjes met uitgeblazen bolletjes. Fossbinder²⁴⁾ daarentegen is het blijkbaar zeer goed gelukt de elektroden te maken zooals MacInnes en Dole aangeven. De laatstgenoemden geven bovendien aan, dat deze vorm wegens het

kleinere glasoppervlak beter is, omdat het vrij sterk alkalische glas in zeer zwak gebufferde oplossingen de pH zou kunnen veranderen, doordat per mm² per 24 uur ongeveer 7×10^{-10} equivalent base oplost. Daarbij komt dat de vorm handiger is, terwijl de stevigheid buitengewoon meevalt. Gebruikt men het bolletje als electrode in de vloeistof gedompeld, dan moet men ook over vrij veel vloeistof beschikken, terwijl dit met de electrode van MacInnes en Dole tot zeer kleine hoeveelheden gereduceerd kan worden. Tot mijn voldoening gelukte het na eenige oefening dan ook spoedig van vijf gemaakte elektroden gemiddeld drie „dicht” af te leveren. Of dit laatste inderdaad het geval is, constateert men het gemakkelijkst door de electrode met het open eind voorzichtig in een reageerbuis te plaatsen welke gedeeltelijk met water is gevuld. Het water stijgt dan ook na langen tijd niet in de electrode op, terwijl daarentegen een zeer klein lekje de opgesloten lucht vrij snel zal doen ontsnappen. Het hoogteverschil binnen en buiten de electrode mag wel 5—10 cm bedragen; volgens MacInnes en Dole wordt een drukverschil van 9 cm kwik verdragen!

Daar het mijn doel niet was het onderzoek van MacInnes en Dole te herhalen, doch slechts er mij door enkele oriënteerende proeven van te overtuigen, dat met de beschreven apparatuur en de vervaardigde elektroden hetzelfde bereikt kon worden, heb ik de electrode voor dit doel nog eenigszins vereenvoudigd. Inplaats van een zilver-zilverchloride-electrode in 0.1 N HCl, werd een chinhydron-electrode als afleidelectrode in de glascel aangebracht. Zoowel 0.1 N HCl verzadigd met chinhydron, als 0.1 N HCl verzadigd met chinhydron en hydrochinon werden toegepast. Dit laatste geschiedde in verband met het door Tekelenburg²⁵⁾ uitgesproken vermoeden, dat de door hem gebruikte Veibel-electrode nog beter constante waarden zal leveren, wanneer chinon of hydrochinon aan het chinhydron wordt toegevoegd. Reeds uit de onderzoeken van Granger en Nelson²⁶⁾ is waarschijnlijk geworden, dat hydrochinon het beste zal voldoen. Ik heb dan ook inderdaad den indruk gekregen, dat dit het geval is *). Een dergelijke glaselectrode ziet men in fig. 4. De blanke platina-electrode wordt geleid door een glasbuis S — geparaffineerd — in de glaselectrode. Deze is van boven in- en uitwendig eveneens geparaffineerd, en met paraffine afgesloten. Drukuitwisseling met de buitenlucht vindt plaats door een nauw kronkelend glascapillair. Glasbuis S is vastgeklemd in een waschknijper, waarvan het hout vrij lang in op 125° verhitte gesmolten paraffine is behandeld. De veer van den knijper is vastgesoldeerd op een stevige ijzerdraad, die met een klem aan een statiefje bevestigd kan worden. Dit laatste is eveneens vervaardigd uit een gegalvaniseerden ijzerdraad, vastgesmolten in een paraffineblok. Op deze wijze is men van voldoende isolatie verzekerd, zoodat lekstroomen uitgesloten zijn. De calomelelectrode wordt op dezelfde wijze opgesteld, en ook het vat, waarin de meting plaats vindt, is

²⁵⁾ F. Tekelenburg, Diss. Utrecht, 1926.

²⁶⁾ F. S. Granger and J. M. Nelson, J. Am. Chem. Soc. **43**, 1401 (1921).

*) Voor onderzoeken met de glaselectrode, die b.v. enkele dagen in beslag nemen, is het beter de zilver-zilverchloride-electrode te gebruiken, als men de vloeistof in de electrode niet wenscht te ververschen.

