

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. — Aangeboden betrekkingen. — Gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, De vorming en eigenschappen van neerslagen. Theorie der coprecipitatie. V. — J. H. van der Meulen, Quantitatieve bepaling van „Aktivin” en hypochloriet in dezelfde oplossing. — Boekaankondigingen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

De Secretaris-Penningmeester zal van 8 tot 29 September a.s. afwezig zijn. In verband hiermede wordt den leden verzocht, gedurende dezen tijd niet aan den Secretaris te schrijven, of wel er rekening mede te houden, dat brieven in het algemeen eerst begin October beantwoord zullen worden. In spoedeisende gevallen kan men zich wenden tot den Voorzitter Dr. Jan Smit, Haringvlietstraat 57, Amsterdam-Z.

Adresveranderingen, aangiften van nieuwe leden e. d. kunnen op de gewone wijze aan het Secretariaat, Burg. de Raadtsingel 23f te Dordrecht worden toegezonden, waarna zij — zooals steeds — in het eerstvolgende nummer van het Chemisch Weekblad zullen worden opgenomen.

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van 21 Juli 1934 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 24: Altman (Drs. R. F. A.), Rotterdam, Pieter de Hoochstraat 25 B.
„ 35: Dillen (Ir. L. R. van), Kampong Baroe, Medan, Sum. (N.O.-I.), hoofd v. d. chem. techn. afd. v/h. proefstation der A. V. R. O. S.
„ 44: Hertog Jr. (Dr. H. J. den), Deventer, Nieuwe Markt 12, leeraar R. H. B. S., Gem. Gymn. en Gem. M. Meisjeschool met 5 j. c.
„ 46: Holm (Mr. Dr. K.), den Haag, Waalsdorperweg 118, advocaat en proc.
„ 56: Lens (Dr. I.), Nijmegen, Javastraat 58.
„ 57: Lindeyer (Drs. E. W.), Leiden, Hooge Morsweg 104.
„ 69: Rutgers (Ir. R.), Delft, Oude Delft 119.
„ 77: Valkis (W. D.), den Haag, Jacob de Graefflaan 24, apotheker.
„ 82: Weisenborn (J. G. A.), Amsterdam-W., 3e Helmersstraat 9.
„ „: Wertheim (E. D.), Enschede, Brinkstraat 9, apotheker.

Adresveranderingen, enz. van (candidaat-)leden, wier namen nog niet in de ledenlijst zijn opgenomen.

Blz. 24: Adam (Dipl. Ing. B.), Amsterdam-Z., Minervalaan 79.

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

Het Register over de deelen 39 (1920)—50 (1931) van het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas (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 1 (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.

Aangeboden betrekkingen.

Chemische verstoffensfabriek vraagt voor het laboratorium een leidende kracht, goed op de hoogte van het onderzoek van droge verstoffen en het maken van tegenmonsters. Zie verder de advertentie in No. 36.

Gevraagd door chemische fabriek een academisch gevormde chemicus als assistent op het laboratorium. Zie verder de advertentie in No. 36.

Men zoekt voor tijdelijk (een paar maanden) een chemicus met academische opleiding voor een onderzoek op het gebied van niet-metaalaantastende zuren. Brieven met ingesloten porto voor doorzending te richten tot de Redactie, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden.

Men zoekt voor de fabricatie van koudlijm uit caseïne de hulp van een op dit gebied ervaren chemicus. Brieven met ingesloten porto voor doorzending te richten tot de Redactie, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden.

De N.V. Nederlandsche Research-Centrale, Laan Copes van Cattenburgh 71, den Haag, zoekt een ervaren chemicus, vluggenwerker, hoofdzakelijk voor organisch laboratoriumwerk. Zie verder de advertentie in No. 35.

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden).

Nieuwe opgaaf.

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

No. 244. Scheikundig ingenieur, in bezit van laboratorium, verricht analyses, ook elementairanalyses; tevens research-werk en literatuur-recherches.

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

541.183.58 : 548.23
DE VORMING EN EIGENSCHAPPEN VAN
NEERSLAGEN.
THEORIE DER COPRECIPITATIE V*)

DOOR
I. M. KOLTHOFF.

Veranderingen van het adsorberend vermogen en de structuur van neerslagen bij het „verouderen” ¹⁰¹⁾ en het verhitten.

Het is reeds langen tijd bekend, dat het totale oppervlak van kolloïde neerslagen, zooals van oxydhydraten, zilverhalogeniden etc. bij het verouderen door groei van de deeltjes afneemt. Daarbij zal natuurlijk ook het adsorberend vermogen dezer neerslagen sterk verminderen.

Over de verouderingsverschijnselen bij de oxydhydraten is een zeer uitvoerige literatuur. Sommige onderzoekers bestudeeren deze veroudering aan de hand van de optredende kleursverandering ¹⁰²⁾ of door de bepaling van de verandering der oplosbaarheid ¹⁰³⁾. Ook de verandering van het katalytisch effect der oxydhydraten wordt door Hüttig en zijn medewerkers als een maatstaf der veroudering beschouwd. Evenwel blijkt uit zijn studiën, dat dit katalytisch effect niet een functie van het totale oppervlak is, doch van het aantal actieve plaatsen in het oppervlak. Hüttig ¹⁰⁴⁾ bepaalde ook het toestandsdiagram (dampspanning van het vastgehouden water bij het verouderen). Ook het Röntgenogram ¹⁰⁵⁾ en de sedimentatiesnelheid ¹⁰⁶⁾ geven belangrijke aanwijzingen over de verouderingen, welke plaats hebben.

