

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18,
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong, Dr. R. T. A. Mees,
Dr. J. W. Terwen en Ir. F. G. Waller.

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. — Mededeeling van de Redactie. — Aangeboden betrekkingen, werk, enz. — Register over de deelen 39 (1920)—50 (1931) van het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. — Dr. A. E. van Arkel, Dipoolmoment en fysisch-chemische eigenschappen. IV. — Dr. C. J. de Wolff, Het volumen van het neerslag bij de klaring van suikerooplossingen. I. — Drs. E. M. Bruins, Over lyotrope effecten. — Personalialia, enz. — Correspondentie, enz. — Gevraagde betrekkingen.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van 26 Mei 1934 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

Candidaat-leden:

H. E. Cocksedge, M. A., B. Sc., Winnington, Northwich, Cheshire, research chemist, c. o. Imperial Chemical Industries Ltd.
Prof. H. M. Dawson, D. Sc., B. Sc., Ph. D., F. R. S., Headingly, Leeds, 23 Claremont Drive, Prof. of chemistry.
The Librarian, Kungl. Universitets Bibliotek, Uppsala (Sweden).
Dr. T. B. Wagner, New-York (U. S. A.), 52 East, 41st Street, lib. of the Chemists' Club.
Prof. H. R. Raikes, M. A., Johannesburg (Afr.), Principal of Univ. of the Witwatersrand.
W. Rintoul, O. B. E., F. I. C., Stevenston, Ayrshire, c. o. The Librarian, Nobles Explosives Co. Ltd., director of research at Imperial Chem. Industries, Millbank.
The Librarian, Stockholm Royal Technical University, Valhallavägen, Stockholm, 19 (Sweden);
allen leden van de Faraday Society, voorgesteld door Dr. Jan Smit te Amsterdam en Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

Blz. 33: Cohen (Mej. Ir. R.), Gorssel (Gld), Rijksweg 300 (tijdelijk).
„ 55: Lanzing (Mej. Dr. J. C.), Bandoeng, Java (N. O.-I.), Javastraat 3.
„ 58: Matla (Drs. W. P. M.), den Haag, Weimarstraat 62a.
„ 61: Moser (Dr. F. R.), Amsterdam-Z., Watteaustraat 24.
„ „ Muller (Dr. F. M.), Amsterdam-Z., Jacob Obrechtstraat 16, scheik. B. P. M.
„ 80: Vogelenzang (Dr. E. H.), Utrecht, Mauritsstraat 119, apotheker Stads- en Acad. Ziekenhuis.

Mededeeling.

Het Secretariaat is van 28 Juli tot 5 Augustus a.s. gesloten, behalve voor overschrijving per giro van nog niet betaalde contributies. Meer dan 200 leden hebben nog niet voldaan aan het herhaalde verzoek van den Penningmeester, de contributie en het abonnement voor het Recueil op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Dordrecht te doen overschrijven. De gelegenheid hiertoe staat nog tot 1 September open. Daarna zal over het verschuldigde per postkwitantie, incl. 30 cents inningskosten worden beschikt. (Voor leden, die den Penningmeester hebben medegedeeld, dat zij op een bepaalden datum zullen betalen, geldt het bovenstaande uiteraard niet).

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

Mededeeling van de Redactie.

Gedurende de maand Augustus is het Redactie-bureau gesloten. Men zende dus handschriften, brieven enz. hetzij vóór het einde van Juli (en liefst niet de laatste dagen), hetzij begin September.

Aangeboden betrekkingen, werk, enz.

Olief- en vetbedrijf vraagt voor spoedige indiensttreding scheikundig ingenieur of doctor in de scheikunde voor laboratorium en bedrijf. Fabriekspraktijk en ervaring op het gebied der vetten strekken tot aanbeveling, doch zijn niet noodzakelijk. Zie verder de advertentie in No. 28.

Voor een fabriekslaboratorium in Gelderland wordt voor dadelijke indiensttreding gezocht een tweede chemicus. Kennis van rubber strekt tot aanbeveling. Behalve aan goede theoretische kennis wordt hoofdzakelijk waarde gehecht aan practischen geest en aan werklust. Zie verder de advertentie in No. 28.

Aan de Bijzondere Hoogere Burgerschool met 5 j. c. te Utrecht (Plompstorengracht 9) wordt tegen 1 September a.s. gevraagd een leeraar om onderwijs te geven in scheikunde en natuurl. historie. Brieven, geen stukken, te zenden aan den directeur F. de Munnik.

Men schrijfe ook aan de Chemische Arbeidsbeurs voor ander gewenscht werk en *raadplege steeds de advertenties.*

Register over de deelen 39 (1920)—50 (1931) van het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

Dit Register (deel II van de „Tables générales des tomes 1—50”) is ter perse en zal binnen enkele maanden verschijnen.

De prijs bedraagt bij intekening f 5.— voor een ingenaaid, f 6.50 voor een gebonden exemplaar. Na de verschijning worden deze prijzen verhoogd tot resp. f 6.50 en f 8.—.

Van deel I der „Tables générales”, loopende over de deelen I (1882)—38 (1919) is nog een klein aantal exemplaren beschikbaar. De prijs van dit deel bedraagt f 10.— voor een ingenaaid, f 12.50 voor een gebonden exemplaar.

Zij, die intekenen op deel II en met dit deel tegelijk deel I wenschen te ontvangen, betalen voor beide deelen tezamen slechts f 12.50 (ingenaaid) of f 15.75 (gebonden).

Bestellingen uitsluitend te adresseeren aan den Secretaris van de Nederlandsche Chemische Vereeniging, Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.

Aan hen, die deel II reeds vroeger bestelden, wordt verzocht hun bestelling aan bovenstaand adres te herhalen onder duidelijke vermelding, of men een ingenaaid, dan wel een gebonden exemplaar wenscht te ontvangen en of men al dan niet prijs stelt op gelijktijdige toezending van deel I.

541.56

DIPOOLMOMENT EN PHYSISCH-
CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN. *)

IV.

. door

A. E. VAN ARKEL.

In de toestandsvergelijking van van der Waals

$$RT = (v - b) \left(p + \frac{a}{v^2} \right)$$

hangt de constante a samen met de aantrekking van de moleculen onderling en wel geeft $\frac{a}{v}$ de energie

weer, die tengevolge van deze aantrekking geleverd wordt, wanneer een gram molecuul van de stof uit den oneindig verdund gastoestand tot het volumen v wordt gecondenseerd. Deze energie moeten we dus kunnen berekenen, wanneer we aannemen, dat de aantrekking der moleculen het gevolg is van de krachten volgens London, waarbij dan nog komt de aantrekking van eventueel aanwezige dipolen op de gepolariseerde omgeving en soms nog de directe wisselwerking der dipolen onderling.

De aantrekking volgens London zal altijd aanwezig zijn; de tweede (Debye-energie) alleen bij dipoolmoleculen, het derde effect alleen onder de bijzondere omstandigheden, die noodig zijn voor het tot stand komen van een merkbare associatie.

De London-energie van twee atomen wordt gegeven door

$$E'' = \frac{3}{4} \frac{\varphi \alpha^2}{r^6}$$

(r onderlinge afstand, φ karakteristieke energie, α polariseerbaarheid).

Om de verdampingsenergie van een edelgas te berekenen, moeten we de energie van een molecuul ten opzichte van zijn geheele omgeving kennen. Hiervoor wordt gevonden:

$$E' = \frac{\pi N \varphi \alpha^2}{v R^3},$$

waarin R de straal is van het atoom.

Dit is de energie, noodig om een atoom aan het vloeibare edelgas te onttrekken; vermenvuldigen we deze met het getal van Avogadro, dan vinden we voor de energie, noodig om een mol in den verdund gastoestand over te brengen:

$$E = \frac{\pi N^2 \varphi \alpha^2}{v R^3} \quad \dots \quad (1)$$

en hieruit volgt voor de constante van v. d. Waals:

$$a = \frac{\pi N^2 \varphi \alpha^2}{R^3}.$$

We willen echter deze energie ook kennen voor meer gecompliceerde moleculen. We vinden ze, wanneer we alle wisselwerkingen tusschen de n -atomen van het eerste molecuul met alle n -atomen van het tweede molecuul in rekening brengen. Dit leidt tot een eenvoudig resultaat, dat reeds jaren geleden door van Laar gevonden werd uit een studie van de kritische grootheden van een groot aantal verbindingen.

*) Voor III: zie Chem. Weekblad 31, 342 (1934).

Van Laar ¹⁾ merkte op, dat men de grootheid a van een verbinding kan berekenen, aangezien $\sqrt{a}$ gelijk is aan de som van een aantal grootheden $\sqrt{a_n}$, die betrekking hebben op de verschillende atomen, waaruit het molecuul is opgebouwd. In een verbinding CCl_2BrF draagt het C-atoom in $\sqrt{a}$ bij met een bedrag van $\sqrt{a_C}$, het F-atoom met een bedrag van $\sqrt{a_F}$ enz., zoodat

$$\sqrt{a_{\text{CCl}_2\text{BrF}}} = \sqrt{a_C} + 2\sqrt{a_{\text{Cl}}} + \sqrt{a_{\text{Br}}} + \sqrt{a_F}.$$

Kennen we a van een aantal verbindingen, dan zijn de $\sqrt{a}$ -waarden van de verschillende atomen gemakkelijk te berekenen.

De betrekking van van Laar in dezen eenvoudigsten vorm geldt echter niet algemeen. Bevat het molecuul een dipool, dan moet aan de gevonden a -waarde nog een term toegevoegd worden, die het gevolg is van de aantrekking van de moleculen door de dipolen van hun burens.

