

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 18, telefoon 648
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Th. H. Bernsen, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. A. W. K. de Jong, Dr. R. T. A. Mees
en S. Schwarz.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,
postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — Contributie 1932. — Het Recueil 50 jaar. — Organisch-chemische nomenclatuur. — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, De vorming en eigenschappen van neerslagen. Theorie der coprecipitatie. I. — Dr. Ir. F. J. Nellensteyn en J. P. Kuipers. Bepaling van het asfaltbitumen-gehalte in asfaltbitumen-teermengsels. — Boekaankondigingen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als lid:

Drs. H. de Vries Robles, Amsterdam (Z), Corn. Krusemanstraat 8a.

Aangenomen als buitengewoon lid:

B. Scheygrond, chem. stud., Delft, Choorstraat 51 B.

Candidaat-leden:

Dr. H. E. W. Lutz, ass. a/h Lab. v. Technische Botanie, Delft, part. adres: 's-Gravenhage, Frankenslag 166; voorgesteld door Prof. Dr. G. van Iterson Jr. en Mej. Dr. A. C. Sloep, beiden te Delft.

Ir. A. E. Roest van Limburg, scheik. ing., Heemstede, Camp-huysenlaan 17; voorgesteld door Ir. J. Lotichius te Helmond en Dr. J. H. G. Post te Heemstede.

Candidaat-buitengewone leden:

J. C. Hoogerheide, cand. scheik. ing., Delft, Hugo de Grootstraat 101; voorgesteld door Dr. Ir. B. Elema en Dr. H. de Graaf, beiden te Delft.

J. de Haan, chem. cand., Rotterdam, Leuvehaven 14; voorgesteld door Dr. W. P. Jorissen en Dr. J. P. Werre, beiden te Leiden.

Adresveranderingen en -verbeteringen:

Ir. A. A. Adler, Amsterdam, 11 Plantage Muidergracht, tel. 51495, scheik. ing. b. d. N.V. „Organon” te Oss.

Ir. H. Eilers, Amsterdam (Z.), Minervalaan 78III, tel. 26668, ing. b. d. B. P. M.

Jhr. D. van Foreest, Bilthoven, Parklaan 66.

Ir. J. Groot, Purmerend, Julianastraat 72.

Dr. H. L. Bungenberg de Jong, Utrecht, Mengelberglaan 43.

Drs. K. J. Keuning, Groningen, Heymanslaan 47b, ass. b. d. organische chemie a. d. Rijksuniv.; postr. 160659.

Dr. C. I. Kruisheer, Enschede, Hengeloschestraat 181, tel. 875, postr. 170267, directeur v. d. Keuringsdienst van Waren.

Mej. A. M. Lenssen, chem. cand., Amsterdam Z., Raphaëlplein 16.

Ir. E. S. Levison, Batavia (C), Mampangweg Oost 6.

J. Lolkema, Groningen, J. C. Kapteinlaan 13a.

Dr. W. F. Bon, Blaricum, Kruislaan.

A. C. Waller, 's-Gravenhage, Flatgebouw „Duinwijck”, v. Alkemadelaan.

* * *

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Gevraagd voor spoedige indiensttreding, manl. of vrouwel. scheikundige (assistent), door chemische fabriek in het Oosten

des lands. Bekendheid met de textielindustrie strekt tot aanbeveling. Zie verder de advertentie in No. 16.

Aan het Christelijk Lyceum te Zeist wordt voor den cursus 1932—'33 gevraagd een leeraar in de scheikunde voor ± 8 uur. Brieven (geen stukken) aan den Rector Dr. H. A. Weststrate te Zeist.

* * *

Gevraagde betrekkingen:

109. *Scheikundig ingenieur*, diploma Delft 1926, 30 jaar oud, 5 jaar suikerpraktijk op Java, wegens malaise ontslagen, zoekt betrekking.

111. *Phil. doct.*, leider research laboratorium van gloeilampenfabr., dir. wolframdraadfabr., veeljarige praktijk, wenscht van betrekking te veranderen.

112. *Dr. in de scheikunde*, 25 jaar, eenige ervaring op metallographisch terrein, zoekt betrekking.

* * *

Contributie 1932.

Het is den secretaris-penningmeester gebleken, dat ongeveer 700 leden, d. i. bijna de helft van het totale aantal, nog niet hebben voldaan aan zijn herhaald verzoek, de contributie voor het loopende jaar op zijn postrekening (7680) te doen overschrijven of per postwissel over te maken.

Alvorens postkwitanties voor een zoo groot aantal leden uit te schrijven, dringt zij zich de kleine moeite te getroosten, hem zoo spoedig mogelijk het verschuldigde bedrag te zenden. Zij besparen hem daardoor veel onnoodig administratief werk en zichzelf de niet onbelangrijke inningskosten.

De contributie bedraagt voor leden in:

Nederland f 15.—, met abonnement op het Recueil f 21.—; Ned.-O. en W.-Indië f 16.—, met abonnement op het Recueil f 22.—;

het buitenland f 18.—, met abonnement op het Recueil f 24.—.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,
Burgem. de Raadtsingel 23 f, Dordrecht,
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Het Recueil 50 jaar.

Het 50-jarig bestaan van ons wetenschappelijk tijdschrift brengt weder in herinnering, dat noch het Redactie-Bureau noch het Archief der Nederlandsche Chemische Vereeniging in het bezit is van de deelen 1 tot 38. Begrijpelijkerwijs zal het zeer op prijs worden gesteld, indien een eigenaar van deze deelen ze thans reeds wil afstaan aan de Vereeniging of een toezegging wil geven voor een beschikbaarstelling op een later tijdstip.

W. P. JORISSEN.

Organisch-chemische Nomenclatuur.

Bij de N.V. D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., 115 O. Z. Voorburgwal, is thans verkrijgbaar: „La révision récente de la nomenclature des combinaisons organiques” door Prof. Dr. P. E. Verkade; prijs f 1.25.

DE VORMING EN EIGENSCHAPPEN VAN NEERSLAGEN. THEORIE DER COPRECIPITATIE ¹⁾.

door
I. M. KOLTHOFF.

Hoofdstuk 1.

Classificatie der meesleepingsverschijnselen.

Het is algemeen bekend, dat kristallijne neerslagen, die uit een oplossing worden afgescheiden, in den regel niet zuiver zijn, maar gewoonlijk verontreiniging in den vorm van oplosmiddel met vreemde bestanddeelen bevatten. In de klassieke en moderne analytisch-chemische literatuur vindt men talrijke empirische gegevens over de verschillende verontreinigingen in kristallijne neerslagen. Bij de interpretatie der z.n. „coprecipitatie” of „meesleeping” kan men daarvan helaas weinig of geen gebruik maken, hoofdzakelijk om reden, dat de beschrijving der omstandigheden, waaronder het precipitaat zich heeft gevormd, onvoldoende is. Later zullen we zien, dat deze omstandigheden van overwegende beteekenis zijn in verband met den aard en het bedrag der coprecipitatie.

Bovendien was het min of meer een gewoonte in de analytische chemie om de woorden: coprecipitatie, meesleeping, oclusie, inclusie, adsorptie e. d. als verzamelingen of synoniemen te beschouwen, waarmee men tot uitdrukking wilde brengen, dat het neerslag bij zijn afscheiding op een of andere manier vreemde bestanddeelen had meegesleept. Het door elkaar gebruiken der verschillende termen is zeer verwarrend, omdat het den indruk wekt, dat het mechanisme der meesleeping in alle gevallen hetzelfde is. Wanneer we tot een oplossing van het probleem willen komen, is het noodig, een systematische indeeling te maken van de soorten „coprecipitatie”, die in wezen geheel verschillend kunnen zijn. In bijna alle gevallen is de „meesleeping” in één der volgende drie groepen onder te brengen:

a. *Vorming van mengkristallen.* In dit geval worden de vreemde ionen in het rooster van het precipitaat opgenomen, zonder de kristalstructuur van het neerslag te veranderen. Later komen we uitvoeriger op de vorming van mengkristallen terug; hier zij echter reeds opgemerkt, dat mengkristalvorming in de analytische practijk betrekkelijk zelden voorkomt.

b. *Oclusie.* In dit geval worden de verontreinigingen niet in het kristalrooster opgenomen, doch worden gedurende den groei der kristallen geadsorbeerd en zijn gedeeltelijk aansprakelijk voor de vorming van onvolmaaktheden in het reële kristal („Hohlräume” of „Lockerstellen” (Smekal); „centra of activity” (Hugh S. Taylor)).

¹⁾ Een korte samenvatting mijner opvattingen betreffende de coprecipitatie en de vorming van neerslagen vindt men in J. Phys. Chem. Maart No. 36, 1932. In de volgende mededeelingen zullen de verschillende factoren, die invloed hebben op den vorm waarin een neerslag zich afscheidt, op de adsorptie- en oclusieverschijnselen gedurende den groei, op de fysieke eigenschappen van het precipitaat en de veranderingen, die het na zijn vorming ondergaat, uitvoeriger worden besproken.

Alle factoren, die invloed hebben op de adsorptie der vreemde ionen gedurende den groei der kristallen, beheerschen kwalitatief en quantitatief de oclusie.

Deze soort coprecipitatie komt bij de vorming van kristallijne neerslagen zeer algemeen voor, en daarom zullen we in de volgende mededeelingen dit geval zowel van theoretische als praktische zijde uitvoeriger bespreken.

c. *Oppervlakte-adsorptie door het neerslag, nadat het zich heeft afgescheiden.* Deze adsorptie is slechts dan van praktische beteekenis, wanneer het neerslag een groot oppervlak heeft, b.v. in het geval van geprecipiteerde kolloïden (zilverhalogeniden; zware metaalsulfiden; oxydhydraten).

Wanneer het precipitaat microscopisch een duidelijk micro-kristallijn karakter vertoont, zal de coprecipitatie door oppervlakte-adsorptie in het algemeen verwaarloosbaar klein zijn, omdat de verhouding van het oppervlak tot den inhoud van het neerslag zoo klein is. Zooals we later uitvoeriger zullen bespreken, zijn de gevallen b en c volkomen verschillend, en men mag de termen oclusie en oppervlakte-adsorptie niet als synoniemen beschouwen. Het is juist door deze begripsverwarring, dat Otto Hahn (en zijn medewerkers) uit belangrijk experimenteel werk algemeene precipitatieregels hebben afgeleid, die onjuist zullen blijken te zijn.

d. *Vorming van een bepaalde chemische verbinding.* Deze soort coprecipitatie komt hoogst zelden voor en wordt alleen volledigheidshalve vermeld. Er zijn gevallen, waarin het neerslag met een overmaat van het reagens bepaalde dubbelzouten vormt; quantitatief wordt de coprecipitatie dan door de stabiliteitsgrenzen van de dubbelverbinding beheerscht. Het feit, dat het bedrag der coprecipitatie binnen bepaalde grenzen sterk toeneemt met de overmaat reagens, die bij de precipitatie is gebruikt, geeft gewoonlijk reeds een aanwijzing, dat een nieuwe chemische verbinding wordt gevormd.

Zoo vonden we b.v. bij de precipitatie van 3 milliequivalenten lanthaniumchloride met 4 milliequivalenten kaliumoxalaat 13 aeq. procenten van het laatste zout in het lanthaniumoxalaat, bij gebruik van 7.5 milliequivalenten kaliumoxalaat 48 %; van 10 milliequivalenten 66 %.