Otto Hahn en G. Graue ¹⁰⁷⁾ krijgen een meer quantitatieven indruk van de veroudering door toepassing van de emanermethode van Otto Hahn. Deze voegt radiothorium (of bij bariumzouten radium) bij de oplossing vóór de precipitatie en meet het emanervermogen van het neerslag na verschillende tijden van staan en behandeling. De verhouding van de hoeveelheid emanatie, die naar buiten diffundeert, tot de totale hoeveelheid, die in het neerslag is, is een maatstaf van de ontwikkeling van het oppervlak.

*) IV, zie Chem. Weekblad 31, 526 (1934).

¹⁰¹⁾ Het is gewenscht, dat de Nederl. Chem. Ver. officieel beslist, of men het woord „verouderen” mag gebruiken voor „ältern” of „to age”.

¹⁰²⁾ H. von Euler, Z. anorg. allgem. Chem. 124, 70 (1922); R. Fricke, Z. Elektrochem. 30, 393 (1924).

¹⁰³⁾ R. Fricke, Kolloid-Z. 49, 232 (1929); Havestadt en Fricke, Z. anorg. allgem. Chem. 188, 370 (1930); Fricke en K. Meijring, Ibid. 214, 269 (1933); F. G. Hüttig, A. Gutbier en A. Döbling, Ber. 59, 1234 (1926); Hüttig en A. Zomer, Z. anorg. allgem. Chem. 184, 180 (1929) en latere studiën van Hüttig c.s.

¹⁰⁴⁾ F. G. Hüttig, Z. physik. Chem. A 141, 1 (1929); Hüttig en J. Brüll, Ber. 65, 1795 (1932); Hüttig en O. Kostelitz, Z. anorg. allgem. Chem. 187, 1 (1930); zie ook R. Willstätter, Ber. 58, 2448, 2458, 2462 (1925), V. Kohlschütter, Z. anorg. allgem. Chem. 105, 1 (1918); Helv. Chim. Acta 14, 3, 305, 330 (1931).

¹⁰⁵⁾ J. Böhm en H. Niklassen, Z. anorg. allgem. Chem. 132, 1 (1933); A. Simon, Ibid. 185, 107 (1929).

¹⁰⁶⁾ H. Tominaga, Bull. Inst. phys. chem. Res. Tokio 1, 26 (1927); F. V. v. Hahn en D. v. Hahn, Kolloid-Z. 31, 96, 352 (1932), ook F. V. v. Hahn, Dispersoidanalyse; Th. Steinkopff, Dresden, 1928; A. Lottermoser en E. Lottermoser, Kolloidchem. Beih. 38, 1 (1933).

¹⁰⁷⁾ O. Hahn en G. Graue, Z. physik. Chem. A., Bodenstein Festband 1931, 608; G. Graue, Kolloidchem. Beih. 32, 404 (1931).

Zij geeft niet het absolute oppervlak (dat volgens de methode van Paneth kan worden bepaald), maar de verandering der verhouding is toch een maatstaf van de relatieve verandering van het oppervlak met den tijd. De methode kan meer algemeen worden toegepast dan die van Paneth, omdat men bij de laatste steeds op een radioactief isotoop van het kation in het neerslag is aangewezen. Het emanervermogen van het neerslag is een functie van de grootte van het inwendige oppervlak, dat met de buitenwereld in open verbinding staat. Er is natuurlijk ook een mogelijkheid, dat de emanatie op haar weg naar het uitwendig oppervlak weer ergens wordt geadsorbeerd. O. Hahn en M. Biltz ¹⁰⁸⁾ toonden echter aan, dat dit alleen geschiedt, wanneer de oxydhydraten intensief zijn gedroogd; water verdringt de geadsorbeerde emanatie volkomen. Hahn en Graue werkten in de eerste plaats met thoriumoxyde. Hier kan zoowel het emanervermogen als het specifiek oppervlak volgens Paneth ¹⁰⁹⁾ worden bepaald. Op deze wijze konden ze een ijkcurve construeeren, uit welke het bij een bepaald emanervermogen behorend specifiek oppervlak kon worden afgelezen.