Verder is de waarde van b.v. $\sqrt{a_H}$ verschillend voor verschillende bindingstoestanden van het H-atoom en dus niet gelijk in HCl en CH_4 . Bovendien hangt de waarde $\sqrt{a}$ van den vorm van het molecuul af. Zoo is b.v. de waarde van $\sqrt{a_C}$ in CCl_4 heel klein, omdat het C-atoom aan alle zijden door relatief groote Cl-atomen omgeven is en dus nooit dicht in de buurt komt van de atomen van een naburig molecuul. We kunnen dus zonder bezwaar het oude voorschrift van van Laar volgen en bij de berekening van $\sqrt{a_{\text{CCl}_4}}$ eenvoudig $\sqrt{a_C}$ verwaarloozen.

Echter is nu de waarde van $\sqrt{a_{\text{Cl}}}$ weer niet gelijk voor verbindingen Cl_2 , CCl_4 en C_2Cl_6 , ook dan niet, indien we zouden aannemen, dat de bindingstoestand van de Cl-atomen volkomen gelijk zou zijn in al deze verbindingen.

Laten we eens aannemen, dat we a zouden kunnen bepalen voor het monoatomaire Cl. Deze waarde geven we aan met $\sqrt{a_{\text{Cl}}}$. We zouden daaruit dan $\sqrt{a}$ voor Cl_2 kunnen berekenen. In eerste benadering zou gelden

$$\sqrt{a_{\text{Cl}_2}} = 2\sqrt{a_{\text{Cl}}},$$

echter niet exact, want bij het monoatomaire chloor wordt de waarde van a bepaald door de wisselwerking van een Cl-atoom met alle atomen van zijn omgeving. De omgevende atomen kunnen een willekeurig gekozen atoom van alle zijden naderen; de geheele omgeving levert dus bijdragen in a .

$\sqrt{a_{\text{Cl}_2}}$ echter ontstaat door de wisselwerking der beide atomen van een uitgekozen molecuul met elk der beide atomen van alle omgevende moleculen. In dit geval kan nu een atoom van een molecuul een willekeurig atoom van een ander molecuul niet van alle kanten naderen: een deel van de ruimte om ieder atoom

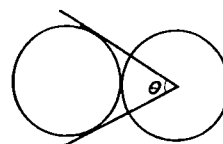


Fig. 1.

is voor atomen van andere moleculen versperd door de aanwezigheid van het tweede atoom.

¹⁾ J. J. van Laar, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 24, 1234 (1916).

Hebben we vier Cl-atomen in tetraeder-rangschikking, zooals in het CCl_4 -molecuul, dan is een grooter deel versperd dan bij het Cl_2 , aangezien nu elk Cl-atoom 3 burens heeft. In C_2Cl_6 , waarin de Cl-atomen waarschijnlijk liggen in de hoekpunten van een eenigszins verwrongen octaeder, heeft elk Cl-atoom 4 burens; hier is dus een nog grooter gedeelte der ruimte om ieder Cl-atoom afgeschermd.

Noemen we het door een naburig atoom afgeschermd deel der ruimte β , dan zal de waarde van $\sqrt{a_{\text{Cl}}}$ in Cl_2 , CCl_4 en C_2Cl_6 ten naaste bij kunnen worden aangegeven door

$$(1-\beta) \sqrt{a_{\text{Cl}}}, (1-3\beta) \sqrt{a_{\text{Cl}}} \text{ en } (1-4\beta) \sqrt{a_{\text{Cl}}}$$

en daaruit leiden we af:

$$\sqrt{a_{\text{Cl}_2}} = 2(1-\beta) \sqrt{a_{\text{Cl}}}$$

$$\sqrt{a_{\text{CCl}_4}} = 4(1-3\beta) \sqrt{a_{\text{Cl}}}$$

$$\sqrt{a_{\text{C}_2\text{Cl}_6}} = 6(1-4\beta) \sqrt{a_{\text{Cl}}}$$

aangezien wij immers $\sqrt{a_{\text{C}}}$ mochten verwaarloosen.

a kunnen we het best bepalen uit de kritische temperatuur; de vergelijking van van der Waals levert

$$T_{\text{Kr}} = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \text{ en } V_{\text{Kr}} = 3b.$$

Nu zijn kritische temperaturen slechts van zeer weinig organische verbindingen gemeten. We zullen daarom probeeren de kookpunten te gebruiken om de a -waarden der verbindingen en daarmee de energie der moleculen ten opzichte van elkaar te berekenen.

Empirisch geldt voor stoffen, die niet al te zeer verschillend zijn: $T_{\text{Kr}} = 1.6 T_s$, waarbij T_s het kookpunt voorstelt. Geldt deze betrekking, dan kan direct uit de vergelijking van van der Waals worden afgeleid, dat voor deze klasse van verbindingen moet gelden:

$$\frac{V_{\text{Kr}}}{V_s} = \text{constant}.$$

Empirisch blijkt deze constante gelijk te zijn aan 2.66²⁾.

Het volumen bij het kookpunt V_s is nu, zoolang men niet al te zeer verschillende stoffen vergelijkt, een additieve grootheid. Het volumen van CCl_4 bij het kookpunt vindt men b.v. uit de relatie

$$V_{\text{CCl}_4} = 4 V_{\text{Cl}} + V_{\text{C}}, \text{ met } V_{\text{Cl}} = 22.8 \quad V_{\text{C}} = 11.0.$$

Wanneer men verder de waarden

$$V_{\text{H}} = 5.5 \quad V_{\text{F}} = 11.0 \quad V_{\text{Br}} = 29.1 \text{ en } V_{\text{I}} = 39$$

neemt, kunnen daarmee de volumina der halogeen-derivaten van alle verzadigde koolwaterstoffen berekend worden met een nauwkeurigheid van enkele procenten.

Wanneer we te doen hebben met verbindingen, die alleen uit koolstofatomen en halogeenatomen bestaan, wordt de uitdrukking voor het kookpunt nog weer veel eenvoudiger, omdat bij de halogenen een eenvoudige betrekking bestaat tusschen a en $\sqrt{V}$, n.l.

$$\frac{\sqrt{a_{\text{Hal}}}}{\sqrt{V_{\text{Hal}}}} = \text{constant}^3).$$

Daardoor krijgen we

²⁾ A. E. van Arkel en J. L. Snoek, Rec. trav. chim. 52, 723 (1933).

³⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Physica 5, 134 (1925); A. E. van Arkel en W. de Groot, Ibid. 12, 211 (1932).

$$T_s = K \frac{a}{V_s} = K \frac{\Sigma^2 \sqrt{a_{\text{Hal}}}}{V_s} = K' \frac{\Sigma^2 V_{\text{Hal}}}{V_s} = K' \frac{(V_s - V_c)^2}{V_s}$$

De K -waarden van de verbindingen X_2 , CX_4 en C_2X_6 moeten zich verhouden als

$$(1-\beta)^2 : (1-3\beta)^2 : (1-4\beta)^2.$$

Uit twee kookpunten, b.v. dat van CCl_4 en C_2Cl_6 , kunnen we K en β bepalen; vervolgens kunnen alle andere kookpunten berekend worden; het resultaat is in de tabel aangegeven. De overeenstemming is uitstekend. Uit het feit, dat op deze wijze ook de kookpunten van CBr_3F en dergelijke onsymmetrische verbindingen berekend kunnen worden, volgt, dat de invloed van de dipool op het kookpunt nagenoeg nul moet zijn en dat dus vrijwel geen dipool aanwezig kan zijn. Inderdaad was het resultaat der dipoolmeting in overeenstemming met de conclusie op grond van de cohesie-energie: deze verbindingen bleken volkomen dipoolvrij te zijn.

Tabel I.

Verbinding	T_s	T_s (ber.)
F_2	86	75
Cl_2	239	241
Br_2	336	336
JCl	368	369
JBr	389 (ontl.)	410
J_2	455 (subl.)	486
CCl_3J	415	419
CBr_4	462	465
CBr_3Cl	433	428
CBr_2Cl_2	408	406
CBr Cl_3	377	375
CCl_4	(349)	(349)
CCl_3F	298	298
CCl_2F_2	248	249
CBr_3F	380	380
CBr_2F_2	298	300
CF_4	143	150
C_2F_6	193.5	190
$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	276	276
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	320.4	320
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	364	364
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}_3$	(390)	(390)
$\text{C}_2\text{F}_2\text{Br}_4$	459.5	456
C_2Cl_6	458.5	450

Uit de overeenstemming tusschen de berekende en gemeten kookpunten van Tabel I kunnen we het volgende afleiden.

1) De verandering der kookpunten wordt met behulp van de London-attractie zeer goed weergegeven.

2) De bouw van het molecuul speelt een vrij belangrijke rol, aangezien de werking van een bepaalde groep afhangt van de mate van afscherming, die deze van haar buurgroepen ondervindt. Wanneer de vorm van het molecuul niet of onvoldoende bekend is, is niet met zekerheid te zeggen hoe sterk de afscherming is.

3) Voor zoover de vorm van het molecuul bekend is, moeten alle kookpunten der koolwaterstoffen uit elkaar af te leiden zijn. Zoo kunnen we uit het kookpunt van $(\text{CH}_3)_2$ de waarde van $\sqrt{K_{\text{aCH}_3}}$, wanneer de CH_3 -groep afgeschermd is door één andere CH_3 -groep, berekenen. Met de waarde van β , bij de halogenen gevonden, kunnen we nu de kookpunten van $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ en $\text{C}_2(\text{CH}_3)_6$ berekenen op dezelfde wijze als we de kookpunten van CCl_4 en C_2Cl_6 kunnen berekenen uit dat van Cl_2 . Voor β moeten wij hier 0.04 nemen.

$$T_{C_2H_6} = 184 \quad V = 2 V_C + 6 V_H = 22 + 33 = 55.$$

$$\sqrt{K_{aCH_3}} = \frac{1}{2} \sqrt{T_{C_2H_6} V_{C_2H_6}} = 50.3.$$

$$\sqrt{K_{aCH_3}} \text{ (als vrije groep)} = \frac{\sqrt{K_{aCH_3}} \text{ (in aethaan)}}{(1-\beta)} = 52.4.$$

	C_2H_6	$C(CH_3)_4$	$C_2(CH_3)_6$
T_s (ber.)	(184°)	281°	375°
T_s (gev.)	184°	283°	380°

De wederzijdsche afscherming uit zich hier blijkbaar op dezelfde wijze als bij de halogeenderivaten. Bij de minder symmetrische koolwaterstoffen is dit effect niet nauwkeurig in rekening te brengen: een quantitative berekening der kookpunten is daardoor zonder verdere onderstellingen niet uit te voeren.