²⁰⁾ G. B. Harrison l. c.

²¹⁾ G. Ross Robertson, l. c.

²²⁾ J. McGavack and J. S. Rumbold, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **3**, 94 (1931).

²³⁾ S. E. Hill, l. c.

²⁴⁾ R. J. Fossbinder, l. c.

door een paraffineblok van de gearde plaat geïsoleerd, zooals fig. 2 en 3 aangeven.

De glaselectrode van MacInnes en Dole is dus in zijn geheel gemakkelijk te verplaatsen, te reinigen door afspoelen met water, enz. Dit vormt een groot verschil ten voordeele in vergelijking met de opstelling volgens Kerridge.

In een tweede deel dezer publicatie zullen de resultaten van metingen in bufferoplossingen, zonder en met oxydeerende stoffen worden vermeld. Tevens zullen dan eenige toepassingen worden besproken in systemen, waarin de waterstof-, respectievelijk de chinhydronelectrode moeilijkheden kunnen geven.

Delft, Laboratorium voor Microbiologie der Technische Hoogeschool, Maart 1931.

648.18 : 543.82 : 661.68

HET AANTOONEN VAN WATERGLAS IN WASCHMIDDELEN

door

J. J. J. DINGEMANS.

Volgens art. 4 van het Waschmiddelenbesluit moet de aanduiding „met waterglas” worden gebezigd voor alle waschmiddelen, die waterglas bevatten. Als reactie wordt in de Bijlage voorgeschreven: „Een hoeveelheid van circa 5 g der waar wordt verwascht en de asch met verdund zoutzuur eenige malen tot droog uitgedampt. Is daarna een deel der asch onoplosbaar in met zoutzuur aangezuurd water, zoo wijst dit op kiezelzuur”.

Daar dit onderzoek nogal tijdroovend is en bovendien het resultaat bij vele waschmiddelen negatief uitvalt, heb ik getracht een eenvoudiger methode te vinden.

In 1929 hebben F. Oberhauser en J. Schormüller een nieuwe gevoelige reactie op kiezelzuur gepubliceerd¹⁾. Van deze reactie, waarvoor het kiezelzuur in een in water oplosbaren vorm aanwezig moet zijn, heb ik als volgt gebruik gemaakt:

± 1 g wordt opgelost in water, zwak aangezuurd met zoutzuur en ter verwijdering der vetzuren door een nat filter gefiltreerd. Het filtraat wordt tot een klein volume uitgedampt in geglazuurde schaaltes; na afkoeling wordt ± 10 cm³ 10% ammoniummolybdaatoplossing toegevoegd. Bij aanwezigheid van kiezelzuur treedt geelkleuring op door vorming van een bestendig heteropolyzuur, dat reeds in 1882 door Parmentier geïsoleerd werd en de samenstelling SiO₂ · 12 MoO₃ · xH₂O bleek te bezitten. Worden daarna eenige cm³ van een sterk alkalische stannaatoplossing toegevoegd (verkregen door oplossen van stannochloride in overmaat natriumhydroxydeoplossing), dan ontstaat een diep blauwe tint. Deze kleur, ongeveer gelijkende op Berlijnsch blauw, kan men na eenige oefening gemakkelijk van de andere onderscheiden. Men moet er wel zorg voor dragen een eventueel sterk gele kleur eerst te verzwakken, daar anders natuurlijk na toevoeging van de stannaatoplossing de eindtint groen wordt.

¹⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 178, 381 (1929).

In verschillende monsters zeepoeder en waschen bleekmiddelen, gedeeltelijk bestaande uit zelfbereide mengsels van zeepoeder met waterglas (tot 2%), voor de rest uit handelsproducten, waarvan sommige de aanduiding „met waterglas” en „met waterglas en bleekmiddel” droegen, werd bovengenoemde reactie uitgevoerd. Ter controle werden ook mengsels gemaakt van zeepoeder met persulfaat en perboraat, om na te gaan, of deze stoffen invloed op de reactie konden uitoefenen. Hierbij werd weliswaar een gele tint verkregen, doch deze ging na toevoeging van de stannaatoplossing in lichtblauw over. Echter vertoonde „Radiol” wel geel, doch geen typische blauwkleuring, niettegenstaande waterglas toch aanwezig was. De invloed van het bleekmiddel deed zich hier dus wel gelden.