Thoriumoxydhydraat werd bij kamertemperatuur met ammonia geprecipiteerd, uitgewasschen, aan de lucht gedroogd, gepoederd en bij een relatieven dampdruk van 80 % bewaard. Het oorspronkelijke neerslag had een emanervermogen van 78 % en een specifiek oppervlak van 30 %, het had dus een enorme oppervlakte-ontwikkeling. Met den tijd van staan nam het emanervermogen slechts weinig af (van 78 % tot 69 % na 504 dagen). Wanneer bij 100° werd neergeslagen, werd ook een amorf precipitaat met ongeveer dezelfde oppervlakte-ontwikkeling verkregen. Het gel werd ook kunstmatig verouderd, door het gedurende 31 uur onder water te koken, en daarna nog 70 dagen te laten staan; het emanervermogen nam door deze behandeling van 79 tot 71 % af. Uit verschillende onderzoekingen blijkt, dat geprecipiteerd thoriumoxyde amorf is, en bij het verouderen weinig of geen neiging vertoont zijn oppervlak te verkleinen. Hahn en Graue bestudeerden ook het gedrag van thoriumoxyd-solen, welke door peptisatie met thoriumnitraat waren verkregen. De solen werden na verschillenden tijd van staan uitgevlokt, ook nu was er geen aanwijzing van een plaats hebbende veroudering, zelfs niet na 500 dagen staan of na verwarmen op 100°. Merkwaardig is echter, dat wanneer het sol na 12 dagen resp. 500 dagen werd uitgevlokt, en het uitgewasschen gel weer bij een relatieven dampdruk van 80 % werd bewaard, het oudste gel sneller verouderde dan het na 12 dagen gevlokte. Waarschijnlijk vormen zich op den langen duur in het gel kristalkernen, die geen gelegenheid hebben te groeien tengevolge van de lading der deeltjes.

Na het uitvlokken kunnen de kernen samengroeien of de kristallisatie bevorderen. Bij de proeven van Graue maakte het geen verschil of het radiothorium vóór of na de precipitatie van het oxyd werd toegevoegd.

Het radioactieve isotoop verdeelt zich op precies

¹⁰⁸⁾ O. Hahn en M. Biltz, Z. physik. Chem. 126, 323 (1927).

¹⁰⁹⁾ F. Paneth en W. Vorwerk, Z. physik. Chem. 101, 445 (1922).

dezelfde wijze in het neerslag. Hieruit zou ik willen concludeeren, dat het laatste geheel uit oppervlak bestaat, of zich als zoodanig gedraagt.

Ijzeroxydhydraat gedraagt zich geheel verschillend van het thorium. Hier hangt het emaneervermogen zeer sterk van de wijze van precipitatie en de omstandigheden bij het verouderen af. Het hydraat werd uit een mengsel van ferrichloride en radiothorium met ammonia geprecipiteerd, gewasschen, gedroogd, gepoederd, en weer bij een relatieven dampdruk van 80 % bewaard. Het product was niet geheel chloorvrij. Het bij kamertemperatuur geprecipiteerde hydraat had in verschen toestand een emaneervermogen van 85 %, na 240 dagen staan van 73 %; het bij 100° gevormde neerslag van 63 %, na 220 dagen staan van 56 %. Het laatste heeft dus een veel kleiner oppervlak dan het bij kamertemperatuur gevormde. Wanneer het neerslag werd uitgewasschen tot het chloorvrij was, werd zelfs na 250 dagen bewaren geen veroudering van het emaneervermogen waargenomen. Een sterke veroudering trad echter op, wanneer het gewasschen gel bij 100° onder water werd verhit.

uren verwarmd	0	3	6.5	23
Emaneervermogen in % na 27 dagen bewaren	75.6	60.3	41.1	28.6
Emaneervermogen in % na 190 dagen bewaren	68.3	53.9	34.4	20.1

Zeer interessant zijn ook de resultaten der proeven, waarbij het gel verschillende tijden op 280° werd verhit:

Emaneervermogen in % onverhit	76.1	na 5,	76.3	na 106 dagen staan
Emaneervermogen na 3 uur verhitten	20	" "	19.7	" " " "
Emaneervermogen na 5 uur verhitten	9.4	" "		

Bij het verhitten vermindert het totale oppervlak dus zeer aanzienlijk ¹¹⁰⁾. Ook werd de veroudering van ijzeroxyd-gelen, welke door uitvlokking der solen waren verkregen, bestudeerd. Het sol was bereid door ferrichloride met water te koken en het mengsel daarna te dialyseren, tot het practisch chloorvrij was. Een dergelijk sol werd na 125 dagen uitgevlokt, het emaneervermogen was 41.4 %; bij verder staan (530 dagen) trad geen verdere veroudering in. Wanneer het sol eerst 340 dagen had gestaan, daarna werd uitgevlokt en weer bij een relatieven dampdruk van 80 % werd bewaard (380 dagen), had een geringe vermindering van het emaneervermogen plaats (van 41.7 tot 37.5 %). In overeenstemming met de verwachtingen van Haber en röntgenographische studiën van Böhm en Niklassen (l.c.) werd dus gevonden, dat de ijzeroxyd-deeltjes in een sol een veel kleiner oppervlak hebben dan in een geprecipiteerd preparaat.