De „coprecipitatie” van alkalioxalaten met lanthaniumoxalaat is reeds lang bekend ²⁾. Bij een systematisch onderzoek bleek het ons ³⁾ echter, dat lanthaniumoxalaat met de alkalioxalaten dubbelzouten vormt, die reeds stabiel zijn bij aanwezigheid van een geringe concentratie alkalioxalaat in de oplossing. Zoo bleek, dat lanthaniumoxalaat in evenwicht is met het dubbelzout $\text{La}_2\text{Ox}_3(\text{Alk.})_2\text{Ox} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bij een concentratie van ongeveer 0.012 n ammoniumoxalaat, of 0.01 n kaliumoxalaat of 0.02 n natriumoxalaat. Kalium- en natriumoxalaat vormen ook dubbelzouten van de samenstelling $\text{La}_2\text{Ox}_3 \cdot 2\text{K}_2(\text{Na}_2)\text{Ox} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bij een concentratie van 0.125 n kalium- resp. 0.225 n natriumoxalaat. Afhankelijk dus van de overmaat alkalioxalaat, die bij de precipitatie wordt gebruikt, vindt men grootere of kleinere

²⁾ Sheerer, Ann. phys. chim. [II] 56, 479 (1842); Baxter en Griffin, J. Am. Chem. Soc. 28, 1684 (1906); Baxter and Daudt, ibid. 30, 563 (1908).

³⁾ I. M. Kolthoff en Ruth Elmquist, J. Am. Chem. Soc. 53, 1233 (1931).

hoeveelheden van het reagens in het neerslag. Het is duidelijk, dat we in dit geval niet met een gewone coprecipitatie te doen hebben. Een ander voorbeeld van dubbelzoutvorming is onlangs door Z. Karaoglanow en B. Sargotschev⁴⁾ bij de precipitatie van oxalaat met een overmaat loodchloride of loodbromide beschreven. Hier moet de „coprecipitatie” worden toegeschreven aan de vorming van een dubbelzout $(PbX)_2Ox$ ($X = Cl$ of Br).

Er is een andere belangrijke groep van verschijnselen, welke ten onrechte onder coprecipitatie wordt gerangschikt en die ik in tegenstelling daarmee door *post-precipitatie* zou willen aanduiden. Er zijn verschillende gevallen, waarin een neerslag min of meer zuiver wordt afgescheiden, doch bij staan in aanraking met de moederloog wordt verontreinigd door de afscheiding van een ander neerslag, hetwelk hier dus als afzonderlijke tweede vaste fase optreedt. Zoo vindt men in vrijwel alle leerboeken der analytische chemie het klassieke voorbeeld der coprecipitatie van magnesiumoxalaat met calciumoxalaat vermeld.

Bij een nader onderzoek vonden we, dat de coprecipitatie van magnesium- met calciumoxalaat van dezelfde orde is, als die van andere kationen (dus betrekkelijk gering); en dat de aanwezigheid van veel magnesiumoxalaat in calciumoxalaat is toe te schrijven aan een langzame precipitatie van het eerste zout na de afscheiding van het calciumoxalaat. Het schijnt, dat de aanwezigheid van het laatste de vorming van magnesiumoxalaat zelfs niet begunstigt. Over de quantitative zijde van het vraagstuk, welks onderzoek door de complexvorming van magnesium- en calciumionen met oxalaat zeer ingewikkeld wordt, zal later uitvoeriger worden bericht.

Een ander voorbeeld van post-precipitatie, dat voor de kwalitatieve en quantitative analyse van groot belang is, zij hier wat uitvoeriger beschreven. Het betreft de z.g. meesleeping der sulfiden van de derde groep met die van de zuurvaste sulfiden. Het uitvoerigst is de combinatie kopersulfide-zinksulfide onderzocht, waarvan we hieronder enkele bijzonderheden willen beschrijven. Reeds langen tijd is het bekend, dat zink bij aanwezigheid van kopersulfide in zuur milieu door zwavelwaterstof wordt neergeslagen, terwijl het bij denzelfden zuurgraad niet reageert, wanneer het alleen in de oplossing aanwezig is⁵⁾. Een quantitative scheiding van koper en zink met behulp van zwavelwaterstof bleek mogelijk, wanneer men in tamelijk sterk zuur milieu werkte en direct na de afscheiding van het kopersulfide filtreerde⁶⁾.

Glixelli⁷⁾ onderzocht het probleem van een meer algemeen gezichtspunt. Uit het oplosbaarheidsproduct berekende hij, dat zinksulfide uit betrekkelijk verdunde zinkoplossingen nog bij een waterstofionenconcentratie van 1 n door zwavelwaterstof moet

worden afgescheiden. Dit bleek inderdaad juist te zijn, evenwel moest het mengsel maanden staan, alvorens de precipitatie van zinksulfide merkbaar was. Deze „inductieperiode”, zooals Glixelli haar noemde, bleek evenredig te zijn met het kwadraat der activiteit van de waterstofionen en omgekeerd evenredig met de zinkionenactiviteit⁸⁾, bovendien vonden we, dat ze met toenemende temperatuur sterk afneemt. Glixelli toonde reeds aan, dat de precipitatie van zinksulfide een auto-katalytisch proces is; behalve door de aanwezigheid van vast zinksulfide wordt de precipitatiesnelheid ook door koper- en cadmiumsulfide sterk bevorderd.

Vooraf in het laatste decennium heeft de theoretische zijde van het vraagstuk van de „meesleeping” der metalen van de derde groep met die van de kopergroep zich in een groote belangstelling mogen verheugen. Het is betreurenswaardig, dat de meeste auteurs de heldere mededeeling van Glixelli zelfs niet noemden, en theorieën opstelden, die geheel in strijd zijn met de waarnemingen van Glixelli. Scheringa⁹⁾ dacht oorspronkelijk, dat het zink een vaste oplossing vormt in kopersulfide, in zijn tweede publicatie betwijfelt hij echter de juistheid zijner proeven en herroept zijn oorspronkelijke conclusie. In ons werk hebben we met zekerheid kunnen aantonen, dat zink niet in kopersulfide oplost, terwijl het zelfs door het laatste niet wordt geadsorbeerd, wanneer er een overmaat zwavelwaterstof of sulfide in de oplossing is. Böttger en Druschke¹⁰⁾ concludeerden; dat zinksulfide door kopersulfide wordt meegesleept, een verklaring, die geheel in strijd is met de resultaten van hun experimenteel werk. D. Balarew¹¹⁾ die in de laatste jaren een groot aantal publicaties over de coprecipitatie heeft geschreven, schrijft alles aan inwendige adsorptie toe, zoodra een precipitaat niet volkomen zuiver blijkt te zijn. Ofschoon hij zeker verdienstelijke mededeelingen heeft gedaan, moeten we toch opmerken, dat zijn experimenteel werk van twijfelachtige hoedanigheid is; dit geldt speciaal voor het koper-zinksulfidegeval. Hij beweert n.l., dat wanneer zinksulfide door kopersulfide „meegesleept” wordt, het onmogelijk is om het zink met zoutzuur uit het neerslag te extraheren. In ons werk¹²⁾ hebben we honderden van deze extracties uitgevoerd en steeds het zink volledig uit het neerslag verwijderd.

Van verdere strekking dan de bovengenoemde theorieën (die in strijd met de werkelijkheid zijn) is de verklaring, die Feigl¹³⁾ gegeven heeft om het probleem der coprecipitatie van de metalen van de derde groep met die van de tweede groep geheel op te helderen.

Tengevolge van de restvalentie van de zwavel in de metaalsulfiden kunnen de laatsten coördinatieverbindingen vormen:

- 1 $MS \text{ --- } H_2S$ Hydrosulfide
- 2 $MS \text{ --- } S$ Polysulfide

⁴⁾ Z. Karaoglanow en B. Sargotschev, Z. anorg. allgem. Chem. 199, 71, (1931).

⁵⁾ Rivot en Bouquet, J. prakt. Chem. 51, 203 (1851); Calvert, ibid. 71, 155 (1875); Spargatus, ibid. 57, 184 (1852); Grundmann, ibid. 73, 241 (1858); Baubigny, Compt. rend. 94, 1183, 1251, 1473, 1595 (1882); 95, 34 (1883); 105, 751, 806 (1888); 107, 1148 (1888); 108, 236 (1888); Larsen, Z. anal. Chem. 17, 312 (1878); Berglund, ibid. 22, 184 (1883).

⁶⁾ Verg. Kolthoff en van Dijk, Pharm. Weekblad 59, 1351 (1922).

⁷⁾ Glixelli, Z. anorg. allgem. Chem. 55, 297 (1907).

⁸⁾ Verg. o.a. S. Krishnamurti, J. Chem. Soc. 1926, 1549; ook Kolthoff en van Dijk l.c. (6).

⁹⁾ Scheringa, Pharm. Weekblad 55, 431 (1918); 57, 1294 (1920).

¹⁰⁾ Böttger en Druschke, Ann. 453, 315 (1927).

¹¹⁾ D. Balarew, Z. anorg. allgem. Chem. 165, 192 (1927); vooral Kolloidchem. Beihefte 30, 249 (1930), waar hij een overzicht van zijn werk geeft.

¹²⁾ Kolthoff en Pearson, J. Phys. Chem. 36 (1932), Febr. No.

¹³⁾ Feigl, Z. anal. Chem. 65, 25 (1924).

3 M_1S - SM_1 Isopolymeer — gewoon sulfide (gepolymeriseerd)

4 M_1S - SM_2 Heteropolymeer-mengsulfide

Het Cu-Zn geval wordt volgens hem door 4 voorgesteld, wat zeker onjuist is. Feigl beweert niet minder, dan dat de ionen-theorie en de wet der massawerking bij de precipitatie van de sulfiden niet kan worden toegepast. Deze uitspraak gaf Ruff en Hirsch¹⁴⁾ aanleiding, Feigl geweldig aan te vallen. De eersten hadden n.l. juist afgeleid, dat de wet der massawerking bij gefractioneerde precipitaties¹⁵⁾ de beslissende factor is, en dat occlusie, mengkristalvorming en adsorptie bij scheidingen een ondergeschikte rol spelen. Hierop volgde natuurlijk een scherpe polemiek tusschen Feigl¹⁶⁾ en Ruff¹⁷⁾, zonder dat één der partijen iets toegaf.

Zonder eenigen twijfel gaat Feigl in zijn generalisatie veel te ver, doch erkend moet worden, dat ook Ruff en Hirsch niet steeds duidelijk en consequent zijn, zooals uit enkele citaten moge blijken: „Die scheinbaren Widersprüche zum Massenwirkungsgesetze, welche den Anlass zur Aufstellung der Hypothese von der Bildung komplexer Sulfide gegeben hatten (Feigl), haben sich auf die Anwendung falscher Zahlen¹⁸⁾ und Begriffe zurückführen lassen¹⁹⁾”.

Evenwel zegt Ruff²⁰⁾ in een latere publicatie, dat zinksulfide toch wel een coprecipitatie met kopersulfide geeft bij aanwezigheid van een overmaat zwavelwaterstof of sulfide (zie Balarew l.c.!).