4) Bij isomeren, die immers uit dezelfde atomen bestaan, kan het verschil in kookpunt alleen veroorzaakt zijn door een verschil in wederzijdsche afscherming, voor zoover tenminste de volumina bij het kookpunt niet verschillend zijn.

Het is daardoor dikwijls mogelijk, de volgorde der kookpunten van isomeren aan te geven.

Butaan en isobutaan ontstaan uit propaan door invoering van een CH_3 -groep. Het verschil tusschen de beide verbindingen kunnen we schematisch tot uitdrukking brengen met behulp van de figuren 2 a en b.

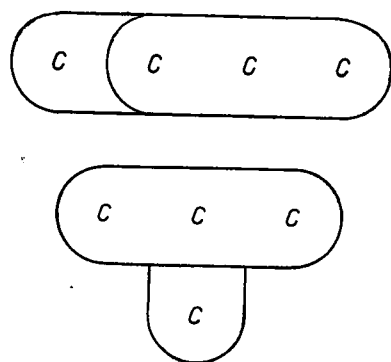


Fig. 2.

Nu is het duidelijk, dat door den meer gesloten vorm van het isobutaanmolecuul (II b) de nieuw ingevoerde CH_3 -groep sterker door de rest van het molecuul wordt afgeschermd dan dezelfde groep in het butaan. Daardoor zal de werking der CH_3 -groep naar buiten bij het iso-butaan een zwakkere bijdrage leveren in de cohaesie-energie dan bij het n.butaan; het isobutaan kookt dus lager dan het butaan. Algemeen kunnen we zeggen: wordt een alkylgroep ingevoerd aan het einde van een koolwaterstofketen, dan is het kookpunt hoger dan wanneer dezelfde groep wordt ingevoerd op een andere plaats in het molecuul. Door in het butaan weer methylgroepen in te voeren, ontstaan de hoogere koolwaterstoffen. Hieruit volgt, dat in een groep isomere koolwaterstoffen de n.verbinding altijd het hoogste kookpunt heeft.

We kunnen butaan en isobutaan ook opbouwen uit aethaan door daarin twee CH_3 -groepen in te voeren, resp. in de standen 1.2 en 1.1. Daar nu twee groepen aan één koolstofatoom elkaar meer zullen afschermen dan wanneer ze verder van elkaar verwijderd zijn, zal ook om deze reden isobutaan lager moeten koken dan butaan.

Door nu de koolwaterstoffen op te vatten als methylderivaten van lagere koolwaterstoffen, is het

mogelijk, de volgorde van alle isomeren aan te geven tot aan de hexanen toe. In de volgende tabel zijn de koolwaterstoffen geplaatst in de theoretisch te verwachten volgorde der kookpunten; deze klopt uitstekend met de werkelijk waargenomen kookpunten.

Tabel II.

		Kookpunt
Butanen.		
1 Methylpropaan	= n. butaan	1°
2 "	= isobutaan	-17
Pentanen.		
1.3 Dimethylpropaan	= n. pentaan	36
1.2 "	= 2 methylbutaan	30
2.2 "	= 2.2 dimethylpropaan	9.5
Hexanen.		
	n. hexaan	69
1.2.3 Trimethylpropaan	= 3 methylpentaan	64
1.1.3 "	= 2 "	62
1.1.2 "	= 2.3 dimethylbutaan	58
1.2.2 "	= 2.2 "	49

Zoodra een verbinding een dipoolmoment krijgt, is natuurlijk een bijdrage daarvan in het kookpunt te verwachten. Wanneer we dan ook met behulp van de noodige $\sqrt{K_a}$ -waarden de kookpunten van verbindingen als CH_3Cl , CH_2Cl_2 en $CHCl_3$ berekenen, blijkt, dat nu de berekende waarden belangrijk lager zijn dan de waargenomenen. Dit verschil is bij de methylhalogeniden ongeveer 80°.

Nu is de invloed van de dipool op de cohaesie-energie zeer gemakkelijk te berekenen, wanneer het molecuul nog als een bol mag worden beschouwd en de dipool in het centrum van het molecuul ligt. Iets dergelijks zullen we nog ten naaste bij mogen verwachten, wanneer de verbinding bestaat uit één koolstofatoom, omgeven door vier groepen van nagenoeg gelijk volume; hieraan voldoen b.v. CH_3 , Cl en NO_2 . De verhooging van het kookpunt wordt gegeven door ⁴⁾:

$$T_D = 1.53 \frac{P_o \mu^2}{V_s R^3} \dots \dots (2)$$

De index D duidt aan de invloed van de dipool, van de term van Debye: P_o is de molecuulair-refractie. R is de straal van een bol om het middelpunt van het molecuul, waarin naburige moleculen niet kunnen doordringen. Deze straal zal niet zeer verschillend zijn van de ruimte, waarin zich gemiddeld één molecuul bevindt bij de beschouwde temperatuur, zoodat ongeveer zal gelden:

$$\frac{4 \pi N}{3} R^3 = V_s.$$

Zetten we deze waarden van R in de vergelijking in, dan is T_D nu geheel berekenbaar. De zoo gevonden waarden zijn in tabel III in de tweede kolom aangegeven. Aan den anderen kant kunnen we ook de bijdrage der London-energie in het kookpunt berekenen en door deze van het gevonden kookpunt af te trekken, vinden we geheel onafhankelijk een tweede waarde van T_D . Deze is in kolom 3 opgenomen.

Tabel III.

Verbinding	T_D (ber.)	$T_s - T_L$
$CCl_3(CH_3)$	18	20
$CCl_2(CH_3)_2$	31	31
$CCl(CH_3)_3$	20	25
$CCl_3(NO_2)$	27	27

⁴⁾ A. E. v. Arkel en J. L. Snoek l.c.

Men ziet, dat de overeenstemming tusschen beide voldoende groot is om te concluderen, dat het verschil $T_s - T_L$ inderdaad aan de dipoolwerking moet worden toegeschreven.

Nu is bij moleculen CH_3Cl en derg. zeker niet voldaan aan de voorwaarde, dat het molecuul bolvormig is en de dipool zich in het centrum ervan bevindt. Hier moeten we dus met behulp van benaderingen trachten T_D te berekenen; deze berekening leert, dat voor de verbindingen CH_3X de waarde van T_D , gevonden uit $T_s - T_L$, nog zeer behoorlijk klopt met die, welke

Tabel IV.

	$T_s - T_L$	T_D (ber.)		$T_s - T_L$	T_D (ber.)		$T_s - T_L$	T_D (ber.)
CH_3Cl	76	70	CH_2Cl_2	83	53	CHCl_3	41	22
CH_3Br	78	72	CH_2Br_2	82	46	CHBr_3	43	26
CH_3I	77	77	CH_2I_2	82	31	CHI_3	43	20
CH_3NO_2	193	152						

direct uit de grootte van het dipoolmoment en de andere grootheden met behulp van formule (2) berekend kan worden. Voor de overige halogeene-methanen is de overeenstemming minder mooi.

Niet altijd hebben we te doen met het eenvoudige geval van een molecuul, waarin één dipoolmoment voorkomt. Reeds eerder wezen we er op, dat bij voldoende afstand der dipolen deze zich onafhankelijk van elkaar gaan gedragen. Daar nu de bijdrage in de cohaesie zeer snel met den afstand tot de dipool afneemt, zal reeds op betrekkelijk kleinen afstand de toestand intreden, dat de dipolen ieder afzonderlijk hun bijdrage in de cohaesie-energie leveren. In chloorbenzeen is een Cl-moment aanwezig; dit geeft een zekere bijdrage in de cohaesie-energie. Voeren we een tweede Cl-atoom in p. stand in, dan wordt het totale dipoolmoment van het molecuul nul, maar de bijdrage in de cohaesie-energie stijgt, omdat op de plaats van de eerste dipool de invloed van de andere nauwelijks meer merkbaar is. Alleen wanneer beide momenten aan hetzelfde koolstofatoom gebonden zijn, gedragen zij zich als een enkel moment; vandaar dat we voor CCl_4 , waar we toch nog altijd 4 Cl-momenten moeten aannemen, een bijdrage nul in de cohaesie-energie vonden.

Wanneer we slechts deze regels vasthouden:

1) dipolen dragen afzonderlijk in de cohaesie-energie bij, tenzij de groepen, die hen dragen, aan één koolstofatoom gebonden zijn;

2) dipolen dragen des te meer bij, naarmate ze door vreemde moleculen dichter benaderd kunnen worden,

dan kunnen we daarmee een bijna volledig overzicht verkrijgen van de ligging der kookpunten bij isomeren, dat we omgekeerd in vele gevallen zullen kunnen gebruiken als een controle op de onderstelde structuur van een bepaalde verbinding.

Koolwaterstoffen.

Verzadigde koolwaterstoffen vertoonen nooit dipoolmomenten; bovendien zijn er aanwijzingen, dat bij deze lichamen ook niet belangrijke partiele momenten optreden.

Anders is het bij de onverzadigde verbindingen; iedere niet symmetrische, onverzadigde (daaronder ook de aromatische te rekenen) koolwaterstof vertoont een dipoolmoment en de grootte van dit moment

wijst er op, dat een alkylgroep aan een onverzadigde binding een moment $0.5 \cdot 10^{-18}$ veroorzaakt.