De dispersiteitsgraad van het sol verandert practisch niet bij het bewaren bij kamertemperatuur; een uitgesproken verouderingseffect treedt echter op bij het verwarmen op 100°. Zeer eigenaardig, doch niet opgehelderd, is het feit, dat het ook hier geen verschil maakt, of het radiothorium vóór of na de precipitatie van het oxyd, en zelfs vóór of na de bereiding van het sol werd toegevoegd. In het laatste geval zijn de deeltjes toch duidelijk kristallijn en het is niet

in te zien, dat het radiothorium wel in korten tijd naar binnen kan diffundeeren, doch dat het proces niet reversibel is, te meer daar de emanatie niet wordt ge-adsorbeerd. Dit gedrag zal eerst dienen te worden opgehelderd, alvorens men uit de resultaten der emanatiemethode algemeene conclusies betreffende het verouderen van neerslagen kan trekken.

Hahn en Graue vonden, dat een ijzeroxyd-sol, dat bij kamertemperatuur wordt bewaard, geen verouderingsverschijnselen vertoont. Hieruit mag men geenszins concludeeren, dat alle solen zich analoog zullen gedragen. Dit blijkt wel uit de onderzoekingen van E. J. W. Verwey ¹¹¹⁾, die vond, dat het actieve oppervlak van de deeltjes in een versch zilverjodide-sol zeer sterk met den tijd van staan afneemt.

Ook uit proeven met kleurstoffen, in ons laboratorium door H. Yutzy verricht, blijkt, dat de versch geprecipiteerde zilverhalogeniden snel verouderen. Een dergelijke veroudering schijnt ook in de solen plaats te hebben. Verwey bepaalde de adsorptie van jodide aan een zilverjodide-sol, dat 10 millimolen AgJ per l en een overmaat KJ bevatte.

Volgens ultramicroscopische metingen bedroeg het oppervlak 35 m². Bij staan van het sol werden de volgende waarden voor de geadsorbeerde hoeveelheden jodide gevonden: na 30 minuten 0.064 m.mol, na 5½ uur 0.049, na 24 uur 0.035, na 48 uur 0.030 m.molen kaliumjodide geadsorbeerd. Bij verder staan neemt deze hoeveelheid nog verder af. Bij hogere temperatuur heeft deze veroudering veel sneller plaats.

Verwey vond b.v. met een aan het hierboven beschreven analoog sol na 40 minuten staan 0.051 m. mol jodide in de dubbellaag geadsorbeerd, na 4½ uur verwarmen op 90° 0.030, na 18 uur 0.011 m.molen J⁻. Bij deze veroudering neemt het aantal deeltjes in het sol niet af, zoodat de vermindering der adsorptie aan een sterke vermindering van het aantal actieve plaatsen, waaraan slechts de adsorptie van roosterionen plaats heeft, moet worden toegeschreven. Door Röntgenologische metingen toonde Verwey aan, dat de snelle veroudering niet een gevolg is van een stabilisatie van de hexagonale in den kubischen vorm van het zilverjodide. Zelfs in scherp elektrogedialyseerde zilverjodide-solen, in welke de concentratie van het jodide in de intermicellaire vloeistof gelijk aan 10⁻⁷ was, nam de geadsorbeerde hoeveelheid jodide bij staan af (na 6 dagen 0.11, na 3 maanden 0.06 millimolen geadsorbeerd).

Ook bij de niet-kolloïde microkristallijne neerslagen spelen de verouderingsverschijnselen een groote rol. Een versch gevormd neerslag, vooral wanneer het bij kamertemperatuur uit vrij geconcentreerde oplossing is verkregen, is zeer onvolmaakt.

Wij vonden b.v., dat een onder deze omstandigheden gevormd neerslag van loodsulfaat (proeven met Dr. Ch. Rosenblum) direct na de precipitatie bijna geheel uit oppervlak bestaat, en een sponsachtige structuur heeft. Bij het laten staan in aanraking met het moederloog heeft er een zeer snelle veroudering plaats, reeds 10 minuten na de precipitatie is het oppervlak vele malen kleiner geworden, terwijl het microscopische beeld onveranderd blijft. In het algemeen kunnen bij het verouderen van versch gevormde

¹¹⁰⁾ Zie ook F. G. Hüttig, Z. anorg. allgem. Chem. 179, 49 (1928).

¹¹¹⁾ E. J. W. Verwey, Proc. Acad. Wetenschappen Amsterdam 36, 225 (1933).

microkristallijne neerslagen de volgende verschijnselen een rol spelen:

1) Bij digestie in aanraking met de bovenstaande oplossing heeft er een omkristallisatie plaats; de kleine deeltjes gaan in oplossing en de grooten groeien ten koste van de kleineren. Wanneer de omkristallisatie volledig is, heerscht er adsorptie-evenwicht gedurende de vorming der grootere deeltjes. Daardoor zal in het algemeen de hoeveelheid der gecoprecipiteerde verontreinigingen sterk afnemen.