Door moleculaire aantrekking tusschen kopersulfide en zinksulfide kan een „soort” mengkristal worden gevormd (Ruff).

„Die sogenannten induzierten Fällungen lassen sich in der Hauptsache auf Veränderung der primären Sulfide, d. h. die Anlagerung oder Adsorption von Schwefelwasserstoff an diesen oder auf die Bildung einer undurchlässigen Hülle aus dem primären Sulfid mit dem kleineren Löslichkeitsprodukte und das sekundäre mit dem grösseren zurückführen und, so befriedigend erklären”²¹⁾.

Opgehelderd zijn de tegenstrijdigheden door deze polemiek niet. Verontrustend vooral is Feigl's uitspraak, dat de wet der massawerking bij de precipitatie van sulfiden niet geldig is.

(Zelfs hier in Amerika, waar de menschen, als ze in een origineele bui zijn, de wet wel eens niet overtreden, zouden de chemici het niet durven wagen, een natuurwet b.v. op één lijn met de prohibition law te stellen.)

Bij de verwerping van de wet der massawerking begint Feigl nu een fundamentele fout; ze kan n.l. slechts worden toegepast, wanneer het systeem in evenwicht en de reactie omkeerbaar is. Nu is het

¹⁴⁾ Ruff en Hirsch, Z. anorg. allgem. Chem. 151, 81 (1925).

¹⁵⁾ Ruff en Hirsch, ibid. 146, 388 (1925); 150, 84 (1925).

¹⁶⁾ Feigl, ibid. 157, 251, 269 (1926).

¹⁷⁾ Ruff en Hirsch, (1) ibid. 151, 81 (1926); (2) Ruff en Ascher, ibid. 185, 369 (1929); (3) Ruff, ibid. 185, 387 (1929).

¹⁸⁾ De waarden, welke men in de literatuur en de groote handboeken over de oplosbaarheid der sulfiden vindt, loopen onderling zeer uiteen, zelfs wat de orde van grootte betreft. Wegens het groote belang dezer waarden voor de kwalitatieve en kwantitatieve analyse kom ik er aan het eind van dit hoofdstuk op terug, ofschoon het onderwerp niet direct meer met het probleem der coprecipitatie verband houdt.

¹⁹⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 151, 95 (1926).

²⁰⁾ Ibid. 185, 395 (1929).

²¹⁾ Ibid. 151, 95 (1926).

algemeen bekend, dat de precipitatie van de metaalsulfiden van de derde groep in zwak zuur milieu zeer langzaam verloopt. Zoo hebben we reeds gezien, dat zinksulfide zich in zuur milieu zeer langzaam vormt. Wanneer we aannemen, dat de vormingssnelheid van een neerslag behalve van de oververzadiging een functie van de concentraties der reagerende ionen is, is het niet te verwonderen, dat de precipitatie van zinksulfide e.d. zoo langzaam plaats vindt; immers de concentratie der sulfide-ionen in zuur milieu is abnormaal klein. Het is eenvoudig af te leiden, dat:

$$\frac{[H^+]^2 [S^{=}]}{[H_2S]} = K_1 K_2 = 10^{-7.08} \cdot 10^{-14.92} = 10^{-22},$$

waarin K_1 en K_2 de eerste en tweede dissociatieconstante van zwavelwaterstof voorstellen. Wanneer we met een oplossing werken, die normaal is aan waterstofionen en verzadigd is met zwavelwaterstof bij kamertemperatuur ($[H_2S] = 0.1$), dan is

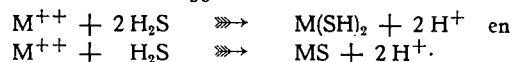
$$[S^{=}] = 10^{-23} \text{ (21a).}$$

Wanneer we dus de precipitatie van de sulfiden der metalen van de derde groep bij aanwezigheid van die der tweede groep bestudeeren, zouden we een groote fout maken, door de feiten op grond van de oplosbaarheidsproducten te voorspellen of te interpreteren. Het laatste principe kan alleen worden toegepast, wanneer de beide vaste fasen met elkaar in evenwicht zijn.

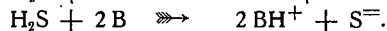
Kolthoff en Pearson¹²⁾ hebben een uitvoerige studie gemaakt van de precipitatie van zinksulfide bij aanwezigheid van kopersulfide in zuur milieu. Het kopersulfide wordt eerst afgescheiden, terwijl het zink kwantitatief in oplossing blijft. Hieruit volgt reeds direct, dat we hier noch met een coprecipitatie, noch met een adsorptie of mengkristalvorming te maken hebben. Na de precipitatie van het kopersulfide is de vloeistof oververzadigd aan zinksulfide. Het eerste bevordert nu om twee redenen de kristallisatiesnelheid van het zinksulfide:

1) Het oppervlak van kopersulfide werkt als kristallisatiecentrum voor het zinksulfide. De werking van het kopersulfide is allermint specifiek voor de postprecipitatie van zinksulfide; alle fijn verdeelde stoffen, zooals bariumsulfaat, glaspoeder, silica-gel, kool, zwavel, talk, aluminiumoxydhydraat, filtreerpapier, bevorderen de precipitatiesnelheid van zinksulfide uit zijn oververzadigde oplossing.

^{21a)} Het is inderdaad twijfelachtig, of de sulfide-ionen bij deze buitengewoon kleine concentratie, welke geen practische zin meer heeft, nog een rol bij de precipitatie der metaalsulfiden spelen. Waarschijnlijker is het, dat de metaalionen direct met het zwavelwaterstof reageeren, waarbij de protonen in het H_2S -molecuul door de metaalionen weggestooten worden:



Hier is de werking van het metaalion dus juist tegengesteld aan die van een base B, welke laatste het proton uit een zuur aantrekt en zich er mee vereenigt; b.v.:



Bij een studie der kinetika van reacties, in welke de dissociatie van een ongedissocieerd molecuul of een complex in de ionen uiterst gering is, zal men in het algemeen moeten aannemen, dat behalve de ionen ook de ongedissocieerde moleculen of complexe ionen direct aan de reactie kunnen deelnemen. De evenwichtstoestand wordt daardoor niet veranderd, want het is onverschillig, langs welken weg het evenwicht wordt bereikt, zoolang de reactie omkeerbaar is.

2) Geprecipiteerd kopersulfide heeft evenals andere sulfiden, de eigenschap, zwavelwaterstof (of sulfide) aan zijn oppervlak te adsorberen. Het is dus te verwachten, dat de precipitatiesnelheid van het zinksulfide aan het oppervlak van kopersulfide sneller zal plaats hebben, dan in de oplossing, omdat in de interphase de concentratie van één der reagereende componenten grooter is. De juistheid dezer voorstelling kon experimenteel bevestigd worden. Het bleek, dat organische verbindingen, die polaire zwavel bevatten, de zwavelwaterstof min of meer van het oppervlak van kopersulfide kunnen verdringen. Sommige van deze organische stoffen verminderen nu het versnellend effect van kopersulfide op de precipitatie van zinksulfide.

Nadrukkelijk zij er op gewezen, dat het hierboven gegeven mechanisme alleen voor het geval koperzinksulfide vaststaat. Of het ook voor andere combinaties geldt, is twijfelachtig; het is zeer goed mogelijk, dat in verschillende andere gevallen mengkristalvorming of coprecipitatie optreedt; de onderzoekingen worden voortgezet; we kunnen echter zeer zeker verwachten, dat het minst oplosbare sulfide om de beide genoemde redenen steeds de precipitatiesnelheid van het meer oplosbare sulfide zal bevorderen.

De uitspraak, dat de wet der massawerking bij precipitatie-reacties niet van algemeene toepassing is, kan na de bovenstaande uiteenzetting in het rijk der fabelen worden ondergebracht.

Oplosbaarheidsproduct en oplosbaarheid van metaalsulfiden.

Wegens de groote verwarring over dit onderwerp in de literatuur en het groote praktische belang van dit vraagstuk, willen we er aan het slot van dit hoofdstuk enkele woorden aan wijden²²⁾.

O. Weigel²³⁾ heeft de oplosbaarheid van verschillende sulfiden berekend uit het elektrisch geleidingsvermogen van hun verzadigde oplossing. De door hem gegeven waarden vindt men in de meeste handboeken der chemie en geochemie, doch ze zijn, ook wat de orde van grootte betreft volkomen verschillend van die, welke L. Bruner en J. Zawadski²⁴⁾ uit de door hen bepaalde evenwichtsconstanten hebben afgeleid. Zelfs in handboeken van de beste reputatie (b.v. Landolt—Bornstein—Roth; W. Böttger, Qualitative Analyse; Treadwell en Hall) vindt men beide reeksen van cijfers. De verschillen zijn soms

Oplosbaarheid van enkele geprecipiteerde metaalsulfiden in water.

Metaalsulfide	Weigel's waarden (mols p. l.)	Bruner en Zawadski (berekend uit het oplosbaarheidsproduct, onder verwaarloozing van de hydrolyse)
MnS	7.16×10^{-5}	3.8×10^{-8}
ZnS	7.06×10^{-5}	3.5×10^{-12}
FeS	7.01×10^{-5}	3.9×10^{-10}
CdS	9.0×10^{-6}	6.0×10^{-15}
PbS	3.6×10^{-6}	2.0×10^{-14}
CuS	3.5×10^{-6}	9.2×10^{-23}
Ag ₂ S	5.5×10^{-7}	3.4×10^{-17}
HgS	5.4×10^{-8}	6.3×10^{-27}

²²⁾ Voor een uitvoeriger uiteenzetting verg. I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem. 35, 2711 (1931).

²³⁾ O. Weigel, Z. physik. Chem. 58, 294 (1907).

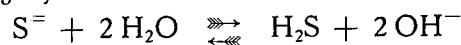
²⁴⁾ Z. anorg. allgem. Chemie 65, 136 (1909); 67, 454 (1910).

schrikbarend, zooals uit het volgende tabelletje blijkt, en het is niet te verwonderen, dat men bij gebruik van de waarden in beide kolommen door elkaar zeer uiteenlopende resultaten vindt. De toestand is zeer verwarrend, ook voor de geologie, waar men de laagsgewijze afzetting der sulfiden gewoonlijk op grond van Weigel's cijfers verklaart.

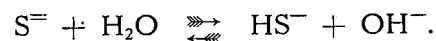
Bij een critische beschouwing der literatuur op het gebied van de oplosbaarheid van sulfiden, blijkt nu het volgende:

a) Weigel's waarden zijn volkomen onjuist, zelfs wat de orde van grootte betreft. De oplosbaarheid der meeste metaalsulfiden in water is zoo klein, dat het elektrisch geleidingsvermogen der verzadigde oplossingen kleiner is dan dat van het zuiverste water; m. a. w. de geleidbaarheidsmethode kan in dit geval niet meer worden toegepast ter bepaling der oplosbaarheid.