Bij een twaalfstal monsters waschmiddelen, ter controle ook verascht volgens het Kon. Besluit, verkreeg ik de volgende resultaten:

No.	Artikel	geelkleuring	blauwkleuring	onopl. deel in de asch
1	Zeepoeder + 5% waterglas	+	+	+
2	„ + 2% „	+	+	+
3	„ + perboraat	+	—	—
4	„ } + perboraat + persulfaat	+	—	—
5	„ } + perboraat + persulfaat + waterglas	+	—	—
6	Wasch- en bleeksoda „Henco” met waterglas	+	+	+
7	„Radiol” met waterglas en bleekmiddel	+	—	+
8	Zeepoeder	—	—	—
9	Zeepoeder	—	—	—
10	Zeepoeder	—	—	—
11	Zeepoeder	—	—	—
12	Zeepoeder	—	—	—

Hieruit blijkt dus, dat de monsters, die negatief reageeren op geelkleuring, in elk geval vrij van waterglas zijn, terwijl geelkleuring eerst dan op waterglas duidt, indien bleekmiddelen afwezig blijken te zijn.

De gang van het onderzoek is daarom het best als volgt:

1. Reageeren op bleekmiddelen (volgens het Kon. Besluit). Valt dit positief uit, dan uitsluitend in de asch waterglas aantoonen.

2. In degene, die geen bleekmiddel bevatten, reageeren op kiezelzuur; a. de oplossing blijft kleurloos: waterglas afwezig; b. de oplossing wordt geel: waterglas aanwezig (nader te bevestigen met stannaatoplossing).

Daar deze reactie zeer gevoelig is (zeepoeder met 1% waterglas geeft nog sterke geelkleuring), blijft het gewenscht, bij de waschmiddelen, die geen aanduiding op de verpakking geven en toch + reageeren, een quantitative bepaling te verrichten.

Arnhem, Keuringsdienst van Waren, Maart 1931.

BOEKAANKONDIGINGEN.

53(0712)

R. A. Houstoun, M. A., D. Sc., Intermediate Physics. With a coloured frontispiece and 588 diagrams. Longmans, Green and Co., London, New-York, Toronto, 1930; 638 pp., 10/6.

Een elementair leerboek der physica, dat de stof, zooals die op onze middelbare scholen behandeld wordt, op aantrekkelijke wijze op de gebruikelijke manier, zij het ook eenigszins ouderwetsch, geeft. Dit laatste, omdat nauwelijks met een enkel woord gewag gemaakt wordt van wat er in deze eeuw voor fundamentele feiten aan het licht kwamen.

C. Groeneveld.

* * *

546.881(022)

Vancoram Review. Vol. I, No. 5; October 1930. Including a resumé of current literature on vanadium, its alloys and compounds. Issued quarterly by the Research Department of the Vanadium Corp. of America. General Offices: 120 Broadway, New-York. Page 145—176.

Behalve twee verhandelingen: „Carburizing Steels” en „The Rarer Metals in Glass” bevat deze uitgave der Vancoram-referaten uit de recente literatuur, waarbij uit den aard der zaak het vanadium speciaal in het centrum gesteld werd: („Properties of Vanadium and its Compounds”; „Vanadium in Chem. Technology and in Metallurgy”; „Analytical Methods for the Determination of Vanadium”).

Een foto van het metallurgisch laboratorium der Maatschappij siert de aflevering.

C. Groeneveld.

* * *

6602(059) (42)

Official Directory of the British Chemical Plant Manufacturers' Association 1931, 166 Piccadilly, London W.1, 151 pp., 14 × 22 cm.

Dit is een adresboek van de fabrikanten van chemische bedrijfsmaterialen, die bij den bond zijn aangesloten. Bij ieder onderwerp vindt men een reeks adressen.

Voor belanghebbenden is dit boek gratis verkrijgbaar.