2) In het algemeen zal de omkristallisatie volgens (1) onvolkomen zijn, omdat het oorspronkelijke neerslag heterodispers is, en de groote deeltjes reeds de normale oplosbaarheid hebben. Maar ook, wanneer alle deeltjes van het primaire neerslag reeds dergelijke afmetingen hebben, dat de oplosbaarheid gelijk is aan die der microkristallen, zal bij de digestie toch een verregaande zuivering plaats hebben. Het primaire neerslag toch is zeer onvolkomen, de groote kristalletjes zijn zeer poreus, en bevatten veel kanalen, capillairen enz., m.a.w. vele actieve plaatsen, waar juist de gecoprecipiteerde verontreinigingen geadsorbeerd zijn. Zooals uit onderzoekingen over den kristalgroei bekend is, zetten de roosterionen zich het gemakkelijkste op de actieve plaatsen af. Bij het verouderen, vooral bij hogere temperatuur, zullen zich dus roosterionen uit de oplossing op deze actieve plaatsen afzetten, terwijl geadsorbeerde vreemde ionen daarbij geheel of gedeeltelijk worden verdrongen. Roosterionen gaan van andere plaatsen van het oppervlak in oplossing, en zoo zal zich een rekristallisatieproces, of beter een complementaire kristallisatie voltrekken, waarbij het geraamte der oorspronkelijke kristallen intact blijft. Bij een dergelijke perfectioneering der kristallen krijgt men nu niet volmaakte kristallen. Het is immers zeer goed mogelijk, dat er zich in de capillairen dammen vormen van uitkristalliseerende roosterionen; het gevolg is, dat naar buiten toe deze capillairen dan nog wel met roosterionen kunnen worden gevuld, het binnen den dam gelegen gedeelte is echter van de buitenwereld afgesloten, en geoccludeerde vreemde ionen en oplosmiddel blijven hier aanwezig.

Het primair gevormde neerslag heeft dus een groot inwendig oppervlak, dat in open communicatie met de omgeving staat; het microscopisch gemeten oppervlak is slechts een klein deel van het totale oppervlak. Bij de veroudering neemt het inwendig oppervlak snel af, en wanneer het verouderingsproces is afgelopen, stelt het uitwendig oppervlak tevens het totale oppervlak voor, dat met de buitenwereld in open verbinding. Oplosmiddel, dat in de door het geïsoleerde inwendig oppervlak omsloten ruimte is opgesloten, kan niet meer ontwijken, tenzij men sterk verhit. Daarbij zullen zich door den druk weer nieuwe capillairen vormen, waardoor het geoccludeerde oplosmiddel verdwijnt (decrepitatie). Door het verhitten worden dergelijke kristallen aan een drastische behandeling onderworpen; door de vorming van nieuwe capillairen kan men na het verhitten ook een groot deel der ingesloten verontreinigingen (gecoprecipiteerde ionen) extraheeren. Uit de proeven van E. T. Allan en J. Johnston ¹¹² en J. Johnston en L. H.

Adams ¹¹³) blijkt, dat dit bij bariumsulfaat ook het geval is.

Wat den invloed van het digereeren op de helderheid van het neerslag betreft, zij opgemerkt, dat het in de analytische praktijk reeds lang de gewoonte is, om een neerslag met de bovenstaande vloeistof eenigen tijd te verwarmen alvorens te filtreren. In de handboeken is aangegeven, dat dit geschiedt om de precipitatie volledig te maken. Dit is echter in de meeste gevallen niet juist; gewoonlijk kan men reeds enkele minuten na de precipitatie filtreren zonder bevreemd te zijn, dat er nog precipiteerbaar ion in de oplossing is. Het gunstige effect der verwarming uit zich echter in een effectieve zuivering van het neerslag, — soms, maar niet steeds — te samen — met een verbeterde filtreerbaarheid (omkristallisatie of groei van deeltjes aan elkaar).

3) Het primaire precipitaat is een metastabiele modificatie en gaat bij het verouderen in de stabiele modificatie over. Bij dezen overgang gaat de oorspronkelijke structuur verloren; er heeft een drastische omkristallisatie plaats, waarbij het eindproduct zich kan vormen onder omstandigheden, onder welke adsorptie-evenwicht heerscht. Een dergelijk geval doet zich b.v. voor bij calciumoxalaat, dat bij kamertemperatuur wordt neergeslagen. Hierbij vormen zich hoofdzakelijk hogere hydraten, die bij het verouderen vrij snel in het monohydraat overgaan. De hoeveelheid der gecoprecipiteerde verontreinigingen neemt daarbij sterk af en het eindproduct is zeer zuiver (zie het volgende hoofdstuk: „Experimenteële toetsing der coprecipitatieregelen”).

Schoorl maakt van dit principe ook gebruik bij de bereiding van zuivere hydraatwater bevattende zouten. Uit water omgekristalliseerde zouthydraten bevatten steeds geoccludeerd oplosmiddel; laat men het zout nu verweeren, dan verandert de structuur en valt het in een fijn poeder van het lagere hydraat of het anhydriche zout uiteen, waarbij de vacuolen worden opengelegd.

In verband met het bovenstaande mogen we er op wijzen, dat verschillende kristallen, vooral van organische zouten, van nature reeds sterk poreus zijn.

O. Hahn en F. Strassmann ¹¹⁴) deelen in een voorloopige publicatie bijzonderheden mee over het emaneervermogen van verschillende bariumzouten, welke radiumemanatie bevatten. De resultaten zijn in de Tabellen 14, 15 en 16 weergegeven.

Tabel 14.