De geprecipiteerde sulfiden met hun kolloïd karakter zijn door uitwaschen bijna niet volkomen zuiver te krijgen, zoodat het door Weigel gevonden geleidingsvermogen hoofdzakelijk aan de aanwezigheid van sporen verontreinigingen moet worden toegeschreven. Bovendien is te bedenken, dat sulfiden gemakkelijk aan de lucht worden geoxydeerd, en daar Weigel geen voorzorgen heeft genomen om de zuurstof te verwijderen, is het zeer goed mogelijk, dat een deel van het door hem gevonden geleidingsvermogen op rekening van het door oxydatie gevormde metaalhydroxyde moet worden geschreven. Ook Weigel's berekening der oplosbaarheid uit het elektrisch geleidingsvermogen is niet juist, omdat hij aanneemt, dat het sulfide-ion volledig tot zwavelwaterstof wordt gehydroxeerd:



terwijl deze hydrolyse bijna quantitatief bepaald wordt door



Om deze en andere redenen kunnen Weigel's waarden, die door W. Biltz's²⁵⁾ nephelometrische metingen min of meer bevestigd werden, niet worden aanvaard. Ook wat de orde van grootte betreft, zijn ze volkomen onjuist en het is te wenschen, dat ze zoo spoedig mogelijk uit de literatuur verdwijnen.

b) Veel betere methoden, ter bepaling van de oplosbaarheid van een moeilijk oplosbaar metaalsulfide zijn de evenwichts- en de potentiometrische methode. Volgens de eerste wordt de oplosbaarheid van het sulfide bij bekende waterstofionen- en zwavelwaterstof-concentratie bepaald en uit de gevonden waarde het oplosbaarheidsproduct berekend. Dit is door Bruner en Zawadski²⁴⁾ in hun klassiek onderzoek gedaan, terwijl L. Moser en M. Behr²⁵⁾ later aan enkele andere sulfiden aanvullende bepalingen hebben verricht. Bij de potentiometrische methode meet men de metaal-ionenconcentratie bij bekende sulfide-ionenconcentratie; ze wordt speciaal in die gevallen toegepast, waar door de geringe oplosbaarheid van het sulfide de evenwichtsmethode onbruikbaar wordt.

Uit het oplosbaarheidsproduct kan men nu de oplosbaarheid van het sulfide in water berekenen. In

²⁵⁾ W. Biltz, Z. physik. Chem. 58, 288 (1907); uitvoeriger bespreking zie Kolthoff²²⁾.

^{25a)} L. Moser en M. Behr, Z. anorg. allgem. Chem. 134, 49 (1925).

de verschillende boeken over kwalitatieve analyse (b.v. Treadwell—Hall, Qualitative Analyse 1930) geschiedt dit op de gewone wijze, onder verwaarloozing der hydrolyse van het sulfide-ion; dus b.v. voor $MS : s = \sqrt{L}$ (s = oplosbaarheid; L = oplosbaarheidsproduct). Deze berekening levert echter volkomen onjuiste resultaten, omdat het grootste deel van het sulfide door hydrolyse verdwijnt. Ik heb ²²⁾ nu voor verschillende typen van sulfiden de oplosbaarheid in zuiver water ($pH = 7$) en in water in evenwicht met de atmosfeer ($pH = 5.7$) berekend. De gevonden cijfers zijn gewoonlijk zeer klein, en zijn m.i. zonder eenige *practische* beteekenis. Sporen van verontreinigingen kunnen reeds de orde van grootte veranderen.

Van praktisch, zowel als didactisch standpunt is het te verkiezen, om met de evenwichtsconstante K te werken:

$$[Me^{++}] = K \frac{[H^+]^2}{[H_2S]} \quad \dots \quad (1)$$

of voor Ag_2S en Tl_2S :

$$[Me^+] = \sqrt{K} \frac{[H^+]^2}{[H_2S]} \quad \dots \quad (2)$$

$$[Me^{++}] = \sqrt{K^1[H^+]^2} \quad \dots \quad (4)$$

In de volgende tabel vindt men een samenvatting van alle berekeningen. K stelt de constante voor van verg. (1) en (2); $[Me]$ is de metaalionenconcentratie in een oplossing verzadigd met zwavelwaterstof en het metaalsulfide bij een waterstofionenconcentratie van 1; pL is de negatieve logarithme van het oplosbaarheidsproduct L . „Oplb. water” is de oplosbaarheid in zuiver water; „oplb. evenw.w.” is de oplosbaarheid in zuiver water, dat in evenwicht met de atmosfeer is.

Nadrukkelijk zij er op gewezen, dat men de vergelijkingen (1) en (2) slechts dan kan toepassen, wanneer de oplossing in *evenwicht met het metaalsulfide* is.

Samenvatting:

1. De meesleepingsverschijnselen bij de precipitatie van een moeilijk oplosbare stof kunnen in de volgende groepen worden ondergebracht:

a. „Ware coprecipitatie”. Gedurende den groei van het aanslag worden vreemde ionen geadsor-

Oplosbaarheid en oplosbaarheidsproduct van metaalsulfiden.

Metaalsulfide	K (verg. (1) en (2))	[Me]	pL	L	oplb. water	oplb. evenw. water	Auteur
MnS(vleeschkleurig?)	6.3×10^6	6.3×10^7	15.16	7.0×10^{-16}	10-4.81	10-3.87	Bruner en Zawadski ²⁴⁾
MnS (groen)	5.6	5.6×10^1	21.21	6.2×10^{-22}	10-6.52	10-5.49	Moser en Behr ²⁵⁾
FeS	3.4×10^3	3.4×10^4	18.43	3.7×10^{-19}	10-5.9	10-4.96	Br. en Z.
FeS	2.4	2.4×10^1	21.58	2.6×10^{-22}	10-6.7	10-5.7	M. en B.
Tl ₂ S	6.4×10^{-12}	2.5	22.16	7.0×10^{-23}	10-5.5	10-4.80	Br. en Z.
Tl ₂ S	1.1×10^{-2}	3.3×10^{-1}	23.92	1.2×10^{-24}	10-5.93	10-5.23	M. en B.
α -ZnS	7.3×10^{-4}	7.3×10^{-3}	25.10	8.0×10^{-26}	10-8.47	10-7.44	Schaeffer ²⁶⁾
α -ZnS	4.5×10^{-4}	4.5×10^{-3}	25.3	5×10^{-26}	10-8.57	10-7.54	Glixelli ⁷⁾
α -ZnS	6.3×10^{-4}	6.3×10^{-3}	25.16	6.9×10^{-26}	10-8.50	10-7.47	M. en B.
β -ZnS	ong. 10^{-2}	10^{-1}	23.96	1.1×10^{-24}	10-7.90	10-6.87	Glixelli ⁷⁾
CoS	1.7×10^{-5}	1.7×10^{-4}	26.72	1.9×10^{-27}	10-9.28	10-9.25	M. en B.
NiS	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	26.96	1.1×10^{-27}	10-9.40	10-8.37	M. en B.
CdS (uit CdCl ₂)	6.5×10^{-6}	6.5×10^{-5}	27.15	7.1×10^{-28}	10-9.50	10-8.47	Br. en Z.
CdS (uit CdSO ₄)	4.6×10^{-7}	4.6×10^{-6}	28.29	5.1×10^{-29}	10-10.06	10-9.03	Br. en Z.
PbS	3.1×10^{-6}	3.1×10^{-5}	27.47	3.4×10^{-28}	10-9.65	10-8.62	Br. en Z.
Bi ₂ S ₃	3.5×10^{-37}	3.5×10^{-27}	71.8?	1.6×10^{-72}	—	—	Bernfeld ²¹⁾
CuS	6.3×10^{-19}	6.3×10^{-18}	40.16	6.9×10^{-41}	10-16.0	10-14.97	Immerwehr ²⁸⁾
CuS	1.1×10^{-20}	1.1×10^{-19}	41.92	1.2×10^{-42}	10-16.88	10-15.85	Knox ²⁹⁾
CuS	3×10^{-20}	3×10^{-19}	41.46	3.5×10^{-42}	10-16.65	10-15.62	Jellinek en Czerwinski ³⁰⁾
Ag ₂ S	1.6×10^{-29}	4×10^{-14}	49.74	1.8×10^{-50}	10-14.06	10-13.37	Bernfeld ²⁷⁾
Ag ₂ S	2.1×10^{-29}	1.45×10^{-14}	50.64	2.3×10^{-51}	10-14.36	10-13.67	Lucas ³¹⁾
Ag ₂ S	3.6×10^{-28}	6×10^{-14}	49.41	3.9×10^{-50}	10-13.95	10-13.26	Knox ²⁹⁾
Ag ₂ S	1.1×10^{-28}	3.3×10^{-14}	49.92	1.2×10^{-50}	10-14.12	10-13.43	Jellinek en Czerwinski ³⁰⁾
Ag ₂ S	5.1×10^{-29}	2.2×10^{-14}	50.24	5.7×10^{-51}	10-14.23	10-13.24	„
Gemiddelde Ag ₂ S	9×10^{-29}	3×10^{-14}	50.0	1×10^{-50}	10-14.18	10-13.5	Gemiddelde
Hg ₂ S	0.9×10^{-25}	0.9×10^{-24}	47.0	10^{-47}	10-19.42	10-19.39	Immerwehr ²⁸⁾
Hg ₂ S	2.7×10^{-32}	2.7×10^{-31}	53.5	3×10^{-54}	10-22.76	10-21.64	Knox ²⁹⁾

Wanneer K bekend is, berekent men direct uit de bovenstaande vergelijkingen bij gegeven waterstofionen- en zwavelwaterstofconcentratie de oplosbaarheid. Indien de vloeistof met zwavelwaterstof verzadigd is, vindt men:

$$[Me^{++}] = K^1[H^+]^2 = 10 K[H^+]^2 \quad \dots \quad (3)$$

(bij kamertemperatuur; 1 atm. druk)

²⁰⁾ Schaeffer, Diss. Leipzig, 1906.

²⁷⁾ I. Bernfeld, Z. physik. Chem. 25, 46 (1898).

²⁸⁾ Cl. Immerwehr, Z. Electrochem. 7, 477 (1901).

²⁹⁾ J. Knox, ibid. 12, 477 (1906).

³⁰⁾ K. Jellinek en J. Czerwinski, Z. physik. Chem. 102, 476 (1922).

³¹⁾ R. Lucas, Z. anorg. allgem. Chem. 41, 193 (1904).

beerd en door het kristal ingelijfd. De verontreinigingen komen niet in het kristalrooster terecht, doch veroorzaken onvolmaaktheden in het laatste (a is zeer algemeen).

b. „Oppervlakte-adsorptie”. Na zijn vorming legt het neerslag verontreinigingen door adsorptie aan zijn oppervlak vast (b is zeer algemeen, doch slechts dan van praktische beteekenis, wanneer het neerslag zeer fijn verdeeld is, dus een groot oppervlak heeft).

c. „Mengkristalvorming”. De vreemde ionen

worden in het kristalrooster opgenomen (c komt betrekkelijk zelden voor; ook hier spelen adsorptieverschijnselen gedurende den groei een groote rol).

d. „Vorming eener chemische verbinding met de overmaat reagens” (d komt uiterst zelden voor).

2. In tegenstelling met coprecipitatie onderscheiden we *postprecipitatie*. In dit geval wordt een tweede neerslag gevormd, nadat het eerste zich kwantitatief heeft afgescheiden. Het geval komt o.a. voor bij de precipitatie van magnesiumoxalaat, met (lees: na) die van calciumoxalaat; en ook bij de geïnduceerde precipitatie van zinksulfide door koper-sulfide.