W. P. J. Bakker.

* * *

66(059) (42)

British Chemicals and their Manufacturers 1931 Published by the Association of British Chemical Manufacturers, 166 Piccadilly, London W.1, 405 pp., 14 × 22 cm.

Dit boek wordt door de vereniging van de Engelsche fabrikanten uitgegeven. Op een overzichtelijke manier laat het ons zien, welke produkten door de leden worden vervaardigd.

Alle mededeelingen worden in het Engelsch, Fransch, Spaansch, Italiaansch, Portugeesch en Duitsch gegeven.

Belanghebbenden kunnen dit adresboek gratis verkrijgen. De uitvoering is goed.

W. P. J. Bakker.

* * *

633(08)

Inlichtingen en onderzoekingen van de afdeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut te Amsterdam over 1930, 127 pp., 16 × 23 cm, f 1.50. Uitgave van het Instituut.

Evenals de gelijknamige mededeelingen over het jaar 1929, munt ook deze nieuwe jaargang uit door een rijken, zeer gevarieerden inhoud met gegevens van vele tropische producten. De mededeelingen hebben dit jaar betrekking op aetherische oliën, cacao, hout, oliën en vetten, plantenziekten, suiker, vezels, vruchten, enz. Bij de lezing komt men wel sterk onder den indruk van het nuttige werk,

dat ook in deze richting door het Instituut verricht wordt. De uitgave is keurig verzorgd, evenals de vele, zeer fraaie illustraties.

A. Schweizer.

* * *

543.8:664(021)

Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. — Allgemeine Methoden von Dr. Wilhelm Plücker, mit 295 Abbildungen im Text, Berlin—Wien, Urban & Schwarzenberg, 1931, 1046 pp., 18 × 25.5 cm, RM. 55.—, geb. RM. 59.—.

Dit uitgebreide werk verschijnt tegelijk in „Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden”, Abt. IV, Teil 14 (Lfgn. 328, 330, 340). In verband hiermee wordt voor verschillende algemeene hoofdstukken naar andere deelen van genoemd handboek verwezen. Gezien den grooten omvang van de behandelde stof kon de schrijver, zooals hij ook reeds in zijn voorwoord opmerkt, niet alle in de litteratuur beschreven methoden in het handboek opnemen. In sommige gevallen is hij echter bij zijn keuze minder gelukkig geweest, terwijl door het voorbijgaan van belangrijke publicaties van de laatste jaren enkele onderwerpen eenzijdig of onjuist zijn belicht.

Na een bespreking van voorbereidende handelingen en analyseberekeningen worden de volgende hoofdstukken aangetroffen. Biologische Methoden. Chemische Methoden voor kwalitatieve reacties op en kwantitatieve bepalingen van alcoholen, aldehyden, ketonen, esters, zuren, aminen, eiwitstoffen, kleurstoffen, vetten, suikers, enz., waarbij ook voor de mikrobepalingen een ruime plaats is ingeruimd. Physische Methoden (ongeveer 300 blz.). Aan het slot bevindt zich een reagentialijst, waarin de verschillende voorschriften groepsgewijs naar de te onderzoeken stoffen zijn gerangschikt.

Het overzichtelijke en keurig uitgevoerde werk kan een ieder, die zich op het gebied van levens- en genotmiddelenonderzoek beweegt, in zeer vele gevallen waardevolle gegevens verschaffen. Men zal echter bij het gebruik van dit handboek, evenals van andere soortgelijke werken, steeds de behoefte blijven gevoelen om tevens de litteratuur te raadplegen.

Alb. van Druten.

* * *

543.8:664(084)

Tabellen- und Rechenbuch für Nahrungsmittelchemiker von Dr. Wilhelm Plücker, Berlin—Wien, Urban & Schwarzenberg, 1931, 231 pp., 18 × 25.5 cm, ingen. RM. 20.—, geb. RM. 22.—.