Zijn verscheidene alkylgroepen aan een onverzadigde groep als $\text{C} = \text{C}$ of $\text{C} \equiv \text{C}$ gebonden, dan kan het totale moment gelijk aan nul worden, zoo b.v. bij het tetramethyletheen $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$. Daarmede zijn echter de bijdragen van deze dipolen in de cohaesie-energie niet verdwenen. In een verbinding $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$ (trans), die geen dipoolmoment heeft, geven beide groep-momenten, die gezocht moeten worden aan de overgangen tusschen aliphatische en onverzadigde groepen, nog hun bijdragen in de cohaesie-energie.

We vergelijken nu het trans-buteen (2) met een zoo min mogelijk verschillend isomeer, dat echter slechts één groepmoment heeft, het buteen (1). Dit heeft wel een resulterend dipoolmoment: toch blijkt het kookpunt lager te liggen, omdat hier slechts één groepmoment aanwezig is.

Dit verschijnsel vinden we overal terug, onverschillig wat de onverzadigde groep is, zooals de volgende voorbeelden laten zien.

Tabel VI.

Verbinding		Aantal groepen- momenten	Kook- punt
Buteen (1)	$\text{c}-\text{c}-\text{c}=\text{c}$	1	-50°
(trans) Buteen (2)	$\text{c}-\text{c}=\text{c}-\text{c}$	2	1
Butyn (1)	$\text{c}-\text{c}-\text{c}\equiv\text{c}$	1	18
Butyn (2)	$\text{c}-\text{c}\equiv\text{c}-\text{c}$	2	28
Pentadien 1.2	$\text{c}-\text{c}-\text{c}=\text{c}=\text{c}$	1	45
Pentadien 2.3	$\text{c}-\text{c}=\text{c}=\text{c}-\text{c}$	2	50
Hexylbenzeen		1	215
p. Dipropylbenzeen		2	220
Hexamethylbenzeen		6	264
Hexadien 2.4	$\text{c}-\text{c}=\text{c}-\text{c}=\text{c}-\text{c}$	4	81
Hexadien 2.5	$\text{c}-\text{c}=\text{c}-\text{c}-\text{c}=\text{c}$	3	65
Hexadien 1.5	$\text{c}=\text{c}-\text{c}-\text{c}-\text{c}=\text{c}$	2	58

Wanneer beide groepmomenten aan één koolstofatoom gebonden zijn, zooals b.v. bij het isobuteen, zal de werking weer geringer zijn; vandaar dat het isobuteen weer lager kookt dan het buteen (2).

Vervangen we in een onverzadigde verbinding een n.koolwaterstofgroep door een vertakte, dan zal het kookpunt dalen en wel des te meer, naarmate de groep meer vertakt is.

Er zijn echter ook isomeren, die alleen daarin verschillen, dat een bepaald aantal groep-momenten op verschillende wijze over het molecuul verdeeld zijn. Dit is b.v. het geval bij de dialkylbenzenen o, m en p en bij de cis-trans-isomeren der aetheenreeks. Aangezien de aard en het aantal der groep-momenten hier gelijk is, moeten we in eerste benadering een gelijk kookpunt bij deze isomeren verwachten. Inderdaad verschillen de kookpunten van een o- en p-benzeenderivaat slechts weinig. Het kleine verschil wordt veroorzaakt, doordat de groep-momenten elkaar toch nog altijd wel iets beïnvloeden.

De invloed van een groep aan het koolstofatoom 4 is weliswaar in de buurt van een groep in 1 klein, maar niet nul. Het veld om een CH_3 -groep in 1 wordt iets verzwakt door het veld van de tegengesteld gerichte groep in 4.

Bij een ortho-verbinding echter werken de velden der beide groepen elkaar niet tegen, doch versterken

elkaar; vandaar dat de ortho-verbinding hoger kookt dan de p-verbinding.

Substitutieproducten der koolwaterstoffen.

Deze regel geldt evengoed voor dihalogeenbenzenen, dinitrobenzenen en ook voor die verbindingen, die we krijgen, wanneer we twee CH-groepen van het benzeen door N vervangen, omdat in al deze gevallen de richting der dipolen dezelfde is. Al deze dipolen liggen in het vlak van den benzeen-ring en wijzen naar het middelpunt van het molecuul.

Is een van de groepen een alkylgroep, de tweede halogeen, NO₂ of N, dan kookt de p-verbinding hoger dan de ortho-verbinding. Dit komt, doordat het moment der alkylgroep juist tegengesteld gericht is aan dat der overige groepen; hier heeft immers ook de p-verbinding het grootste dipoolmoment en werken dus de velden der dipolen juist in den p-stand in dezelfde richting.

De volgende tabel geeft een aantal voorbeelden, die laten zien, hoe de volgorde der kookpunten van de benzeen-isomeren altijd aan bovengenoemde verwachtingen beantwoordt. Vroeger is reeds aange-toond, dat ook in meer gecompliceerde gevallen, dus bij tri- en tetraderivaten, de volgorde der kookpunten volkomen bepaald wordt door de werking der groep-momenten.

Tabel VI.

Verbinding	stand	μ (gem.)	μ (ber.)	Kookpunt
2 CH ₃	1.2	0.52	0.78	142°
	1.3	—	0.45	139
	1.4	0	0	138
2 Cl	1.2	2.24	2.72	178
	1.3	1.42	1.57	172
	1.4	0	0	171—174?
2 Br	1.2	1.86	2.65	224
	1.3	1.38	1.53	219
	1.4	0	0	217—(219)
Cl . J	1—2	1.93	2.48	234
	1—3	—	1.43	230
	1—4	—	0.29	227
2 NO ₂	1.2	6.02	6.80	319
	1.3	3.55	3.93	303
	1.4	0	0	299
CH ₃ . Cl	1.2	1.39	1.40	159
	1.3	1.60	1.84	162
	1.4	1.74	2.02	162
CH ₃ . NO ₂	1.2	3.70	3.74	218
	1.3	4.20	4.15	230
	1.4	4.40	4.38	238

Daarbij werd een uitzondering gevonden. Wanneer we te doen hebben met fluoorderivaten, kookt de m-verbinding dikwijls lager dan de p-verbinding. Het blijkt echter, dat, wanneer men de wisselwerking der groepenmomenten nauwkeuriger berekent, de normale volgorde

$$p < m < o$$

voor kleine groepen vervangen moet worden door

$$m < p < o.$$

De cis-trans-isomerie lijkt in vele opzichten op de o.p.-isomerie der benzeenderivaten, daar de dipolen in het trans-derivaat evenals bij de p-derivaten een hoek van 180° met elkaar maken, terwijl deze hoek bij de

cis-derivaten in de buurt van 60° ligt. Vandaar de regels ⁵⁾:

1) de trans-verbinding kookt hoger, wanneer beide groepen hetzelfde teeken hebben (twee alkyl-groepen of wel twee halogeen-, nitro- of COOH-groepen);

2) de cis-verbinding kookt hoger, wanneer een der groepen een koolwaterstofrest, de tweede een halogeen-, nitro- of COOH-groep is.

We willen nu nog een geheel andere groep van isomeren nader bezien. Als voorbeeld kiezen we de trichloorpropanen. De kookpunten daarvan zijn in de volgende tabel aangegeven in de volgorde, die we theoretisch moeten verwachten.

Tabel VII.

Plaats der substituenten	groepmoment $\times 10^{18}$	Cl	Br	CH ₃	OC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅
1.2.3	$3\mu_{Cl} = 5.4$	158°	220°	64°	185°	300°
1.1.3	$\mu_{Cl} + \mu_{Cl_2} = 3.8$	147	—	62	185	283
1.1.2	$\mu_{Cl} + \mu_{Cl_2} = 3.8$	135	200	58	—	—
1.2.2	$\mu_{Cl} + \mu_{Cl_2} = 3.8$	123	190	{ 49	—	273
1.1.1	$\mu_{Cl} = 1$	—	—	{ 49	161	258

De momenten der groepen CCl, CCl₂ en CCl₃ hebben in aliphatische verbindingen de waarden 1.8.10⁻¹⁸, 2.10⁻¹⁸ en 1.10⁻¹⁸ (waarbij echter de methylderivaten vrij sterk afwijken). Het hoogst kookt dus de verbinding 1.2.3, waarbij we drie groep-momenten hebben, het laagst 1.1.1, waar slechts één veel kleiner moment aanwezig is. 1.1.3 kookt hoger dan 1.1.2, omdat in laatstgenoemde verbinding het moment CCl niet meer eindstandig is. Dat deze verbinding nog iets hoger kookt dan 1.2.2 komt, omdat bij deze laatste het iets grotere CCl₂-moment meer afgeschermd is.

Het is duidelijk, dat dezelfde volgorde moet gelden voor alle substituenten. Dat dit inderdaad juist is, blijkt uit tabel VII.

Natuurlijk kunnen ook bij andere groepen de volgorde der kookpunten op deze wijze aangegeven worden. ⁶⁾

Dat in alle gevallen juiste resultaten verkregen worden, toont wel aan, dat de cohesie-energie in het algemeen met behulp van de aantrekking volgens van der Waals—London en de werking der dipolen verklaard kan worden.

Natuurlijk zijn er gevallen, waarin ook nog de werking van dipool op dipool een rol speelt. Zoo is tot nu toe niet begrijpelijk, waarom het kookpunt van een verbinding als CH₃OH ruim 150° hoger ligt dan dat van CH₃F, hoewel toch de volumina, polariseerbaarheden en dipoolmomenten van OH en F nagenoeg gelijk zijn. Dit kan een gevolg zijn van een associatie der alcoholmoleculen, alhoewel deze bij het kookpunt misschien niet meer zoo belangrijk is als bij de lagere temperatuur. Zeker moeten we hierbij echter ook in aanmerking nemen, dat de dipool der OH-groep zeer peripheer ligt, waardoor de werking naar buiten veel sterker is dan die van de even groote dipool van het methylfluoride.

Eindhoven, 8 Maart 1934.

⁵⁾ Voor nadere bijzonderheden zie Rec. trav. chim. 52, 1013 (1933).