3. Er is op gewezen, dat de wet der massawerking bij gefractioneerde precipitaties geldig is, wanneer men haar tenminste toepast op systemen, die in evenwicht zijn.

4. De verwarring, die er op het gebied van de oplosbaarheid van metaalsulfiden bestaat, is besproken. Aanbevolen is, om uit de evenwichtsconstante de oplosbaarheid bij bepaalden zuurgraad en waterstofionenconcentratie te berekenen; de oplosbaarheid der sulfiden in zuiver water is gewoonlijk zoo klein, dat ze practisch niet bepaald kan worden.

BEPALING VAN HET ASFALTBITUMEN-GEHALTE IN ASFALTBITUMEN-TEER-MENGSELS

door

F. J. NELLENSTEYN en J. P. KUIPERS.

Hiervoor bestond tot nu toe alleen de methode-Marcusson, waarbij na verwijdering van de vrije koolstof de teerbestanddeelen gesulfoneerd en met water uitgewassen worden¹⁾. Deze, oorspronkelijk voor natuurasfalt-teer-mengsels ontworpen methode, is ook op asfaltbitumina toegepast en in den door Mallison gewijzigden vorm door het „Deutscher Strassenbauverband” inde voorschriften opgenomen²⁾.

Voor mengsels met een laag asfaltbitumengehalte krijgt men volgens deze methode vrij goede waarden; volgens het „Deutscher Strassenbauverband” kan men bij 20% asfaltbitumen 18—25% vinden. Deze tolerantie's zijn echter nog te groot om de methode te kunnen accepteren. Het is niet waarschijnlijk, dat een op organisch-chemische grondslagen berustende scheidingsmethode in dezen tot bevredigende resultaten zal voeren. Men heeft in de methode-Marcusson elkaar toevallig min of meer opheffende fouten, wat natuurlijk nooit als basis van een betrouwbare methode kan dienen.

Wij hebben daarom een op colloidchemische grondslagen berustendescheidingsmethode uitgewerkt.

¹⁾ J. Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphalte 1931, 106.

²⁾ H. Mallison, Asphalt Teer 30, 1183 (1930); Deutscher Strassenbauverband, Vorschriften Heft 2, 1931, 4.

Men heeft in asfaltbitumen en teer twee koolstof-oleosolen³⁾, die, wat bouw en aard der lyophobe kernen betreft, geheel en al met elkaar overeenkomen, zoodat de scheiding over het algemeen niet gemakkelijk is. Beide colloide systemen onderscheiden zich echter door:

- 1°. het verschil in kritische oppervlaktespanning;
- 2°. de mengbaarheidsverschillen der media en der beschermende lichamen.

Van het verschil in kritische oppervlaktespanning kan men gebruik maken door de zgn. vrije koolstof van de teer af te scheiden, b.v. met CS₂ of C₆H₆. Wanneer men echter aan deze uitvlokkingsmiddelen stoffen toevoegt, die niet geheel mengbaar zijn met de beschermende lichamen en het medium van teer, doch wel met die van asfaltbitumen, wordt een grooter deel van de teer neergeslagen, zonder dat asfaltbitumenbestanddeelen meegaan.

Een dergelijke stof is benzine, b.v. met een kookpunt van 40—60° C. Een mengsel van benzine 40/60 en CS₂ in de volumeverhouding 1:1 heeft een oppervlaktespanning van 24.5 bij 20° C.

Deze waarde ligt te dicht bij de kritische oppervlaktespanning voor asfaltbitumen; in overeenstemming hiermede vonden wij, dat bij toepassing van dit mengsel het asfaltbitumen soms niet volledig wordt opgelost. Men kan daarom beter twee voldeelen CS₂ op één deel benzine 40/60 nemen ($\sigma_{20^\circ} = 27.6$).

Heeft men van het teer-asfaltbitumen-mengsel hiermede een deel der teerbestanddeelen uitgevlokt, dan houdt men dus in hoofdzaak over asfaltbitumen + teermedium. Men behandelt dit met een mengsel van aniline en 96%-igen alcohol (1:1 vol. deel). Dit heeft een σ_{20° van 29.5, zoodat hiermede geen uitvlokking van teer of asfaltbitumenbestanddeelen te verwachten is. Het is echter zeer slecht mengbaar met de beschermende lichamen en het medium van asfaltbitumen, doch volkomen mengbaar met dezelfde bestanddeelen van teer. Het aniline-alcohol-mengsel heeft een soortelijk gewicht van ca. 0.92, zoodat centrifugeeren hierbij mogelijk is (bij aniline alleen is het s.g. verschil te gering). In dit aniline-alcohol-mengsel gaat nog iets van het asfaltbitumen in oplossing, voornamelijk het medium. Om dit terug te winnen, destilleert men den alcohol af en schudt met benzine uit, waartoe de mogelijkheid bestaat, doordat benzine en aniline zeer slecht onderling mengbaar zijn (alcohol volledig afdestilleeren). De kleine hoeveelheid aniline, die hierbij mede in oplossing gaat, wordt met alcohol uitgeschud.

Wij komen hierbij tot het volgende voorschrift: 5 g mengsel + 100 cm³ van een CS₂-benzine 40/60 mengsel (2:1 vol. deel) wordt aan een terugvloei-coeler gekookt, na afkoeling gefiltreerd en uitgewassen met hetzelfde mengsel tot practisch kleurloos. Het residu kan gedroogd en gewogen worden, doch dit dient alleen ter controle. Het filtraat wordt afgedestilleerd en daarna drooggedampt in een Erlenmeyer; het moet CS₂-vrij zijn. Toegevoegd wordt 10 cm³ aniline-alcohol (1:1), op het stoombad verwarmd, afgekoeld en afgeschonken in een centrifugebuis. De bewerking wordt 3 à 4 maal herhaald. De centrifugebuizen worden in ijs en zout

³⁾ F. J. Nellensteyn en R. Loman, Asfaltbitumen en teer, Amsterdam, 1931, 23.

sterk afgekoeld en gecentrifugeerd. De buizen worden afgeschonken in een destilleerkolf en eenige malen nagewassen met alcohol (aniline-vrij). Het asfaltbitumen in den Erlenmeyer wordt eveneens met alcohol nagewassen en deze alcohol ook in de destilleerkolf gebracht. Het asfaltbitumen in de centrifugebuizen en in den Erlenmeyer wordt met CS_2 overgespoeld in een gewogen beker glaasje, de CS_2 afgedampt, een kwartier uitgeblazen op een zandbad van 150° en gewogen.

De aniline-alcohol-oplossing wordt in de destilleerkolf afgedestilleerd totdat zuivere aniline overgaat (ca. 180°), het residu in een kleine scheitrechter gebracht en driemaal met 25 cm^3 benzine 40/60 uitgeschud. De benzine-oplossing wordt uitgedampt en met eenige cm^3 alcohol behandeld. Dit wordt in een centrifugebuis gebracht en even gecentrifugeerd, afgeschonken, met weinig alcohol nagewassen en met CS_2 in een gewogen beker glaasje gebracht, de CS_2 afgedampt en bij 100° op een zandbad even uitgeblazen (CS_2 -vrij). Uit het in beide beker glaasjes afgewogen asfaltbitumen wordt het percentage berekend.

Opmerkingen. De bepaling geeft bij een asfaltbitumengehalte tot 50% toelaatbare afwijkingen, zooals uit de volgende waarnemingen blijkt:

% asf. bitumen	gevonden % asf. bitumen	% asf. bitumen	gevonden % asf. bitumen
20.1	21.2	50.0	48.9
20.1	20.7	50.0	47.2
20.3	20.6	50.0	47.1
20.4	19.3	50.0	48.8

Bij hogere percentages worden de afwijkingen te groot (ca. 76% asfaltbitumen bij 80%).

Als asfaltbitumen gebruikten wij voornamelijk Shelfalt en een enkele maal Trinidad, als teer cokesoventeer en horizontale retortenteer.

Het verdient aanbeveling als centrifugebuizen te gebruiken dikwandige wijde reageerbuizen met tuit; het model met conus is minder geschikt, daar het neerslag dan moeilijk van aniline te bevrijden is.

Voor een juiste monstername moet vooral gelet worden op goed roeren, daar deze mengsels dikwijls niet homogeen zijn door uitgevlokte teermicellen.

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue Methode zur Bestimmung von Asphaltbitumen in Mischungen mit Teer gegeben. Die Teermicellen werden mit Schwefelkohlenstoff-Benzin, das Teer-Medium mit Anilin-Alkohol entfernt. Nach Abdampfen des Alkohols wird aus der letzten Flüssigkeit mitgelöstes Asphaltbitumen durch Ausschütteln mit Benzin zurückgewonnen.

Den Haag, Rijkswegenboulaboratorium, April 1932.

BOEKAANKONDIGINGEN.

Chemiker-Kalender 1932, ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker u. s. w. Herausgegeben von Prof. Dr. I. Koppel. In drei Teilen: 105 + 692 + 634 pp., 15×9 cm, geb. RM. 20.—. Berlin, Julius Springer.

In dezen 53en jaargang zijn weer vele verbeteringen aangebracht, terwijl de omvang slechts met eenige pagina's is toegenomen. De indeeling is gebleven zooals vorige jaren: in deel I tabellen voor het laboratorium, deel II en III samengebonden in één band.

Hier volgt een opgave van de aanvullingen: Een lijst van normalisatiebladen voor chemische instrumenten; electrometrische en conductometrische titratie's; onderzoek van warmte-isoleerend materiaal, van aetherische oliën en van suikers; een hoofdstuk over vergiftigingen (een overzicht van eerste hulp bij ongelukken ontbreekt hier nog); kinetische gastheorie, reactiesnelheden en katalyse; temperatuur-straling; moleculen met dipoolstructuur; lampvoltmeters voor potentiometrie; de chemische industrie in Frankrijk.

Inhoud en registers zijn uitgebreid, waardoor dit voor den chemicus bijna onmisbare werk nog weer bruikbaar is geworden.

J. J. Meinsma.

* * *

Dr. A. H. Parijs, Elementair Leerboek der Chemie I, tweede stuk (Anorganische chemie). Jogjakarta, H. Buning, 1931, 135 blz.

Dit reeds spoedig na het verschijnen van het eerste gedeelte (Algemeene Inleiding, Physische Chemie, Analytische Chemie, waarvan reeds een herdruk ter perse is) verschenen stuk lijkt mij een heel geschikte handleiding bij het onderwijs aan een H. B. S. of A. M. S. — mits de leeraar, wat ook bedoeld is, leiding geve, vooral wat de samensmelting bij het simultaan gebruik der eerste twee stukken betreft.

Niet te weinig, maar ook niet te veel bevat deze handleiding. Ook de volgorde der behandelde elementen schijnt mij rationeel toe. Dat O_2 en H_2 met H_2O voorafgaan, waarop de halogenen volgen, spreekt haast van zelf. Dan S en H_2SO_4 , C, CO, CO_2 , silicaten, glas; eindelijk N, NH_3 , P, As. En daarna de metalen. Eerder te weinig dan te veel. Maar de leeraar is er ook nog.