In dit boek, dat feitelijk bij het hierboven besproken werk van Plücker behoort en dat eveneens in „Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden”, Abt. IV, Teil 14 (Lfg. 344) is verschenen, zijn 133 chemische, physische en berekeningstabellen verzameld, die alle bij het onderzoek van levensmiddelen haar diensten kunnen bewijzen. Ook afzonderlijk heeft dit werk zijn waarde, daar men er menige tabel in aantreft, waarvoor men anders meer of minder toegankelijke tijdschriften of boeken noodig heeft. Het opsommen van alle tabellen zou te veel ruimte eischen. Voor menig laboratorium zal dit Tabellen- und Rechenbuch een goede aanwinst kunnen zijn.

Alb. van Druten.

* * *

620162:662.66(73)

A. C. Callen en D. R. Mitchell, Washability Tests of Illinois Coals. Engineering Experiment Station. Bulletin No. 217, 114 pp., 18 fig., 15 × 23 cm, Univ. of Illinois, Urbana, 1930, \$ 0.60.

Een uitvoerig onderzoek naar de gedaante der waschkrommen van steenkool afkomstig van een 7-tal verschillende mijnen. Na elk afzonderlijk onderzoek volgt een bespreking over den aard der verkregen kromme

Deze brochure geeft een zeer goed overzicht van de wijze, waarop een dergelijk onderzoek behoort te worden uitgevoerd. Elke manipulatie, tot de monsterneming toe, wordt behandeld.

D. J. W. Kreulen.

* *

620.178.2 : 662.66(73)

C. M. Smith, The Friability of Illinois Coals. Engineering Experiment Station. Bulletin No. 218, 24 pp., 2 fig., 15 × 23 cm, Univ. of Illinois, Urbana, 1930, \$ 0.15.

De resultaten van valproeven verricht met hetzelfde toestel bij een 26-tal verschillende mijnen. Verder eenige korte gegevens over het apparaat zelf en de uitvoering der proef. De verhandeling zelf omvat 17 blz. De rest (7 blz.) wordt ingenomen door inhoudsopgave en titelblad. Daardoor begint de text op pag. 5.

D. J. W. Kreulen.

* *

679.5(058) (42)

British Plastics Year Book 1931. Plastics Press Ltd., 19/23 Ludgate Hill, London EC 4, 229 pp., 7/6 net.

Dit is het eerste jaarboek uitgegeven ten behoeve van de Britsche fabrikanten van, wat men gemeenlijk samenvat onder, plastische stoffen. Men treft in dit boek tamelijk oppervlakkige artikelen aan over de bereiding van caseïne, celluloid, cellulose-acetaat, synthetische harsen, over hout als plastisch materiaal, schellak, eboniet (rubber wordt verder niet behandeld), over de diverse pers-procédés, welke bij de vervaardiging van artikelen gebruikt worden.

Dan volgen adreslijsten van fabrikanten in verband staande met de plastische industrieën, lijsten van de handelsbenamingen van talloze producten dezer industrie met opgave van den aard van het product en den fabrikant, alphabetische opgaven van fabrikanten van diverse grondstoffen der plastische industrie, helaas zonder vermelding van adres en ten slotte eenige tabellarische gegevens van algemeenen aard.

Voor hen, die zich willen oriënteren over grondstoffen en producten der plastische industrieën, een kostbaar adresboek, maar geenszins een wetenschappelijke gids.

A. van Rossem.

* *

615.77(022)

Hans Truttwin, Grundriss der kosmetischen Chemie. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn A. G., 1930, 152 pp., 14 × 22 cm, RM. 9.75.

Dit boekje, uit de bekende Sammlung-Vieweg, geeft in beknopte vorm een overzicht van de tot op heden bijgewerkte wetenschappelijke betekenis der „Kosmetikologie“, waaronder de schrijver samenvat een beschrijving der cosmetica uit physiologisch, pharmacologisch, chemisch en dermatologisch oogpunt.

De schrijver geeft een zeer groot aantal belangrijke aanwijzingen met betrekking tot nieuwe producten, waardoor de weg aangegeven wordt tot verdere interessante proefnemingen.