Emaneervermogen van bariumzouten van éénwaardige vetzuren (Hahn en Strassmann).

Stof	Gemiddelde afmeting der kristallen in microns	Dichtheid	Emaneervermogen in %
Bariumcarbonaat	< 200	3.75	~ 1—2
Bariumacetaat	200	2.48	3—4
Bariumpropionaat	200	1.99	17—18
Bariumbutyraat	> 200	1.88	60—65
Bariumisobutyraat	200	1.73	70
Bariumcapronaat	200	1.59	96
Bariumpalmitaat	< 200 (zeer fijn)	1.23	100

¹¹³) J. Johnston en L. H. Adams, *Ibid.* 33, 829 (1911).

¹¹⁴) O. Hahn en F. Strassmann, *Naturwissenschaften* 19, 502 (1931); O. Hahn, *Z. Elektrochem.* 38, 511 (1932).

¹¹²) E. T. Allan en J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* 32, 588 (1910).

Tabel 15.

Emaneevermogen der bariumzouten van tweewaardige vetzuren.

Bariumzout van	Doorsnede der kristallen in microns	Emaneevermogen in %
Oxaalzuur	~ 200	1.0
Adipinezuur	200	1.4
Kurkzuur (CH ₂) ₈	200	3.1
Azelainezuur (CH ₂) ₇	200	3.3
Sebacinezuur (CH ₂) ₈	200	8.6

Tabel 16.

Emaneevermogen van bariumzouten van isomere benzeenderivaten.

Bariumzout van	Emaneevermogen in %
m-Xyleensulfonzuur	99
o- " "	55
p- " "	4
o-Nitrobenzoëzuur	14
m- " "	1.5
p- " "	0.4
m-Sulfobenzoëzuur	76
o- " "	0.3
p- " "	0.9

Van bariumnitraat, -sulfaat en -chloride was het emaneevermogen slechts 2 tot 0.3 %. Uit tabel 14 ziet men, dat het emaneevermogen van bariumzouten van éénwaardige vetzuren met toenemende lengte van den keten toeneemt. Het bariumpalmitaat gedraagt zich, als of het geheel uit oppervlak bestaat; het moet dus buitengewoon poreus zijn. Bij de bariumzouten der tweebasische vetzuren (tabel 15) vindt men een analoog verband tusschen lengte van de keten en emaneevermogen, ofschoon minder uitgesproken dan bij de éénbaische vetzuren. Zeer geprononceerde verschillen in het emaneevermogen worden gevonden bij de bariumzouten van benzeenderivaten met hetzelfde uitwendige oppervlak. In een bepaalde groep stijgt het emaneevermogen sterk met afnemende dichtheid van het zout (tabel 16).

Het zou interessant zijn, om het specifiek oppervlak en de hygroscopiciteit van deze zouten met zulk een uiteenlopend emaneevermogen te bepalen. Overigens zullen röntgenographische onderzoekingen moeten uitmaken, hoe men zich deze poreuse structuur moet voorstellen.

Zooals we in het begin van dit hoofdstuk reeds hebben meegedeeld, gebruiken Hahn en Graue de emanemethode ook ter bepaling van de ontwikkeling van het oppervlak, en de veranderingen daarvan bij het verouderen.

Oorspronkelijk werd deze methode reeds door O. Hahn en O. Müller ¹¹⁵⁾ en andere medewerkers toegepast. De radioactieve emanatie wordt vóór de precipitatie toegevoegd en het emaneevermogen van het neerslag gemeten. O. Hahn en F. Bobek ¹¹⁶⁾ bestudeerden op deze wijze precipitaten van thoriumoxalaat en thoriumsubphosphaat (met radiothorium) en bepaalden bovendien het specifiek oppervlak volgens de methode van Paneth. De resultaten zijn in Tabel 17 weergegeven.

Eigenaardig is, dat het emaneevermogen van het

bij kamertemperatuur geprecipiteerde thoriumoxalaat en van het (warm) geprecipiteerde subphosphaat ook na 2½ maanden staan niet veranderde, terwijl dat

Tabel 17.

Emaneevermogen en specifiek oppervlak van thoriumoxalaat en thoriumsubphosphaat (Hahn en Bobek).

Thoriumzout	Specifiek oppervlak mg. Th. p. 1 g. ppt.	Specifiek oppervlak in %	Emaneevermogen in %
Oxalaat A (warm gepp.)	0.092	0.02	5.5
" B (koud gepp.)	0.61	0.136	20
Subphosphaat (ThP ₂ O ₆ 11 H ₂ O)	36.8	9.35	64
Grensgeval		100	100

van in de warmte geprecipiteerd oxalaat na 2 maanden zeer weinig was afgenomen. Een groei der deeltjes of een rekristallisatie met verlies van de actieve plaatsen schijnt niet plaats te hebben. Het maakt den indruk, dat de precipitaten, die toch een kristallijn karakter hebben, zich gedragen als het amorf thoriumoxydhydraat (Hahn en Graue). Aannemende, dat de deeltjes uit kleine kuben bestaan, bereken ik uit Hahn en Bobek's resultaten een totaal oppervlak van 52 m² per g voor thoriumsubphosphaat, 0.12 m² per g voor Th-oxalaat A, 0.78 m² per g voor Th-oxalaat B. Het thoriumsubphosphaat bestaat vrijwel geheel uit oppervlak.