Op p. 31 en 84 gaf de schrijver overzichten, resp. der halogeen- en der N-groep. Dit zou ook over andere groepen uitgebreid kunnen worden. Bij het smeltpunt van As (p. 84) staat een streepje. De schrijver kan hier invullen 818°C (36 atm.). Dit is bepaald door Rassow (1920), Vroeger reeds door Goubau (1914; 817°), Heike (1915; $814^\circ.5$). Horiba ($817^\circ-818^\circ$). Het opgegeven „kookpunt” 616° is een sublimatiepunt. En bij P zou nog kunnen worden vermeld, dat de stabiele roode P bij $592^\circ.5\text{ C}$ smelt, het vervolg van den bij $44^\circ.5$ reeds gesmolten witten P. (Beide punten in 1922 opnieuw nauwkeurig bepaald door Marckwald en Helmholz). De vloeibare P beneden $592^\circ.5$ is reeds metastabiel, en de vaste gele P een voortzetting daarvan.

Voor C zou de schrijver 3850° abs. als smeltpunt, en 5200° abs. als kookpunt kunnen opgeven.

Kleine drukfoutjes: Op p. 47 staat: Het adsorptievermogen wordt kleiner enz.; lees groter. Op p. 86 staat N_2O_2 , lees Na_2O_2 . Men raadplege ook — wat het 1e stuk betreft — het gedrukte blaadje met verbeteringen, los in het 2e stuk gelegd.

Het boek besluit met weer een paar levensbeschrijvingen van groote scheikundigen als „Aanhangsel”. Men vindt er Bunsen, enz., Ramsay, Solvay met het sodaproces (dit hoort in den tekst thuis), mitsgaders... den heer Auer von Welsbach van de gloeikousjes (zijn die er nog?).

De uitvoering van het boek is weer uitstekend, mooi papier en heldere, duidelijke druk. *)

J. J. van Laar.

* * *

R. W. G. Wyckoff, *The Structure of Crystals*, second ed. New-York, The Chemical Catalog Comp., 1931; 497 pp., 274 fig., 15 × 23 cm, geb. \$ 7.50.

Van den tweeden druk van dit bekende Amerikaanse boek (waarvan de eerste druk door Prof. Jaeger is besproken¹⁾) is bijna elk hoofdstuk opnieuw geschreven. De omvang van deel I (Methoden der kristalanalyse) is weinig veranderd; echter is thans die van deel II (Beschrijving der kristalstructuren) hieraan gelijk geworden, terwijl deel III (de bibliografie) 78 blz. kleine druks beslaat. In den nieuwen druk zijn de diffractieverschijnselen beperkt tot die aan *kristallen*.

De laatste twee deelen zijn van groot belang voor het naslaan van kristalstructuren (een overzichtelijk geheel met een honderdtal figuren en hier en daar ook kritiek). Voor den lezer is hoofdzakelijk deel I van belang, dat in behandelingswijze in staat tusschen werken, welke zich tot den zich niet specialiseerenden lezer richten (Bragg, Ewald) en die, welke Röntgenanalytische leergangen geven (Schleede en Schneider, Mark).

Didactisch heeft de omwerking op vele punten vooruitgang gebracht; ook is er thans een inleiding, die het geheele gebied in 8 bladzijden prettig overziet. Het hoofdstuk, dat de kristalstructuur behandelt (34 blz.) lijkt niet het meest geslaagd. Terwijl aan de afbuigingsrichtingen bij Laue-fotogrammen 25 blz. zijn besteed, zijn slechts 15 regels gewijd aan de intensiteiten van poederdiagrammen; de conclusie „Powder-photographs have only a limited usefulness in studies of atomic positions. With substances of high symmetry their data can sometimes be used in a qualitative fashion to distinguish between possible arrangements” geeft een te ongunstigen indruk van wat met poederdiagrammen te bereiken is. Verder worden wel intensiteitsformules, geldend bij verschillende omstandigheden, tot elkaar omgerekend, maar een afleiding ontbreekt.

Wie zich met Röntgen-analyse bezig houdt vindt het aantal ingevlochten technische aanwijzingen en beschrijvingen, die reeds den eersten druk een eigen karakter gaven, met vele kostbare uitgebreid. J. M. Bijvoet.

* * *

Prof. Dr. K. Mohs, *Mehlchemie; neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Müllerei und Bäckerei*; 3. umgearbeitete Aufl. Dresden, Th. Steinkopff, 1931, 172 pp., 15 × 22 cm, geb. RM. 8.

Dit boekje is bedoeld voor molenaars, bakkers e.d., maar heeft m.i. slechts waarde voor de meest intelligente en leergierige onder hen. Niettegenstaande de populaire verhaaltant en de romantische inkleeding, waardoor de auteur tracht den lezer te boeien en zijn interesse op te wekken voor de natuurverschijnselen, bevat het een

*) Naast het jongere werk van dr. Parijs wordt in Indië ook veel gebruikt het oudere, in gelijken geest bewerkte, boek van Drs. G. P. Brouwer (reeds 7e, 6e en 5e druk). Dit laatste is iets uitvoeriger en eveneens zeer geschikt; maar mijn persoonlijke voorkeur zou — als ik leeraar was — wellicht naar Parijs uitgaan. Tot nog toe is iedere leeraar in Indië vrij zijn eigen boek te gebruiken. Maar er is reeds van hooger hand een voorstel tot het instellen van *eenheidsleerboeken* over den geheelen gordel van smaragd, die Insulinde heet. Daartegen bestaat natuurlijk groote tegenstand, waarin de heeren leeraren m.i. groot gelijk hebben. Tot troost van Dr. Parijs diene, dat zijn boek No. 1 op de voorgestelde eenheidslijst staat. Het is intusschen wel treurig, dat men ook in de Wetenschap en bij het Onderwijs Amerika binnen haalt en gaat standaardizeeren.

¹⁾ Chem. Weekblad 21, 600 (1924).

aanzienlijke hoeveelheid chemie in gecomprimeerden vorm.

In de eerste 28 blz. wordt de algemeene en de anorganische chemie behandeld, voor zoover de molenaar en de bakker hiermede in aanraking komen; daarna volgt een gedeelte over de scheikunde van den plantengroei, waarbij het hoofdstuk over de structuur der koolhydraten m.i. wel het minst geslaagd is. Veel begrijpelijker is het hierop aansluitende kolloïdchemische gedeelte. Het deeg als kolloïdsysteem en speciaal de rol van het gluten, zijn samenstelling en eigenschappen, worden door den schrijver uitvoerig besproken, waarbij hij behalve aan zijn eigen opvatting ook aandacht schenkt aan de onderzoekingen van anderen. Een literatuurlijstje over deze laatste onderwerpen besluit het boekje, dat veel wetenswaardigs bevat.

J. van Dalfsen.

* * *

J. Rossman, *The Psychology of the Inventor, A study of the patentee*. Washington, The Inventors Publishing Co., 1931, 252 pp., 15 × 22 cm, geb. \$ 3.00.

Deze studie van een Amerikaanschen vooronderzoeker (scheikundige, jurist en psycholoog) is een eerste poging tot een stelselmatige behandeling van de psychologie van den uitvinder en verdient als zoodanig reeds allen lof. De bescherming van den geestelijken eigendom, in het bijzonder die van den z.g. industrieelen, geniet wel een ruime belangstelling, doch voornamelijk met betrekking tot de juridische en technische zijde en het is een verblijdend feit, dat thans ook de tot nu toe vrijwel verwaarloosde psychologie der sociale groep „uitvinders” haar deel krijgt.

Behalve dat de schrijver het octrooiwezen ambtshalve kent, heeft zijn onderzoek met behulp van vragenlijsten onder uitvinders en verder onder octrooibezorgers en leiders van „research”-afdeelingen vele zeer belangrijke gegevens verschaft over het ontstaan en de ontwikkeling van de uitvindingsgedachte en de uitvinding, alsmede over de eigenschappen van den uitvinder. O.i. is bevestigd, dat de „ideale” uitvinder in de eerste plaats gekenmerkt is door de sterk, doch evenwichtig ontwikkelde eigenschappen: concentratievermogen, fantasie en secundaire functie (zie Heymans). Belangwekkende hoofdstukken zijn o.a. gewijd aan gelijktijdig uitvinden, erfelijkheid en uitvinden, moeilijkheden van uitvinders.

Niet slechts als bijdrage tot de speciale psychologie, doch ook voor ieder, die iets te maken heeft met uitvinders, uitvindingen of speurwerk, bevat het boek veel belangrijks.

E. L. Oberg.

* * *

Lloyd Logan, *An Investigation of the Manufacture of Watergas, with Especial Reference to the Decomposition of Steam*. Dissertation, Department of Gas Engineering, The Johns Hopkins University, Baltimore, 1929, 105 pp., 21 × 27 cm, \$ 1.00.

De schrijver geeft eerst een uitstekende uiteenzetting van de theorie van het watergasproces. Blaasgang en gasgang worden uitvoerig bekeken, ook wat betreft de praktijk. Tenslotte worden besproken de verschillende controlemethoden en wordt de nadruk gelegd op een continue controle van de ontleding van stoom tijdens den „gasgang”. Het experimenteele werk, dat daarna volgt, heeft dan ook betrekking op de bepaling van de ontleding van stoom. De verschillende methodes worden eerst kritisch bekeken, waarna de keuze valt op de bepaling van het geleidingsvermogen voor warmte. Deze gasanalytische methode werd reeds toegepast bij de continue rookgasanalyse. Een uitvoerige literatuurlijst, waarbij ook de niet-Amerikaansche literatuur niet vergeten is; en een aanhangsel, waarin de verschillende stoichiometrische vergelijkingen afgeleid worden, be-

sluiten dit proefschrift. Een ieder, die zich voor deze kwestie interesseert, zij de lezing warm aanbevelen.

Het experimenteële werk wordt nog voortgezet en gepubliceerd door de American Gas Association in hare Proceedings.

J. P. Domnisse.

* * *

Agenda Dunod 1931, Métallurgie par A. Roux, 47me édition. Paris, Dunod, 497 pp., 10×14 cm, geb. frs. 20.—

Een verzameling gegevens en tabellen op het gebied van brandstoffen en metallurgie, in handig formaat. Het is een voortreffelijk hulpmiddel voor metallurgen en ingenieurs.

J. Spuyman.

* * *

Gieterij-Technische Bibliotheek: No. 3: Het bratsen van vormzand, 35 pp.; No. 4: Het gebruik van vloeispaat in den koepeloven, 24 pp. Uitgave: „De Hofstad”, den Haag, 1931, 13×20 cm.

Het eerste boekje is een verslag van een voordracht door J. Derlage voor de Ned. Vereen. voor Gieterij-Technici gehouden, waarin de eigenschappen van de verschillende in de gieterij gebruikelijke zandsoorten kort behandeld worden en hun invloed op het bratsen, in verband met verschillende gietstukken en gietloopen nagegaan wordt.

Het tweede werkje behelst een door Ir. F. B. M. Deurvorst uitgebracht praeadvies voor het Internationaal Gieterij Congres te Luik. De hiervoor uitgevoerde onderzoekingen zijn uitstekend van opzet. Het resultaat is in het kort, dat de afbrand van Mn en Si, noch de toename van S, noch het smeltproces op eenigerlei wijze invloed ondervinden van een gedeeltelijke vervanging van hardsteen door vloeispaat. De aantasting van de ovenbekleding is sterker, terwijl de plantengroei in de omgeving van den koepeloven door de ontwijkende fluoriden een zeer nadeeligen invloed ondervindt.