⁶⁾ Rec. trav. chim. 51, 1081 (1932); 52, 733, 1014 (1933); 53, 91, 246 (1934).

664.1 : 545

HET VOLUMEN VAN HET NEERSLAG BIJ DE KLARING VAN SUIKEROPLOSSINGEN I

door

C. J. DE WOLFF.

Hoewel reeds in 1867 Welz¹⁾ de aandacht heeft gevestigd op de fout, die bij suikerbepalingen moet ontstaan, doordat het neerslag, dat bij de klaring ontstaat, ruimte inneemt, is de vraag, welke correctie hiervoor moet worden aangebracht, nog steeds niet beantwoord. De kwestie is in de literatuur herhaaldelijk ter sprake gekomen; tegenover velen, die de noodzakelijkheid van eene correctie erkenden, stonden anderen, die aan het neerslag geen invloed toeschreven en reeds het feit, dat beide partijen hunne meening met cijfers meenden te kunnen staven, bewijst, dat de gebruikte methoden van onderzoek onvoldoende waren.

Bij de bepaling der correctie is, behalve in haar gering bedrag, de moeilijkheid daarin gelegen, dat zij niet gelijk hoeft te zijn aan het volumen van het neerslag in drogen toestand. Zoo beweerde Pellet,²⁾ dat het neerslag ongeveer evenveel saccharose adsorbeert, als in een even groot volumen der omringende vloeistof aanwezig is, zoodat er geen correctie noodig is. Daartegenover stelden anderen, dat het neerslag juist water uit de oplossing zou opnemen, zoodat de correctie grooter zou zijn, dan het volumen der droge stof.³⁾ Daar geen dezer opvattingen direct weerlegbaar is, moet men dus onderscheid maken tusschen het werkelijke volumen van het neerslag, wanneer zich dit in de oplossing bevindt en het schijnbare volumen, dat gelijk is aan de gezochte correctie. Slechts in geval geen adsorptie (binding) van saccharose of water plaats vindt, zijn beide gelijk aan het volumen van de droge stof. Aan eene methode ter bepaling der correctie moet dus als eisch worden gesteld, dat metingen aan het neerslag alleen mogen plaats vinden, terwijl het zich bevindt in de vloeistof, waarin het is ontstaan. Immers, in alle andere gevallen zou de adsorptie zich kunnen wijzigen.

Beschouwen we nu de gebruikelijke methoden ter bepaling der correctie, dan blijkt er geen enkele aan dezen eisch te voldoen, zooals zonder meer duidelijk zal zijn. Bovendien geven zij om andere redenen onbetrouwbare uitkomsten.

Scheibler⁴⁾ loste gelijke hoeveelheden der te onderzoeken stof achtereenvolgens met evenveel basisch loodacetaat op tot 100 cm³ en tot 200 cm³. Aannemende, dat beide neerslagen gelijk zijn, kon hij de correctie uit de polarisaties der oplossingen berekenen. Geringe fouten in deze polarisaties kunnen reeds eene fout van 100 % in de uitkomst veroorzaken.

Sachs⁴⁾ en Wiechmann¹⁾ bevrijdden het neerslag van saccharose door langdurig uitwasschen. De eerste vulde daarna het neerslag met eene bekende hoeveelheid saccharose tot 100 cm³ aan en berekende het volumen uit de stijging der polarisatie; de tweede bepaalde daartoe het gewicht en het soortelijk gewicht van het gedroogde neerslag. In beide gevallen

gaat een deel van het neerslag door het uitwasschen verloren.

Andere manieren,⁴⁾ die men beschreven vindt, blijken slechts variaties te zijn van de drie bovengenoemde.

Het feit, dat met deze methoden geen regelmaat in de aan te brengen correctie te ontdekken viel, bracht Horne ertoe, eene andere oplossing van het vraagstuk voor te stellen⁵⁾, nl. de te onderzoeken stof eerst tot het vereischte volumen op te lossen en pas dan het klaarmiddel in watervrijen toestand toe te voegen. Hij nam aan, dat de zuurresten, die met het lood neerslaan, in de oplossing vrijwel hetzelfde volumen innemen, als de acetaatrest, die er voor in de plaats treedt; het volumen van de oplossing wordt dus door deze manier van klaren niet veranderd, zoodat er geen correctie noodig is. Deze methode, sindsdien bekend als „Horne's droge klaring”, heeft vooral in Amerika toepassing gevonden en heeft aanleiding gegeven tot het in den handel brengen van droog basisch loodacetaat van de samenstelling 2PbO. 3Pb ac. met 72.7 % lood.⁶⁾

Bezwaren tegen deze methode zijn door Pellet ontwikkeld in een polemiek met de voorstanders der droge klaring, voornamelijk gevoerd in „The International Sugar Journal”.⁷⁾ Zijn eerste bezwaar was, dat de methode geen rekening houdt met het feit, dat het neerslag saccharose adsorbeert, hetgeen Pellet bij oplossingen van melasse meende te hebben bewezen. Van meer belang nog lijkt mij zijn tweede argument: als de redeneering van Horne juist is, dan geldt zij toch alleen voor het gedeelte van het toegevoegde lood, dat neerslaat. Nu is om eene voldoende klaring te verkrijgen een groote overmaat lood noodig, die bij melassen zelfs meer dan 100 % bedraagt. Deze overmaat zal bij het oplossen het volumen van de vloeistof vergrooten, zoodat het niet te verwonderen is, dat Horne's methode lagere uitkomsten voor de suikerbepaling geeft, dan de natte klaring.

Aan deze bezwaren zou men nog kunnen toevoegen, dat het PbO, dat in het neerslag terecht komt, waarschijnlijk water zal binden, tengevolge waarvan het volumen van de oplossing verminderen zal en dat in de oplossing aanwezige zuren zich kunnen verbinden met PbO, zoodat er geen acetaatrest voor in de plaats treedt, hetgeen eveneens kleiner worden van het volumen tengevolge zal hebben.

Nu is het wel is waar mogelijk, dat deze verschillende invloeden elkaars werking grootendeels opheffen, zoodat de methode bruikbare resultaten geeft. Horne heeft dit willen bewijzen,⁸⁾ door bij een aantal ruwe suikers de polarisaties, volgens zijne methode verkregen, te vergelijken met de gecorrigeerde polarisaties der natgeklaarde oplossingen. De correcties waren daarbij bepaald volgens eene methode, analoog aan die van Wiechmann. We zagen hierboven reeds, dat eene dergelijke wijze van bepalen der correctie onbetrouwbaar is. Verder is de mogelijke fout in de polarisatie vrij groot ten opzichte van de correctie. Het komt mij daarom voor, dat, ondanks de goede overeenstemming, die Horne tusschen beide reeksen vond, twijfel aan de juistheid der methode gerechtvaardigd blijft; deze twijfel wordt nog versterkt door

¹⁾ Wiechmann, Intern. Sug. J. 5, 376 (1903).

²⁾ Ibid. 8, 463 (1906).

³⁾ Ibid. 9, 227 (1907).

⁴⁾ Zie b.v. Noël Deerr, Cane Sugar, 2nd ed. 506.

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 25, 186 (1903).

⁶⁾ Intern. Sug. J. 34, 407 (1932).

⁷⁾ Ibid. 8, 336, 455 (1906); 9, 13, 129, 227, 234 (1907); 14, 643 (1912).

⁸⁾ Ibid. 6, 31 (1904).

Tabel 1.

Suikerhoudend product	grammen product (steeds in 100 cm ³)	% basisch lood in loodacetaat	totaal toegevoegd lood mg Pb	totaal neergeslagen lood mg Pb	totaal opgelost lood mg Pb	totaal basisch lood mg Pb	opgelost basisch lood mg Pb	neergesl. basisch lood in % v. d. toegevoegde hoeveelheid
Beetw. melasse D	13	30.4	606	373	233	184	19	90
id.	13	30.4	900	541	359	274	24	91
id.	13	30.4	1782	935	847	542	29	95
id.	13	30.4	*1987	1015	972	604	48	92
id.	13	30.4	2603	1224	1379	791	127	84
Java melasse-suiker	26	30.4	893	448	445	271	0	100
id.	26	30.4	1121	537	584	341	2	99
id.	26	30.4	*1381	644	737	420	9	98
id.	26	30.4	1747	762	985	531	32	94
Beetw. melasse C	6.5	40.0	953	632	321	381	11	97
id.	6.5	40.0	*1188	741	447	475	37	92
id.	6.5	40.0	1472	835	637	589	100	83
id.	6.5	40.0	1849	903	946	740	193	74
Rietmelasse . . .	6.5	40.0	995	625	370	398	25	94
id.	6.5	40.0	1367	849	518	547	27	95
id.	6.5	40.0	*1777	1045	732	711	59	92
id.	6.5	40.0	2147	1213	934	859	99	89

de door Horne zelf toegegeven ⁹⁾ onbruikbaarheid bij melassen, waarin toch de door de klaring te verwijderen stoffen van denzelfden aard zullen zijn als in ruwe suikers.

Op het „Congres voor Uniforme Methoden van Suikeronderzoek”, in September 1932 te Amsterdam gehouden, is de kwestie wederom ter sprake gekomen. De conclusie luidt als volgt:

„It is recommended, that a further study be made of the question of the volume error caused by clarification with lead subacetate solution, using sugars of all countries. In the meantime the use of Horne's dry subacetate of lead for polarimetric work is declared permissible.”

Naar aanleiding hiervan, wordt in het hieronder beschreven onderzoek eene poging gedaan, de kwestie nader tot de oplossing te brengen.