Merkwaardig is het dan, dat deze deeltjes bij het verouderen niet onder vermindering van hun vrije energie tot grotere kristallen samengroeien. Mogelijk is hier het elektrostatisch krachtveld tengevolge van de afscherpende werking van de subphosphaationen zeer klein, zoodat het elektrostatisch effect van de thoriumionen door dat der omringende subphosphaationen wordt geneutraliseerd.

Bij de microkristallijne neerslagen, waarmee we in de analytische chemie te maken hebben, treedt een uitgesproken verouderingseffect op. Uitvoerig is dit door I. M. Kolthoff en E. B. Sandell ¹¹⁷⁾ bij calciumoxalaat bestudeerd. De methode, welke zij toepasten, is zeer eenvoudig, en veroorlooft de verandering van het adsorbeerend vermogen of de hoeveelheid geadsorbeerde stof in elk tijdsverloop na de precipitatie eenvoudig vast te stellen. Ze voegden n.l. na de precipitatie van het calciumoxalaat kaliumjodaat bij de bovenstaande vloeistof en schudden een bepaalden tijd. Daarna werd zeer verdund zoutzuur bij de suspensie gevoegd, waardoor het precipitaat niet oploste, en het jodaat in de vloeistof werd ontleed door toevoeging van een overmaat kaliumjodide. Het gevormde jood werd nauwkeurig met thiosulfaat weggenomen. Daarop werd sterk zoutzuur bij de suspensie gevoegd, zoodat het neerslag oploste en het naar binnen gediffundeerde en geadsorbeerde jodaat met jodide en zuur reageerde. Het vrij gemaakte jodium werd nauwkeurig met 0.005 n thiosulfaat getitreerd. Ook werden de proeven op andere manier uitgevoerd. Het jodaat werd n.l. met calciumoxalaat gecoprecipiteerd. Bij staan heeft een perfectie der kristallen plaats en een desorptie van het geoccludeerde jodaat. De effusie (desorptie) van het jodaat werd bepaald door verschillende tijden na de precipitatie het jodaat op de boven beschreven manier te verwijderen, daarna

¹¹⁵⁾ O. Hahn en O. Müller, Z. Elektrochem. 27, 189; O. Hahn, Ann. 140, 121 (1925); Hahn en J. Heidenhain, Ber. 59, 284 (1926); Hahn en M. Biltz, Z. physik. Chem. 126, 323 (1927).

¹¹⁶⁾ O. Hahn en F. Bobek, Ann. 462, 172 (1928).

¹¹⁷⁾ I. M. Kolthoff en E. B. Sandell, J. Phys. Chem. 37, 723 (1933).

het precipitaat op te lossen, zoodat de nog in het neerslag aanwezige hoeveelheid jodaat kon worden gevonden. Enkele resultaten worden hieronder nader beschreven.

A. *Desorptie van gecoprecipiteerd jodaat*: 24 cm³ 0.25 n CaCl₂ gemengd met 10 cm³ 0.05 n KJO₃, bij kamertemperatuur geprecipiteerd met 20 cm³ 0.25 n NH₄-oxalaat. Na den tijd van staan, welke in tabel 18 is aangegeven, werd de hoeveelheid jodaat, welke nog in het precipitaat aanwezig was, getitreerd.

Tabel 18.

Calciumoxalaat, bij kamertemperatuur geprecipiteerd. Hoeveelheid jodaat in precipitaat na verschillende tijden van staan.

Tijd van staan	Hoeveelheid JO ₃ - in ppt. uitgedrukt in cm ³ 0.005 n thio	Gemiddeld
0 min.	13.0—14.2	13.5
5 uur (geschud)	11.0—12.0	11.5
29 uur (niet geschud)	10.5	10.5
10 uur	8.40—8.65	8.5
720 uur	8.7	8.7
148 „ a)	7.8	7.8
	2.7	2.7

a) Vloeistof tot 225 cm³ verdund na precipitatie. Grootte verdunning vermindert jodaat-concentratie in oplossing (desorptie) en bevordert rekristallisatie.

Het zij opgemerkt, dat de afmeting der deeltjes tijdens het verouderen groter werd, zoodat het waargenomen effect ook gedeeltelijk aan een omkristallisatie via de oplossing moet worden toegeschreven. Dit is niet meer het geval met een precipitaat, dat bij kamertemperatuur volgens de methode van F. V. Hahn bij extreme verdunning is bereid. Hier werden direct kristallen verkregen met een afmeting van 2 micron.

1. Een dergelijk precipitaat werd direct na het neerslaan opgelost. Hoeveelheid jodaat in precipitaat correspondeert met 42.9 cm³ 0.05 n.