J. Spuyman.

* * *

Autenrieth-Rojahn, Quantitative Chemische Analyse. 5. völlig umgearbeitete Auflage von Dr. C. A. Rojahn, Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1931. XIV + 283 pp., 15×23 cm, RM. 12.—, geb. RM. 13.50.

Het bekende boek van Autenrieth verschijnt hier als vijfde, geheel omgewerkte, druk, waarbij, om ruimte te sparen, alles wat eenigszins overbodig of verouderd was, is weggelaten. Zoo is er een boek ontstaan, dat in 280 blz. de geheele quantitative analyse, gewichts- en maat-analyse, electro-analyse en colorimetrie behandelt, en bovendien een aantal speciale voorschriften geeft, zooals voor het onderzoek van geneesmiddelen, van water, en van kunstmeststoffen.

Natuurlijk kon dit alles slechts kort behandeld worden, en juist deze beknoptheid van de voorschriften maakt het boek tot een zeer goede handleiding bij het analytisch werk, en als practicumboek is het, ook wegens den lagen prijs, zeer aanbevelenswaardig. Als leerboek van de analytische chemie geeft het echter te weinig, en de studenten zullen dus hun kennis voor een deel uit andere, meer uitvoerige, boeken moeten aanvullen.

A. H. W. Aten.

* * *

Methods of Test Relating to Electrical Insulating Materials. Report of Committee D 9 on electrical insulating materials. American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1931, 212 pp., 15×23 cm, \$ 1.25.

Ofschoon de beproeving van electricische isolatiematerialen niet in de eerste plaats het werk is van den scheikundige, kan het toch van nut zijn in het Chem. Weekblad te wijzen op de verschijning van deze methoden van onderzoek, die vastgesteld zijn door de A. S. T. M.

Het boek bevat standaard-methoden voor het onderzoek van geperste materialen, van porcelein, en van isoleerende oliën, voorloopige methoden voor het onderzoek van vernissen, isoleerband, vulmassa, papier, katoen en lei, en verder specificaties voor isoleerband, rubberhandschoenen, rubbermatten, katoen, zijde en asbest. Van de chemische methoden van onderzoek valt te vermelden de electrometrische titratie van het zuurgehalte van transformatorolie, neergelegd in een rapport van Sectie-A IV, waarvan ref. echter betwijfelt of het een methode is die, met de aangegeven ingewikkelde apparatuur, in een laboratorium voor technische onderzoekingen zal worden toegepast. De electricische methoden van onderzoek zijn, over 't algemeen eenvoudig, en ieder, die zich voor deze onderzoekingen interesseert, zal stellig in dit boek al het noodige vinden.

A. H. W. Aten.

* * *

Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, bearb. von Prof. Dr. C. A. Rojahn unter Mitwirkung von Dipl. ing. S. M. v. Bruchhausen. 40. Jahrgang, Bericht über 1930. Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht, 1931, 66 pp., 17×24 cm, RM. 8.—

Dit Jahresbericht was tot nu toe een deel van het „Jahresbericht der Pharmazie”, maar is nu afzonderlijk verschenen. Het is verdeeld in: 1. Chemie der Nahrungsmittel, onderverdeeld in verschillende voedingsmiddelen, zooals ook met vorige Jahresberichte het geval was, en 2. Toxicologische Chemie, van het standpunt der gerechtelijke chemie bekeken. Dan volgen de in 1930 op dit gebied verschenen wetten en verordeningen, welke lijst dit jaar voor het eerst is opgenomen. Ten slotte een literatuur- en schrijverslijst. Ook dit Jahresbericht zal weer voor velen onontbeerlijk wezen.

M. M. de Monchy.

* * *

Laboratoriumsbuch für die kolorimetrische Wasseruntersuchung von Paul Martiny. Halle (Saale), Wilhelm Knapp, 1931, 73 pp., 25 Abb., 16×23 cm, RM. 5.40, geb. RM. 6.80.

In dit als „Ergänzungsband” van het ook in deze serie verschenen werk van Tillmans „Chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser” wordt zeer overzichtelijk de kolorimetrische bepaling van de in water voorkomende stoffen behandeld. Nog niet uitgewerkt zijn de methodes voor de bepaling van zuurstof, zwavelwaterstof, hydrocarbonaat- en chloorion.

Na eene algemeene inleiding over kolori- en nephelometrie volgt een beschrijving van de benodigde hulpmiddelen en instrumenten, vervolgens hoofdstukken over de opstelling der apparaten, de eigenlijke metingen en het maken der standaardoplossingen. Zeer juiste aanwijzingen worden gegeven over de voor- en nadeelen der verschillende kolorimeters en de fouten, die gemakkelijk kunnen worden gemaakt.

Of de nieuwe, door schrijver uitgewerkte, methode voor het elimineeren van de eigen kleur van het water, in alle gevallen juist is, betwijfel ik. Hierbij is van een voorwaarde uitgegaan, die niet altijd vervuld is, ook al is de eigen kleur betrekkelijk gering. Zoo zal o.a. de ijzerbepaling volgens voorschrift uitgevoerd, niet altijd juiste waarden leveren.

De bepaling van het „vrije koolzuur” is te omslachtig. Ook kan de Cl₂-bepaling volgens Olszewski beter door de o. tolidinmethode worden vervangen. Verder is het

jammer dat geen literatuurwijzingen zijn opgenomen en de nauwkeurigheid der bepalingen niet zijn aangegeven.

Het geheel beschouw ik als een aanwinst voor de water-literatuur, ondanks deze kritische opmerkingen.

G. J. Tiessens.

* * *

C. L. Mantell, *Industrial Electrochemistry*. Mc Graw-Hill Publishing Co., Ltd., London, 1931, 528 pp., 15×23 cm, geb. 30 sh.

Het meest opvallende van dit werk is wel, dat het zoo heterogeen is. De schrijver is klaarblijkelijk van enkele industrieën zeer goed op de hoogte, terwijl hij van andere zijn kennis hoofdzakelijk uit de (Amerikaansche) literatuur heeft verzameld. Dit laatste zou nog geen bezwaar zijn als dit grondig geschied was; hierop valt echter nog wel wat aan te merken. Om een enkel voorbeeld te noemen: het hoofdstuk „Electrochemical Analysis” omvat zegge 5 blz., waarvan 3 gewijd zijn aan p_H meting, het hoofdstuk „Corrosion” 4 blz., het gedeelte over verzouten bevat zeer veel fouten, het hoofdstuk „Gaseous Electrothermics” is zeker 10 jaar ten achter bij den huidige stand der techniek.

Aan den anderen kant heeft het toch ook zijn goede zijden en het geeft van enkele industrieën op dit terrein een overzicht, zooals de literatuur verder niet bevat. In het bijzonder is dit het geval met deel III, dat hoofdzakelijk de electrolytische praecipitatie en winning van metalen behandelt.

Resumeerend valt te zeggen, dat het jammer is, dat de schrijver zich niet beperkt heeft tot de gebieden die hij beheerscht, in plaats van te trachten een volledig overzicht te geven. Het was dan niet een mislukt handboek, maar een kostbare aanwinst voor de electrochemische literatuur geworden. Hieruit volgt dan ook, dat het in geen bibliotheek, die volledig wil zijn op electrochemisch gebied behoort te ontbreken, maar als boek ter oriëntering verre achterstaat bij werken als die van Billiter of Arndt. De uitvoering is keurig.

J. G. Hoogland.

* * *

E. O. Jordan, *Food Poisoning and Food-Borne Infection*. The University of Chicago Press, 286 pp., 19×13 cm, geb. \$ 2.50.

Dit boek behandelt op heldere en kritische wijze de ziekten en ongesteldheden, die tengevolge van het voedsel kunnen ontstaan. Het geeft niet alleen den hygiënist, die dagelijks met deze materie te maken heeft, doch ook den ontwikkelden leek, die belang stelt in de talrijke stoornissen, welke door het gebruik van bepaalde voedingsmiddelen onder zekere omstandigheden kunnen worden veroorzaakt, op onderhoudende wijze een vrij beknopt, maar toch volledig overzicht.

De hoofdstukken, waarin het boek is verdeeld, zijn de volgende: 1. Het algemeene vraagstuk van de vergiftiging door het voedsel. 2. Overgevoeligheid voor bepaalde voedingsmiddelen. 3. Vergiftige planten en dieren. 4. Vergiften en andere schadelijke bestanddeelen van toevalligen aard. 5. Kleurstoffen en conserveermiddelen. 6. Pathogene bacteriën in het voedsel. 7. Paratyphus-infecties. 8. Dierlijke parasieten. 9. Vergiften door micro-organismen gevormd. 10. Vergiftigingen door duistere of geheel onbekende oorzaken.

Talrijke verwijzingen naar de oorspronkelijke literatuur en een uitvoerige index verhoogen de bruikbaarheid van dit boek.

F. H. van der Laan.

PERSONALIA. ENZ.

Prof. Dr. W. E. Ringer is benoemd tot Mitglid der Kaiserlichen Leopoldinischen Akademie der Naturforscher te Halle.

* * *

Bij beschikking van den minister van onderwijs, kunsten en wetenschappen is Dr. H. W. de Boer, directeur van den Provinciaal Keuringsdienst van Waren te Groningen, tot wederopzeggens toegelaten als privaat-docent in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Groningen, om onderwijs te geven in de levensmiddelenleer.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer J. A. Filedt Kok.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde F, de Heer K. F. Waldkötter.

* * *

Op uitnodiging van het Comité Scientifique Franco-Hollandais zal Prof. F. Fourneau van het Institut Pasteur te Parijs op Dinsdag 10 Mei 1931, des avonds te 8 uur, in het Scheikundig Laboratorium, N. Prinsengracht 126 te Amsterdam, spreken over „La chimiothérapie des protozoaires”.

* * *

Op Dinsdag 10 Mei te 20 u. zal Prof. Dr. P. Arbenz uit Bern voor de Philosophische Faculteit der Leidsche studenten een lezing houden over „Strukturtypen der helvetischen Alpen”, in het Botanisch Lab., Nonnensteeg 3.

Het Bestuur is voor het jaar 1932—33 als volgt samengesteld: W. Gaade, praeses, Mej. J. M. Jonker, ab-actis, G. R. J. Terpstra, quaestor, J. F. Kok, Mej. M. A. van Overeem en P. van der Leeden, assessoren. Ab-actiaatsadres: Hugo de Grootstr. 5, Leiden, tel. 770.

* * *

In de vergadering van 30 April van de afdeling, bestemd voor de wis- en natuurkundige wetenschappen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, heeft Prof. Dr. Ernst Cohen gesproken, mede namens den heer C. Thönnessen, over den invloed der dispersie op fysisch-chemische konstanten en Prof. Dr. J. W. Langelaan over de bepaling van een zuurstof- en een waterstofpotential in het spierweefsel van den kikvorsch.