Op een tweetal onjuistheden zij hierbij de aandacht gevestigd. Op blz. 37 wordt vermeld, dat Iron uitsluitend uit irisolie bestaat. Dit moet luiden: Iron komt voor 10 à 15 % in irisolie voor. Op blz. 79 is de inhoud van den blikcylinder van inwendige middellijn, 4.6 cm en inwendige hoogte 4.5 cm niet zooals aangegeven 66 cm³, maar bijna 75 cm³, zoodat de zoogenaamde „Wintersche normaalmaat“ voor bepalingen van het soortelijk gewicht van vaste poedervormige stoffen, zooals krijt, zinkoxyd e.a. bij het vasthouden aan een inhoud van 66 cm³ waardeloos wordt.

In het algemeen genomen blijft het boekje ten zeerste aan te bevelen.

P. H. A. van Aken.

* *

54(0712)

Harry N. Holmes, General Chemistry, Revised Edition. New York, Macmillan Company, 1930, 654 pp., 14 × 22 cm, \$ 3.50.

Dit boek is het best gekarakteriseerd door wat de schrijver in het voorwoord zegt: „(that) it has been written from the viewpoint of the student and not to impress men who are already good chemists“. In de overtuiging, dat men een leven noodig heeft om een goed chemicus te worden legt men dit boek niet terzijde zonder er iets uit geleerd te hebben.

Door de vele vragen, die elk der 48 hoofdstukken besluiten, wordt de lezer gedwongen zich rekenschap te geven van kwesties, die of door hun eenvoud of omdat men meent er geen rekening mee te behoeven te houden, niet als kwesties gezien worden.

De behandeling der anorganische chemie is wel de hoofdzaak; in zooverre hierbij vragen van technischen en economischen aard bij te pas komen wordt op dezen even ingegaan. Vanzelf komen dan ook physische-, photo-, kolloid-chemie, voedingsleer en vitaminen ter sprake. Ook de organische chemie wordt, zeer schematisch, behandeld. Men zou kunnen zeggen, juist datgene wordt gegeven, wat men noodig heeft om te weten waarom het gaat, maar meer ook niet.

De wijze van behandeling is eenvoudig en helder. Voor onze opvattingen is het geen studieboek, doch wel een boek om eens kennis mee te maken in propaedeutische cursussen, want het moet erkend worden, dat de vlotte behandeling en de beschrijving van aardige proeven aangenaam aandoen, al kan men als bezwaar voelen, dat de quantiteit nog al eens aan de qualiteit te kort gedaan heeft.

H. J. C. Tendeloo.

* *

535.826 : 661.8(022)

Mikrographie der Buntfarben. Teil I, Terra di Siena, von Prof. Dr. H. Wagner und R. Haug, V.D.I.-Verlag, Berlin 1930, IV en 24 pp. met 19 afb. en 12 tab., 21 × 29 cm, RM. 3.—. Teil II, Rote Eisenoxydfarben, von Prof. Dr. H. Wagner und Dr. H. Pfanner, V.D.I.-Verlag, Berlin 1930, IV en 32 pp. met 1 kleurenkaart, 52 afb. en 7 tab., 21 × 29 cm, RM. 5.—.

Deze eerste twee deelen van het micrographische onderzoek van gekleurde pigmenten, hetwelk op initiatief van den „Fachausschuss für Anstrichtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure und Verein Deutscher Chemiker“ in studie is genomen, verdienen om theoretische en praktische redenen hooge waardeering.

De reeds verkregen en nog te verkrijgen resultaten zullen er toe bijdragen om in de toekomst menige puzzle van het ook in Nederland reeds ter hand genomen vraagstuk der „normalisatie“ van droge verfstoffen beter te kunnen oplossen, dan op het oogenblik mogelijk is.

Behalve de uitkomsten van het microscopische, physische en chemische onderzoek van een groot aantal verschillende monsters van terra di Siena¹⁾, resp. roode ijzeroxydpigmenten, toegelicht door tal van microphotographieën, kurven en tabellen, treft men een hoofdstuk aan, speciaal gewijd aan de beschrijving der methoden van onderzoek, die met het oog op een gemakkelijke toepassing in de praktijk zoo eenvoudig mogelijk werden gekozen. Dat men naast microscopische ook physische en chemische methoden ter hulp heeft genomen, verhoogt zonder twiifel de waarde van het geheel. Niet vermeld is echter de bepalingmethode voor het Fe₂O₃-gehalte der 30 ijzeroxydpigmenten, die volgens dit gehalte zijn gerangschikt.