Alvorens tot de beschrijving van dit onderzoek over te gaan, enkele opmerkingen over de samenstelling van het neerslag, dat bij de klaring ontstaat. De oplossingen, die bij de natte klaring in gebruik zijn, worden volgens vaste voorschriften bereid. Meestal lost men 100 g loodoxyde met 300 g loodacetaat in een liter water op. Het gehalte aan basisch lood (aangegeven door het lood, dat als basis aanwezig is, uit te drukken in procenten van het totaal aanwezige lood), blijft echter meestal beneden het theoretische, ¹⁰⁾ zoodat men in de practijk met oplossingen werkt, die slechts 29—34 % basisch lood bevatten in plaats van 36.2 %. Daar dit gehalte invloed heeft op de klarende werking en op de hoeveelheid neerslag, wordt dan ook de constante samenstelling van Horne's droog loodacetaat, met 40 % basisch lood, als een voordeel van de droge klaringsmethode beschouwd.

Men bepaalt het totale loodgehalte van de oplossing, door bij de met azijnzuur zuur gemaakte vloeistof overmaat 0.2 n kaliumchromaat te voegen en het filtraat met 0.1 n thiosulfaat terug te titreeren. Het gehalte aan basisch lood kan bepaald worden volgens Sommer, ¹⁰⁾ door toevoeging van overmaat 0.1 n zwavelzuur en titratie van het filtraat met 0.1 n loog met als indicator fenolftaleïne. De eerste methode is ook geschikt, om uit te maken, hoeveel lood bij de

klaring is neergeslagen. Men bepaalt daartoe het lood in het filtraat der geklaarde vloeistof en trekt de gevonden hoeveelheid af van het totaal toegevoegde lood. Men krijgt daarbij echter geen indruk over de verhouding, waarin basisch lood en totaal lood in het neerslag voorkomen. Daartoe is ook eene bepaling van basisch lood in het filtraat noodig, waarvoor echter de methode van Sommer ongeschikt is, aangezien in het suikerproduct, dat in dit filtraat ook aanwezig is, stoffen voorkomen, die de titratie op fenolftaleïne onzeker maken. Ik zocht daarom naar eene andere wijze van bepalen en vond, dat de volgende methode goede resultaten geeft: wanneer bij eene oplossing van basisch loodacetaat eene neutrale oplossing van kaliumchromaat wordt gevoegd, in kleine overmaat, dan slaat een basisch chromaat neer, waarin de verhouding tusschen basisch lood en totaal lood dezelfde is, als in de oorspronkelijke oplossing; m.a.w. het lood, dat niet als basis aanwezig was, komt overeen met het verbruikte kaliumchromaat en kan dus door titratie van het filtraat worden gevonden. Een voorbeeld van zulk eene analyse volgt hieronder:

1.513 g oplossing + azijnzuur + 25 cm³ kaliumchromaat tot 100 cm³
 25 cm³ kal. chrom. = 48.96 cm³ 0.1 thio
 Teruggetitreerd 50 cm³ filtraat: $5.25 \times 2 = 10.50$ „ „ „
 38.46 cm³ 0.1 thio

totaal gehalte aan lood: $\frac{38.46 \times 0.1 \times 207.2}{1.513 \times 3} = 175.6$ mg Pb/g

2.923 g oplossing + 25 cm³ kal. chromaat tot 100 cm³
 25 cm³ kal. chrom. = 48.96 cm³ 0.1 n thio
 Teruggetitreerd 50 cm³ filtraat: $2.18 \times 2 = 4.36$ „ „ „
 44.60 cm³ 0.1 n thio

gehalte aan basisch lood: $\frac{44.60 \times 0.1 \times 207.2}{175.6 - 2.923 \times 3} = 70.2$ mg Pb/g

Op deze wijze heb ik bij eenige producten der suikerindustrie de hoeveelheid basisch lood in het filtraat bepaald. De resultaten zijn in tabel 1 bijeengebracht. Een * bij het toegevoegde lood geplaatst, wil zeggen, dat grootere hoeveelheden lood dan deze, geen merkbaar betere klaring veroorzaken.

Uit de cijfers blijkt, dat bij de klaring verreweg het grootste gedeelte (gemiddeld 95 %) van het basisch lood neerslaat, zoolang niet meer lood wordt toegevoegd dan noodig is om voldoende klaring te

⁹⁾ Ibid. 9, 227 (1907).

¹⁰⁾ Z. Zuckerind. Cechoslovak. Rep. 52, 644 (1927/28).

Tabel 2.

Product	grammen product (steeds in 100 cm ³)	% basisch lood in loodacetaat	Toegevoegd loodacetaat in mg Pb			p in mg	G _n - G _o in mg	d in mm ³	$\frac{d}{\text{totaal lood}}$	volumen v/h opgeloste lood in mm ³	% basisch lood i/h neerslag	volumen v/h neer- slag gedeeld door neergeslagen lood
			totaal	neer- geslagen	opge- lost							
Beetw. mel. B	13	0	*502	176	326	788	551	237	0.472	127	0	0.625
id.	13	0	767	204	563	1203	849	354	0.461	224	0	0.638
Beetw. mel. C	13	0	*669	179	490	1049	737	312	0.466	194	0	0.659
id.	13	0	839	201	638	1317	929	388	0.463	256	0	0.657
Rietmelasse	13	0	327	157	170	514	354	160	0.490	63	0	0.618
id.	13	0	*555	220	335	872	610	262	0.472	130	0	0.600
id.	13	0	1092	283	809	1714	1212	502	0.460	327	0	0.619
Beetw. mel. B	13	30.4	1405	859	546	1995	1470	525	0.374	201	47	0.377
id.	13	30.4	*1753	1003	750	2489	1832	657	0.375	291	50	0.365
Beetw. mel. A	13	35.7	557	460	97	777	568	209	0.376	29	41	0.391
id.	13	35.7	800	616	184	1115	821	294	0.368	58	44	0.383
id.	13	35.7	1063	755	308	1482	1101	381	0.358	107	48	0.363
id.	13	35.7	1240	837	403	1729	1287	442	0.356	145	50	0.355
id.	13	35.7	1514	998	516	2111	1570	541	0.357	191	52	0.351
id.	13	35.7	*1715	1102	613	2391	1788	603	0.352	231	53	0.338
Rietmelasse	6.5	40.0	989	628	361	1358	1038	320	0.324	129	60	0.304
id.	6.5	40.0	1260	780	480	1729	1316	413	0.328	177	61	0.303
id.	6.5	40.0	1367	849	518	1877	1437	440	0.322	192	62	0.292
id.	6.5	40.0	1601	947	654	2198	1680	518	0.323	248	64	0.285
id.	6.5	40.0	*1889	1079	810	2594	1982	612	0.324	311	66	0.279
Beetw. mel. B	6.5	54.0	693	595	98	905	702	203	0.293	26	60	0.298
id.	6.5	54.0	927	763	164	1209	936	273	0.295	47	62	0.277
Rietmelasse	6.5	54.0	764	606	158	997	778	219	0.287	47	65	0.284
id.	6.5	54.0	1311	1000	311	1711	1334	377	0.288	101	67	0.276

bewerkstelligen. Wordt meer lood gebruikt, dan stijgt het gehalte van de oplossing aan basisch lood zeer snel.

Wanneer bij de methode van Horne het droge klaarmiddel aan de ongeklaarde vloeistof wordt toegevoegd, neemt het volumen van de geheele vloeistof (dus met inbegrip van het neerslag) toe. Is de methode juist, dan moet deze vermeerdering van volumen, die we d zullen noemen, gelijk zijn aan het schijnbaar volumen x van het neerslag. Door de waarden van d en x direct met elkaar te vergelijken, kan men dus de methode controleeren, zoodat het er om gaat, d en x zoo nauwkeurig mogelijk te bepalen.

Bepaling van de correctie van Horne (d).

Daar droog- en nat geklaarde oplossingen van gelijke hoeveelheden van dezelfde stof, bij gebruik van evenveel basisch loodacetaat, geheel gelijk van samenstelling zijn, behoudens het kleine verschil in volumen d, kan men van eene natgeklaarde oplossing eene droog geklaarde maken, door toevoeging van d cm³ water (natuurlijk kan de invloed van de contractie verwaarloosd worden) of bij benadering d gram water. Noemen we nu:

het gewicht van 100 cm³ ongeklaarde oplossing G_o,
het gewicht van 100 cm³ natgeklaarde oplossing G_n,
het gewicht van de gebruikte hoeveelheid droog basisch loodacetaat p,

$$\text{dan is dus } G_o + p = G_n + d$$

$$\text{of } d = p - (G_n - G_o).$$

Hieruit blijkt, dat het niet noodig is, voor de bepaling van d droog basisch loodacetaat te gebruiken. Men kan de waarde van p immers berekenen uit het

gehalte van de bij de natte klaring toegevoegde lood-oplossing. Door het gehalte aan basisch lood van deze oplossing te varieeren is het dus ook mogelijk, de correctie van Horne te bepalen voor basisch loodacetaat van andere samenstelling dan de door hem voorgeschrevene.

Voor de bepaling van G_o en G_n mag men de oplossingen natuurlijk niet in gewone maatkolven aanvullen en wegen. De fout is dan te groot. Daar het alleen om het verschil te doen is, ging ik als volgt te werk:

Eenige maatkolfjes van 100 cm³ werden geschikt gemaakt voor gebruik als pyknometer, door in den stop een klein kanaaltje te vijlen. De inhoudten werden precies gelijk gemaakt door bij elk der te groote kolfjes een glazen staafje van het vereischte volumen te maken, dat tijdens het gebruik in de kolf werd geplaatst. Van de te onderzoeken stof werd eene oplossing gemaakt, die zoo noodig na bezinken werd afgegoten; in elk der kolfjes werd van deze oplossing de vereischte hoeveelheid tot op 1 mg nauwkeurig afgewogen. In één dezer kolfjes werd nu de ongeklaarde oplossing tot 100 cm³ aangevuld; in een ander geschiedde hetzelfde na toevoeging van eene gewogen hoeveelheid basisch loodacetaatoplossing. Vervolgens werd de hals met water gevuld, door dit voorzichtig op de oplossing te laten vloeien. Nadat de kolfjes eenige uren in een waterbad van kamertemperatuur hadden gestaan, werden de stoppen er op geplaatst, waarna ze werden gewogen. Het zal duidelijk zijn, dat, ook al waren de oplossingen vóór het aanvullen van de pyknometers niet precies 100 cm³, het gewichtsverschil van de inhoudten der kolfjes gelijk zal zijn aan (G_n - G_o). De fout behoeft niet meer te bedragen dan enkele mg. De resultaten van

een aantal bepalingen langs dezen weg zijn in tabel 2 verzameld.