* * *

Op 22 April heeft Dr. W. P. Jorissen (Leiden) voor het Technologisch Gezelschap te Delft een voordracht gehouden over „Leidsche experimenteële onderzoekingen over explosieve reacties en hun (mogelijk) belang voor de praktijk”. De spreker deelde in zijn inleiding mede, hoe hij tot deze onderzoekingen was gekomen. Zijn proeven over autoxydatie (en zuurstofactivering of geïnduceerde oxydatie), begonnen in het laboratorium van van 't Hoff, werden met onderbrekingen steeds voortgezet (van der Beek, van den Pol, Belinfante) en vormen ook thans nog een onderwerp van studie. Tot de bestudeerde verschijnselen behoorden ook de autoxydatiedrukgrenzen van phosphor. De spr. kwam daarbij tot het besluit, dat deze beschouwd moeten worden als de explosiegrenzen van phosphordamp in zuurstof (of zuurstofhoudende gasmengels); een besluit, dat langs anderen weg door anderen is bevestigd. Daar de onderzoekingen van Centnerszwer e.a. geleerd hadden, dat talrijke dampen, o.a. van organische stoffen, invloed uitoefenen op de bovenoxydatiegrens van phosphor, kwam de spr. er toe, ook dien invloed na te gaan bij explosieve gasmengels. Inderdaad werd een invloed geconstateerd: verhooging van de benedenexplosiegrens, verlaging van de bovenexplosiegrens (Velisek); in eenige gevallen verlaging van de benedengrens (Meuwissen).

Toen daarop de invloed werd bestudeerd van dichlooraethyleen op koolmonoxyde-lucht-mengsels, bleek eerstgenoemde stof zelf explosiegrenzen te bezitten (Langen van der Valk). Door deze waarneming werd het onderzoek ook uitgebreid tot explosiegebieden van twee brandbare gassen en lucht. In plaats van de toepassing der formule van Le Chatelier en de constatering van de afwijkingen daarvan, kwam — daar deze formule overeenkomt met de vergelijking eener rechte lijn — een eenvoudige graphische voorstelling in gebruik.

De spr. lichtte door middel van lantaarnplaatjes een aantal der vele onderzochte gevallen toe: CH_4 -CO-lucht (Booy), NH_3 - H_2 -lucht of zuurstof en NH_3 - O_2 - N_2 (Ongkiehong), N_2O -aether-zuurstof (Ongkiehong), N_2O - H_2 - N_2 , $[CO_2, Ar, He]$ (Posthumus), CH_4 -lucht- N_2 $[CO_2, Ar, He]$ (van Heiningen),

CO—lucht— CCl_4 [CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl] (Langen van der Valk), CH_4 —lucht— C_2H_5] en CH_4 —lucht— $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (Booy). De verschillende typen van explosiegebieden, daarbij aangetroffen, werden schematisch aangegeven. Ook een mogelijke toepassing op het veilig wegventileren van methaan, na toevoeging van een doovenden damp, werd toegelicht. Bij verschillende bijzonderheden werd stilgestaan: o. a. bij den invloed, die twee stoffen op elkaars doovende werking uitoefenen (Kayser); de omstandigheden, die een ammoniak-lucht-explosie mogelijk maken; het al dan niet gevaarlijk zijn van mengsels voor narcose in gebruik; enz.

Een enkel quaternair explosiegebied (explosielichaam) werd behandeld (NH_3 , O_2 , N_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$: Ongkiehong); ook het zoeken naar een horizontale doorsnede van een zoodanig gebied, die een gesloten ternair explosiegebied zou kunnen opleveren (Langen van der Valk). In aansluiting hiermede werden nog eenige te verwachten explosiegebieden schematisch aangeduid en verschillende plannen genoemd (Jonquière, van der Wal).

Bovendien werden teekeningen van de gebruikte toestellen geprojecteerd (I: Velisek — Meuwissen — Ongkiehong — Langen van der Valk, II: Posthumus — van Heiningen, III: Jonquière, IV: Jonquière — van der Wal en deze nader toegelicht, o. a. wat betreft de verschillende wijzen, waarop de gassen (en dampen) gemengd worden.

In het tweede gedeelte zijner voordracht behandelde spr. explosieve reacties in mengsels van gassen of dampen en fijn verdeelde vaste stoffen. Ten eerste kan een fijn poeder van een vaste niet-brandbare stof een explosief gasmengsel niet-explosief maken (steenstofbarrières in steenkolenmijnen ter dooving van methaanexplosies). Verschillende stoffen (o. a. kalium- en natriumchloride) bleken sterker doovend te werken dan het veelvuldig gebruikte mergelstof (van der Dussen; diens „kloptoestel” werd geprojecteerd en toegelicht).

Daarna kwamen de „stofexplosies” ter sprake. Deze kunnen overall optreden, waar voldoende dichte stofwolken worden gevormd, afkomstig van brandbare stoffen (steenkool, meel, dextrine, suiker, mout, aluminium, zwavel, enz.). Het verhinderen van steenkoolstof-explosies met behulp van steenstof, en de afhankelijkheid van de hoeveelheid noodig steenstof van den aard der steenkool, werden vermeld. De spr. wees even op de proeven op groote schaal in experimenteële mijnen. Hij projecteerde daarna het toestel van Wheeler voor vergelijkende onderzoekingen op kleine schaal over de dooving van steenkoolstofsoorten door vollersaarde en wees op de bezwaren, aan het gebruik van dit apparaat verbonden.

Vervolgens projecteerde en beschreef hij de toestellen, te Leiden in gebruik voor de bepaling van de beneden-explosiegrens van brandbare fijn verdeelde vaste stoffen in lucht (meel, dextrine, aluminium, zwavel, anthraceen, enz.: Brunt, van der Dussen, Matla) en behandelde hij den waargenomen invloed van verschillende stoffen op die grens. Eenige van deze (o. a. ijzeroxyde en vollersaarde) bleken in kleine hoeveelheid de benedengrens van dextrinestof te verlagen (Matla), hetgeen waarschijnlijk in hoofdzaak kan worden toegeschreven aan het beter stuifbaar worden van het stof. De wijze van ontsteking van stofexplosies (vonken of gloeilichaam van bepaalde temperatuur) werd toegelicht. De spr. wees ook op de mogelijkheid, stofexplosies te verhinderen door verlaging van het zuurstofgehalte der lucht, hetgeen in droogruimten practisch kan worden toegepast.

Ten slotte kwamen nog kort ter sprake explosieve reacties in mengsels van vaste stoffen (onderzocht met poedervormige en met gegelatineerde mengsels (Ongkiehong, Groeneveld, Kayser, Starink, Belinfante, van Eck). De spr. breidde daarbij het begrip „explosieve reactie” uit tot in mengsels voortschrijdende reacties, welke niet aanleiding geven tot de vorming van gassen en dus weinig of geen drukverandering te weeg brengen. De spr. wees op de volkomen analogie, waargenomen bij den vorm der reactie-(explosie) gebieden: men vergelijkte Fe-S-SiO_2 (Ongkiehong) met CH_4 -lucht- C_2H_5] (Booy), Fe-S -gekorrelde Al (Ongkiehong) met CH_4 -lucht-propylbromide (Booy) en Fe-S-Mg met NH_3 - O_2 - H_2 (Ongkiehong). Vormen van gebieden, tot nu toe niet bij gas- en dampmengsels waargenomen, kwamen voor den dag: gesloten gebied, splitsing in twee gebieden, uitbreiding tot een of meer hoekpunten van den driehoek, waarin het gebied wordt voorgesteld. Zulke gebieden mogen dus ook bij gas- en dampmengsels worden verwacht.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

O. Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, Band I: Kälte, Steinkohle, Paraffin und Verwandtes, Erdöl, Steinkohlengas, Verbrennung, Feuerzeuge und Zündwaren, Lichtmessung, Herstellung der elektrischen Glühlampen, Wasser-

Elektrolyse, Gase, Sprengstoffe; 2, Neubearb. Aufl. von F. Peters. Stuttgart, Ferd. Enke, 1924—1925, 817 blz.

Encyclopaedisch handboek van het moderne denken, onder redactie van A. C. Elsbach, H. T. de Graaf, H. J. Jordan en K. F. Proost. Arnhem, van Loghum Slaterus' Uitg. Mij., 1931, 2 deelen, 473 en 656 blz.

S. Swann, The electrolytic reduction of ketones. Urbana, Univ. of Illinois Bull. no. 16.

D. B. Keyes and R. D. Snow, The catalytic partial oxidation of ethyl alcohol. Univ. of Illinois Bull. no. 19.

O. Zekert, Carl Wilhelm Scheele, sein Leben und seine Werke. Mittenwald, A. Nemayer, 74 blz.

A. Mittasch und E. Theis, Von Davy und Döbereiner bis Deacon, ein halbes Jahrhundert Grenzflächen-Katalyse. Berlin, Verlag Chemie, 1932, 279 blz.

P. Hári, Kurzes Lehrbuch der physiologischen Chemie, 4. verb. Aufl. Berlin, J. Springer, 1932, 407 blz.

F. A. Lindemann, The physical significance of the quantum theory. London, Oxford Univ. Press, 1932, 148 blz.

The adsorption of gases by solids, a general discussion held by The Faraday Society. London, Gurney & Jackson, 1932, 447 blz.

S. van der Schaaf, De toestand van het openbare water in het stroomgebied van het Eemskanaal en in het bijzonder in de stad Groningen. Groningen, M. de Waal, 1932, 117 blz., 19 bijlagen en 1 kaart.

C. P. McCord, N. Cox and C. O'Boyle, Benzol (benzene) poisoning, a new investigation of the toxicity of benzene and benzene impurities. Cincinnati (Ohio), Industrial Health Conservancy Laboratories, 2nd ed., 1932, 84 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

S. te S. De volledige lijst van hen, die benoemd zijn bij de Nederlandsche centrale organisatie voor toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek, zal in de volgende aflevering onder „Personalialia” worden opgenomen.

* * *

Men wordt *dringend* verzocht de handschriften *geheel persklaar* te zenden, zoodat in de drukproeven alleen *zelffouten* verbeterd behoeven te worden.

Sommige schrijvers verzuimen blijkbaar hun handschriften, ook indien deze getypt zijn, nog eens door te lezen en brengen dan in de drukproeven allerlei *veranderingen* aan, die zij reeds in het handschrift behoorden verbeterd te hebben. Dergelijke veranderingen zullen den schrijvers in 't vervolg als *extra-correctie* in rekening worden gebracht.

* * *

Afleveringen Rec. trav. chim. en Chem. Weekblad. Afleveringen (en deelen) van deze tijdschriften, welke men niet wenschte te bewaren, gelieve men te zenden aan het Redactie-bureau, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18.

* * *

Afkortingen van tijdschriftnamen. Men gebruikte de afkortingen vermeld in Chem. Jaarboekje II op blz. 12—14. Indien men andere gebruikt, moeten zij op het Redactie-bureau verandert worden, hetgeen vertraging veroorzaakt.

* * *

Nieuwe boeken. Men verplicht de Redactie zeer met regelmatige opgaven van nieuwe boeken, *onder vermelding van de namen der uitgevers.* Recensie-exemplaren kunnen dan worden aangevraagd.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming gevraagd:

F. M. Jaeger, Lectures on the principle of symmetry, Amsterdam, laatste druk.

Registers Chem. Weekblad 1904 en 1905.

Ter overneming aangeboden:

Bull. assoc. chim. sucrerie distillerie 20—27.

Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte Bd. II, Tl. 1, 2 en 3, Bd. III, Tl. 1 en 2.

Muspratt's Chemie, 11 deelen.

Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, 5 deelen.

Meyer—Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie, 3. d.