C. P. A. Kappelmeier.

¹⁾ De hier te lande vaak gebruikte benaming „terra de Sienna“ is taalkundig niet te verdedigen.

CHEMISCHE KRINGEN.

Bossche Chemische Kring. Vrijdag 20 Maart 1931 hield Prof. Dr. M. de Haas uit Delft een lezing over *Kleurproblemen*. Om tot een kleurnormalisatie te komen, is een goede kleurmeting noodig. Het meten van absorptiespectra van doorlatende stoffen of remissiespectra van reflecterende stoffen is daartoe niet voldoende. Stoffen met verschillende remissiespectra kunnen nog wel dezelfde kleur vertoonen. In de praktijk kan een kleur geklassificeerd worden volgens de *monochromatische methode*. Daartoe maakt men op, welke golflengte maximaal wordt gereflecteerd, verder het witgehalte (verzadigdheid) en de intensiteit. Een andere methode is de *trichromatische*, die daarop berust, dat iedere kleur, ook wit, uit drie grondkleuren additief is samen te stellen. Als grondkleuren neemt men veelal rood, groen en blauw: $K = \alpha R + \alpha' G + \alpha'' B$. De keuze der grondkleuren is echter vrij onverschillig. Neemt men als grondkleuren rood, groen en blauw uit het spectrum, dan worden de coëfficiënten α voor de andere spectrale kleuren ten deele negatief. König koos daarom voor groen een meer verzadigde groene tint dan die van het spectrum, dus met minder wit gehalte. Zet men het rood-, groen- en blauwgehalte op drie onderling loodrechte assen af, dan krijgt men de kleurenruimte. In deze ruimte geeft een lijn door den oorsprong alle kleuren van gelijke tint, maar verschillende intensiteit. Snijdt men van de drie assen gelijke stukken af, dan vormen de verkregen vlakken gelijkzijdige driehoeken, waarin $\alpha + \alpha' + \alpha'' = \text{constant}$. Dit zijn de kleuren-driehoeken van Maxwell. Daar het op verhoudingsgetallen aankomt, kan men het rood-, groen- en blauwgehalte ook in deze driehoeken aangeven door loodlijnen op de zijden naar te laten en de verhouding hiervan te nemen. Het zwaartepunt van den driehoek stelt wit voor (van de bij den driehoek behorende intensiteit). Een lijn in den driehoek, die een bepaalde kleur met het zwaartepunt (wit) verbindt, geeft dezelfde tint in zijn verschillende graden van verzadigdheid. Daar men eigenlijk van de drie coëfficiënten slechts twee behoeft te kennen, om den derden ook te weten (gewoonlijk neemt men $\alpha + \alpha' + \alpha'' = 1$), kan men ook met rechthoekige coördinaten werken en b.v. een rood-as en een groen-as nemen, met blauw als punt van oorsprong.

Bij de praktische kleurmeting maakt men veel gebruik van staalkaarten en kleuralbums. Vooral dat van Ostwald is nogal bekend. Als bezwaren zijn de niet voldoende reproduceerbaarheid en de onstandvastigheid te noemen. Beter kan men met colorimeters werken, waarvan kunnen worden genoemd de „Stufenphotometer“ van Pulfrich, de trichromatische colorimeter van Guild en de vector-colorimeter van Guild. In Engeland is men het verste in de kwestie der kleurnormalisatie.

Eenige zeer frappante proeven, speciaal op het samenstellen van kleuren betrekking hebbende, illustreerden het gesprokene. Een geanimeerde discussie besloot dezen aardigen avond.

PERSONALIA, ENZ.

Bij Kon. besluit is benoemd tot officier in de orde van Oranje-Nassau Ir. E. Selleger, directeur van de papierfabriek Gelderland te Nijmegen en van de papierfabriek Padalarang op Java, wonende te Bergen (N.-H.).

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer H. I. Meyer.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heeren G. Bosschietier, A. J. van Duuren en W. Labruyère.