Zooals uit de 10e kolom der tabel blijkt, bestaat er voor elk basisch loodacetaat eene vrij constante verhouding tusschen de correctie van Horne en het totaal toegevoegde lood. Omdat opgelost lood en neergeslagen lood per gram lood niet hetzelfde volumen zullen innemen, kan dit strikt genomen niet juist zijn. Bij de oplossing van 35.7 % zien we dan ook duidelijk het dalen van den factor, naarmate meer lood in oplossing blijft. In de buurt van de voor voldoende klaring noodige hoeveelheid lood lijkt de factor echter wel bruikbaar, om de correctie van Horne te berekenen. We zullen dit later bij eenige andere producten der suikerindustrie bevestigd zien.

Er is nog eene andere regelmatigheid in de tabel te vinden. Wanneer we met Horne aannemen, dat bij de droge klaring de verwisseling der zuurresten geen verandering van volumen teweegbrengt, dan is het volumen van het neerslag te vinden, door het volumen, dat ingenomen wordt door de overmaat lood, af te trekken van de correctie d . Ten einde het volumen van de overmaat te bepalen, maakte ik gebruik van de vroeger gevonden omstandigheid, dat $\pm 95\%$ van het toegevoegde basisch lood neerslaat en dus $\pm 5\%$ ervan in oplossing blijft. Men kan dus het gehalte van het opgeloste lood aan basisch lood berekenen en het volumen in de onderstaande tabel *) opzoeken. Deze waarden vindt men in de 11e kolom. In de 12e kolom is opgenomen het percentage basisch

Tabel 3.

Volumen in mm³, ingenomen door basisch loodacetaat in 100 cm³ oplossing.

Totaal lood in mg Pb	Percentage basisch lood $\frac{\text{PbO als Pb}}{\text{totaal Pb}} \times 100$				
	0	5	10	15	30
100	35	32	30	28	25
200	75	66	61	58	53
300	116	106	98	93	84
400	157	145	137	130	—
500	198	185	175	167	—
600	240	226	214	205	—
700	281	266	253	242	—
800	323	306	292	280	—
900	364	346	331	317	—
1000	406	386	370	355	—
1500	613	587	565	543	—

lood in het neerslag, eveneens berekend in de veronderstelling, dat 95 % van het basisch lood is neergeslagen. Wil men de volumina der neerslagen onderling vergelijkbaar maken, dan dienen ze betrokken te worden op dezelfde hoeveelheid lood, zooals in de 13e kolom is geschied. De onderstaande grafische voorstelling toont het verband tusschen de waarden uit de 12e en de 13e kolom.

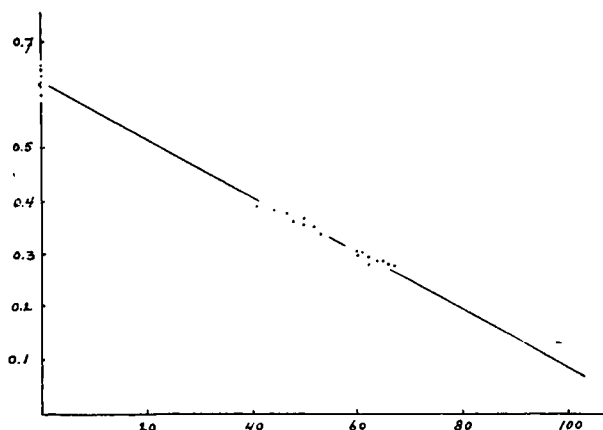
Volgens deze grafische voorstelling geldt voor de gebruikte melassen de betrekking:

$$\frac{\text{volumen v/h neerslag}}{\text{neergeslagen lood}} = 0.63 - 0.0054 \times \frac{\% \text{ bas. lood}}{\text{i/h neerslag}}$$

Het feit, dat deze vergelijking geldt voor producten van zoo uiteenlopende samenstelling als biet- en rietmelassen en bij gebruik van oplossingen van basisch loodacetaat van verschillend gehalte aan basisch lood,

*) Uit eigen waarnemingen samengesteld.

doet verwachten, dat zij ook voor andere producten bruikbaar zal zijn. Om dit te onderzoeken, verrichtte ik een aantal bepalingen als boven bij suikers van verschillende herkomst. In tabel 4 zijn de uitkomsten vermeld. De toegevoegde hoeveelheid lood is in deze gevallen steeds de voor volledige klaring noodige.



Verticale as: volumen v. h. neerslag, gedeeld door het erin aanwezige lood.

Horizontale as: percentage basisch lood in het neerslag.

De waarden van d in de 9e kolom zijn berekend met behulp van den in tabel 2 gevonden factor. Deze factor is in kolom 10 vermeld. De 13e kolom bevat de volumina der neerslagen, gevonden door het volumen van het opgeloste lood af te trekken van d . De 14e kolom geeft deze volumina, berekend met bovenstaande vergelijking. Omtrent het gehalte van het neerslag aan basisch lood valt nog op te merken, dat dit waarschijnlijk niet boven 66.7 % zal stijgen. Bij zijn proeven om basisch loodacetaat met steeds hoger gehalte aan basisch lood te maken, vond Sommer¹⁰⁾, dat deze grens niet overschreden kon worden. Ook de gehalten, die men uit tabel 1 berekenen kan, naderen bij groote overmaat lood slechts langzaam dit bedrag. In die gevallen, waarbij men, als 95 % van het basisch lood neerslaat, meer dan 67 % in het neerslag zou vinden, is dan ook aangenomen, dat het neerslag slechts 67 % bevat en is het gehalte aan basisch lood in het opgeloste lood daarvan uitgaande berekend.

De overeenstemming tusschen de gevonden en de berekende waarden blijkt zoowel voor d als voor het volumen van het neerslag zeer voldoende te zijn. Ronden we de bedragen af tot in twee decimalen, dan is het verschil nergens groter, dan 0.02 cm³, hetgeen onbeteekenend is, indien men deze waarden zou willen gebruiken als correctie bij de polarisatie der suikers. De vraag of dit toelaatbaar is en welke der beide correcties in dat geval de voorkeur verdient, zal pas beantwoord kunnen worden, nadat ook het schijnbaar volumen van het neerslag is gevonden.

Bepaling van het schijnbaar volumen x van het neerslag.

Nemen we aan, dat het neerslag zich bevindt in eene kolf met inhoud V cm³, die verder geheel met de vloeistof is gevuld, waarin het neerslag is ontstaan en waarvan het gehalte aan saccharose a mg per cm³ bedraagt. De totale hoeveelheid saccharose in de kolf noemen we b mg.

Nu bestaat de betrekking $(V-x) a = b$ of $x =$

Tabel 4.

Product	grammen product (steeds in 100 cm ³)	% basisch lood in loodacetaat	Toegevoegd loodacetaat in mg Pb			G _n —G _o in mg	d in cm ³	d be- rekend in cm ³	factor voor berekening van d	volumen opge- lost lood in cm ³	% basisch lood in neerslag	volumen v/h neerslag in cm ³	volumen v/h neer- slag berekend in cm ³
			totaal	neerge- slagen	opge- lost								
Java melasse s.	26	30.4	*1333	636	697	1422	0.471	0.494	0.37	0.271	61	0.200	0.191
Java muscovado	26	30.4	*507	352	155	534	0.186	0.188	0.37	0.051	42	0.135	0.142
Demerara s.	13	30.4	*360	146	214	395	0.116	0.133	0.37	0.071	67	0.045	0.039
Lichte Cuba s.	13	30.4	*144	48	96	163	0.041	0.053	0.37	0.028	67	0.013	0.013
Beetw. suiker	26	35.7	93	10	83	101	0.029	0.033	0.35	0.021	67	0.008	0.003
id.	26	35.7	*138	33	105	150	0.043	0.048	0.35	0.027	67	0.016	0.009
Java melasse s.	26	40.0	*895	578	317	933	0.296	0.296	0.33	0.112	59	0.184	0.180
Java muscovado	26	40.0	*405	348	57	417	0.139	0.134	0.33	0.016	44	0.123	0.136
Donkere Cuba s.	26	40.0	*389	288	101	403	0.131	0.128	0.33	0.031	51	0.100	0.102
San Domingo s.	26	40.0	*268	143	125	281	0.087	0.088	0.33	0.037	67	0.050	0.038
Suriname s.	26	40.0	*138	118	20	142	0.048	0.046	0.33	0.005	44	0.043	0.046

$V - \frac{b}{a}$ Nemen we aan, dat bij de bepaling van V, b en a telkens eene relatieve fout van 0.001 mogelijk is, dan kan de absolute fout in x dus bedragen: $0.001 V + 0.002 (V - x) = 0.003 V - 0.002 x$. De relatieve fout in x wordt dus $0.003 \frac{V}{x} - 0.002$. Voor $V = 100 \text{ cm}^3$ en $x = 0.3 \text{ cm}^3$ wordt de fout dus 100 %. Dit demonstreert de onbruikbaarheid van eenige der vroeger besproken methoden. Ten einde de fout zoo klein mogelijk te maken, moet de verhouding $\frac{V}{x}$ zoo klein mogelijk zijn. Dit kan men bereiken, door het neerslag door centrifugeeren in een miniatuurkolfje samen te persen.

Ik gebruik hiertoe centrifugebuisjes met peervormige onderafdeeling (inhoud $\pm 2.5 \text{ cm}^3$), die door middel van een nauw buisje (inwendige diameter 3.5 mm) met het cilindrisch bovengedeelte (inhoud $\pm 7 \text{ cm}^3$) is verbonden. Eene verdeling op het middengedeelte maakt aflezing van het volumen tot op 0.002 cm^3 mogelijk. Men klaart de suikeroplossing in eene maatkolf, vult het buisje met de omgeschudde vloeistof, centrifugeert en herhaalt dit tot de onderste afdeeling geheel met neerslag is gevuld. Uit de in totaal gecentrifugeerde vloeistof kan men berekenen, welk deel van het neerslag uit de maatkolf in het centrifugebuisje is terecht gekomen. In de heldere vloeistof kan a worden bepaald; in den inhoud van het buisje bepaalt men b.

Het is duidelijk, dat bij deze methode de relatieve fout van x grootendeels zal afhangen van het aantal omwentelingen van de gebruikte centrifuge. Met eene kleine laboratorium-centrifuge slaagde ik er niet in, de verhouding $\frac{V}{x}$ kleiner te maken dan ± 20 . Voor de suikerbepalingen dezelfde fout als boven aannemende, komen we dan tot eene relatieve fout in x van $\pm 6 \%$.

De nadere beschrijving van de suikerbepalingen en de mededeeling van de volgens deze methode verkregen resultaten wil ik tot een volgend artikel uitstellen.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

1. Die Genauigkeit der bisherigen Methoden zur Bestimmung der Niederschlagskorrektur bei der Klärung von Zuckerlösungen und die Zuverlässigkeit

der Horneschen Trockenklärung werden in Frage gestellt.

2. Eine Methode zur genauen Bestimmung der Volumzunahme bei der trockenen Bleiessigklärung wird beschrieben.

3. Unabhängig von den zu untersuchenden Produkten wurde bei Verwendung der zur völligen Klärung erforderlichen Menge des Klärmittels diese Volumzunahme proportional zu der zugefügten Bleiessigmenge gefunden, und zwar zu 0,33 Pb (Gesamtblei als Metall) für Bleiessig mit 40 % Bleigehalt als Bleioxyd (Horne) und zu 0,37 Pb bei einem Gehalt von 30 % Bleioxyd.

4. Statt der Trockenklärung kann also die nasse Klärung angewendet werden, wenn man obige Korrektur berücksichtigt.

5. Unter der Voraussetzung, dass bei der Trockenklärung der Austausch der Säurereste keine Volumenänderung herbeiführt, wurde das Volumen des Niederschlags aus der Horneschen Korrektur durch Abzug des Lösungsvolumens des Bleiüberschusses berechnet.

6. Zur angenäherten Berechnung dieses Volumens aus dem niedergeschlagenen Blei wird eine Gleichung angegeben.

7. Eine neue Methode zur Bestimmung der Niederschlagskorrektur wird beschrieben.

541.8

OVER LYOTROPE EFFECTEN

door

E. M. BRUINS ¹⁾.

Het lyotroop effect L der anionen laat zich meestal uitdrukken door een lineaire afhankelijkheid van de lyotrope getallen N, namelijk dan — maar ook slechts dan — als voor $N = \infty$ ook $L = \infty$ is. Is dit niet het geval, dan geldt een bilineaire betrekking: $LN + aN + bL + c = 0$. Hetzelfde geldt voor het effect der kationen met behulp

¹⁾ Naar aanleiding van: J. H. C. Merckel, Quantitatieve onderzoekingen over lyotrope verschijnselen, Dissertatie Amsterdam 1934.

van de getallen T . De algemeene formule voor het effect L van het zout, samengesteld uit een kation en een anion met de lyotrope getallen T en N , luidt dus:²⁾

$$L(aNT + bN + cT + d) + NT + eN + fT + g = 0,$$

waarin a, b, c, d, e, f en g constanten zijn.

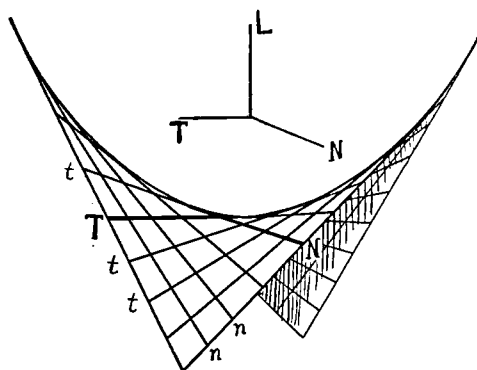
Is echter voor $N = \infty$ ook $L = \infty$ voor elke waarde van T en tevens voor $T = \infty$ ook $L = \infty$ voor elke waarde van N , dan luidt de betrekking:

$$L = aNT + bN + cT + d.$$

Wij beperken ons hier tot dit laatste geval.

De term bN , resp. cT , is dan een bijdrage door het anion, resp. kation, alléén geleverd; de term aNT wijst op een beïnvloeding van anion en kation onderling. Is deze beïnvloeding afwezig, dan is a nul.

Een driedimensionaal diagram $L-N-T$ geeft een quadratisch oppervlak te zien, dat voor $a = 0$ ontardt in een plat vlak. Voor $a \neq 0$ is het een zadelvormig oppervlak (orthogonale hyperbolische paraboloid). Zooals elk quadratisch oppervlak



draagt dit zadelvlak twee stelsels rechten (beschrijvenden). Twee rechten van eenzelfde stelsel kruisen elkaar steeds; twee rechten van verschillend stelsel snijden elkaar steeds. Fysisch kunnen wij dit als volgt interpreteren:

De lyotrope reeksen met constant anion leveren het eene stel beschrijvenden (n); die met constant kation het andere stelsel (t). In het kruisen der rechten t onderling spiegelt zich de onmogelijkheid af van het vormen van een zout uit twee kationen; in het snijden van elk paar rechten t, n de mogelijkheid van zoutvorming uit een willekeurig kation en een willekeurig anion.

Nu geldt verder:

$$\frac{\partial L}{\partial N} = aT + b \text{ en } \frac{\partial L}{\partial T} = aN + c.$$

Voor de reeks met kation $T_k = -\frac{b}{a}$ treedt dus geen lyotrope reeks op! Evenzoo voor de reeks met het constante anion $N_k = -\frac{c}{a}$. Deze reeksen worden afgebeeld door horizontale beschrijvenden (zie figuur: T en N). De beschrijvenden t hellen voor waarden kleiner (groter) dan T_k naar voren, voor waarden groter (kleiner) dan T_k naar achteren. Evenzoo hellen de beschrijvenden n voor waarden kleiner (groter) dan N_k naar links, voor waarden groter (kleiner) dan N_k naar rechts.

Er is dus een kritisch kation te vinden waarvoor de lyotrope reeks der anionen verdwijnt (n.l. het

ion met lyotroop getal T_k). Evenzoo is er een kritisch anion.

De reeksen der anionen, behorende bij $T_1 < T_k$ en $T_2 > T_k$, zijn tegengesteld. Dat wil zeggen: neemt L toe volgens de reeks $T_1N_1, T_1N_2, T_1N_3, \dots$ dan neemt L af volgens $T_2N_1, T_2N_2, T_2N_3, \dots$

Gunstige voorwaarden voor het optreden van onderlinge beïnvloeding der ionen zijn o.a. hoge waardigheid en kleine ionenstraal. Hieruit begrijpt men hoe b.v. de viscositeit van verdunde zoutoplossingen van één-één-waardige en één-twee-waardige electrolyten uitgedrukt worden kan door:

$$(\eta-1) = aN + bT + c,$$

terwijl voor twee-één-waardige en twee-twee-waardige geldt:³⁾

$$(\eta-1) = aNT + bN + cT + d.$$

Het kritische anion is voor het geval der viscositeit bij de twee-twee-waardige electrolyten het SO_4 -ion. De viscositeit van $BeSO_4$ en $MgSO_4$ is dezelfde in gelijke (normale) concentratie.

De kritische ionen zijn in het geval der twee-één-waardige electrolyten: $N = 14.9$ en $T = 0.01$.

Amsterdam, Juli 1934.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Quantitatieve spectrografische bepaling van sporen metalen, in het bijzonder van koper, in biologisch materiaal”, de heer B. J. van Eyk, geboren te Amsterdam.

* * *

De promotie van Dr. J. H. C. Merckel is met lofgeschied.

* * *

Dr. A. H. Parijs is overgeplaatst van de A. M. S. afd. B te Jokja naar de H. B. S. te Medan.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Chemische Arbeidsbeurs. Gedurende de maand Augustus is deze gesloten. Men raadplege echter de advertenties.

* * *

Vraag en aanbod. Deze rubriek wordt gedurende Augustus niet opgenomen.

* * *

Men vraagt, wie in Nederland vanilline fabriceert.

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden).

Nieuwe opgaaf.

No. 3. Dr. in de scheikunde, 30 jaar, met ervaring op organisch-chemisch, kolloid-chemisch en fotografisch gebied, 2 jaar in fabrieksbedrijf werkzaam, Duitsch en Engelsch vlot sprekend en schrijvend, zoekt verandering van werkkring.

No. 243. Chem. drs. met goede talenkennis, bekend met geneesmiddelfabricage en bacteriologie, zoekt betrekking.

Brieven te zenden aan de Chem. Arbeidsbeurs.

*) Brieven te richten tot de Chemische Arbeidsbeurs, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18 (met ingesloten porto voor doorzending).

³⁾ Door het voorbijzien van den term aNT wordt Merckel gedwongen tot overbodige, ingewikkelde berekeningen. Deze berekeningen leiden n.l. tot het achteraf invoeren van den term aNT , waarvan het optreden a priori vaststaat.

Ten onrechte neemt Merckel o.a. het tartraat op in de reeks der „puntvormige” tweewaardige ionen (vgl. Rec. trav. chim. 53, 300 (1934)). Zoolang de correctiefactoren voor waardigheid, dipoolmoment, bipoolenlengte etc. nog niet bekend zijn, moet men zich tot deelreeksen der ionen beperken, die hierin niet verschillen.

²⁾ Een $L-N-T$ -diagram levert een kubisch oppervlak.