Wij ontvingen: Martinus Nijhoff's Maandelijksche Mededeelingen Febr. 1931, Catalogue of Scientific Books and Publications of Learned Societies, W. Heffer & Sons, Cambridge (England), 1931.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN. *)

E. Becker, Die Formpraxis in der Metallgiesserei, Halle, W. Knapp, 1931, 114 blz.

*) Aanvragen te richten tot de Redactie.

A. Eichinger, Weizen statt Roggen, unter besonderer Berücksichtigung der Kalkfrage und Fruchtfolge, Berlin, Kalkverlag G. m. b. H., 1931, 59 blz.

F. W. Johnson, Non-interpolating logarithms, cologarithms and antilogarithms; San-Francisco, Simplified Series Publ. Cy., 1930.

Nickel Bulletin, vol. 4, No. 2.

Het onderwijs in de natuurkunde aan de H.B.S. en H.H.S.; rapport uitgebracht a. d. Nederl. Natuurk. Ver., Groningen, Wolters, 1931.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Plaats steeds aan het hoofd van uw brieven en handschriften uw volledig adres.

Nieuwe leden. Nieuwe leden ontvangen ook thans nog de sedert 1 Januari 1931 verschenen afleveringen van het Chem. Weekblad (en van het Recueil, indien zij zich tegen zeer verminderden prijs, nl. f 6.—, op dat tijdschrift abonneren); eveneens het Chem. Jaarboekje, waarvan onlangs een nieuwe editie van deel II verschenen is. *Spoedige* aanmelding blijft gewenscht.

Formulieren voor het voorstellen van nieuwe leden zijn op aanvraag verkrijgbaar aan het Secretariaat der Nederl. Chem. Vereeniging: Haarlem, 100 Verspronckweg.

Recensies. Het is niet alleen van belang voor de schrijvers en uitgevers, maar ook vooral voor de lezers van dit Weekblad, dat de bespreking van recensie-exemplaren *spoedig* plaats vindt. Vandaar de nieuwe bepaling, dat zij, die een boek niet binnen drie maanden na ontvangst bespreken, tot aan de inzending van de recensie niet in aanmerking komen voor de toezending van nieuwe boeken.

Omvang van het Chem. Weekblad. Ten einde het mogelijk te maken, dat de omvang van de afleveringen, voor zoover noodig, op 16 blz. wordt gehouden, is versterking der inkomsten gewenscht. Door uitbreiding van het aantal *donateurs* en *leden*, waaraan ieder lid kan medewerken, zal het mogelijk zijn ons orgaan hoe langer hoe meer aan de wenschen der lezers te doen beantwoorden.

Betrekkingen, enz. Voor aangeboden betrekkingen raadplege men ook steeds de *advertentierubriek*. Het is in het belang van vele leden, indien men ook van *vacatures* of *aanstaande vacatures* kennis geeft aan de Redactie. In couranten voorkomende *advertenties* en andere *mededeelingen*, die van belang kunnen zijn voor de lezers van het Chem. Weekblad knippen men uit en zenden men eveneens aan de Redactie.

VRAAG EN AANBOD.

De opneming in deze rubriek geschiedt gratis.

Bij elk antwoord dient echter porto voor doorzending aan aanbieder of aanvrager te worden ingesloten. Correspondentie over elk tijdschrift, boek, enz. op een afzonderlijk stukje papier te plaatsen en te richten tot den hoofdredacteur.

De Redactie belast zich slechts met de doorzending van de naar aanleiding van deze rubriek binnenkomende brieven. Zij verstrekt geen inlichtingen en noemt de namen van aanbieders of afzenders niet.

Ter overneming gevraagd:

Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte.

L. Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung.

Een refractometer volgens Abbe, model 1.

Een kleine heeteluchtmotor met aangekoppeld waterpompje.

Ter overneming aangeboden:

Z. anal. Chem. 66 (1925) en 67 (1926) in afl. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, 1e druk (1914—1923), 12 deelen.

Men wordt dringend verzocht, bericht te zenden, zodra de plaatsing in deze rubriek door een ontvangen aanbieding niet meer noodig is.