2. Na de precipitatie werd 40 cm³ 0.1 n zoutzuur en kaliumjodide toegevoegd en het jodium met thio-sulfaat verwijderd. Na 18 uur staan werd het vrijgekomen jodium opnieuw weggenomen, het neerslag opgelost etc.; na 18 uur was er een hoeveelheid, corresponderend met 24.6 cm³ 0.005 n jodaat in het precipitaat.

3. Het precipitaat werd uitgewasschen, om het jodaat in de bovenstaande oplossing te verwijderen, daarna lieten wij in 100 cm³ 0.01 n calciumchloride 25 uur bij kamertemperatuur staan. De bovenstaande vloeistof bevatte dan een hoeveelheid jodaat, corresponderend met 19 cm³ 0.005 n, het neerslag 23.8 cm³ 0.005 n.

4. Als 3, maar na 48 uur. Bovenstaande vloeistof 21.1 cm³ 0.005 n, precipitaat 18.5 cm³ 0.005 n.

Het blijkt dus, dat een dergelijk grof precipitaat nog vrij veel jodaat afgeeft; na 24 uur is 50 % van het gecoprecipiteerde jodaat uit het neerslag verdron-gen. In tegenstelling met een precipitaat, volgens tabel 18 verkregen, bevat het volgens Hahn geprecipiteerde geen hogere hydraten, zoodat de reiniging van het neerslag niet aan een transformatie van de hogere hydraten in het monohydraat is toe te schrijven. Het effect is het resultaat van de vermindering van het inwendig oppervlak van het neerslag bij het verouderen.

B. *Diffusie van jodaat en adsorptie in het inwendige van het kristal na de precipitatie*. De proeven werden uitgevoerd, zooals bij tabel 18 is beschreven; evenwel werd na de precipitatie 10 cm³ 0.05 n kalium-jodaat toegevoegd. De resultaten zijn in tabel 19 weergegeven.

Tabel 19.

Bij kamertemperatuur geprecipiteerd. Hoeveelheid jodaat geadsorbeerd na verschillende tijden door het neerslag.

Tijd van staan vóór toevoeging KJO ₃	Tijd van schudden met KJO ₃	Jodaat in ppt. (uitgedrukt in cc. 0.005 n thio)
0	1/4 min.	0.15
0	1 „	0.3—0.45
0	2 „	0.55
0	5 „	0.7
0	10 „	1.0—1.4
0	60 „	1.85
0	180 „	1.7
0	20 uur	4.7—5.4
0	48 „	5.5—7.1
0	68 „	8.5
5 min.	15 min.	0.55
10 „	19 „	0.35
15 „	19 „	0.25
30 „	15 „	0.20
60 „	15 „	0.15
80 „	100 „	0.25
26 uur	3 dagen	0.3
48 uur	25 uu	0.5
2 dagen	5 dagen	0.2—0.6
3 dagen	5 dagen	0.3

De proeven zijn niet zoo goed reproduceerbaar, omdat er twee elkaar tegenwerkende effecten optreden: n.l. diffusie van jodaat in het kristal en transformatie van hogere hydraten in het monohydraat. Toch is het duidelijk, welke drastische veranderingen direct na de precipitatie plaats hebben. Voegen we het jodaat b.v. direct na de precipitatie toe, dan is de hoeveelheid jodaat in het precipitaat na 3 dagen schudden equivalent met 8.5 cm³ 0.005 n thiosulfaat; laten we voor de toevoeging van het jodaat eerst 24 uur staan, dan correspondeert de hoeveelheid opgenomen jodaat na 3 dagen schudden met 0.3 cm³ 0.005 n.

Bij een volgende serie proeven werd het calcium-oxalaat warm geprecipiteerd, zoodat direct monohydraat en kristallen van veel grootere afmetingen werden verkregen. Uitvoering: 10 cm³ 0.25 n NH₄-oxalaat werd snel bij een mengsel van 12 cm³ 0.25 n CaCl₂ en 50 cm³ water, dat op 100° was verhit, gedruppeld. Dan werd nog extra 12 cm³ calcium-chloride en opnieuw 10 cm³ oxalaat toegevoegd. Deze eigenaardige precipitatiemethode werd verkozen, om niet te kleine kristallen te krijgen (gemiddelde diameter 0.5—1 micron). Na 1 dag staan bij kamertemperatuur kon onder het microscoop geen groei worden waargenomen. Direct na de precipitatie werd tot kamertemperatuur afgekoeld, en na verschillende tijden van staan 10 cm³ 0.05 n kaliumjodaat toegevoegd. De resultaten zijn in tabel 20 gegeven.

Ten slotte werd nog het karakter onderzocht van calciumoxalaat, dat uit extreme verdunning volgens de methode van F. L. Hahn was geprecipiteerd. 20 cm³ 0.25 n NH₄-oxalaat en 21 cm³ 0.25 n CaCl₂ werden gelijktijdig uit een buret bij 50 cm³ water gedruppeld, zoodanig dat er steeds 1 cm³ CaCl₂ in overmaat was. Aan het einde der precipitatie werden nog 3 cm³ CaCl₂ toegevoegd en na verschillende

Tabel 20.

Bij 100° g:precipiteerd. Hoeveelheid jodaat geadsorbeerd na verschillende tijden en staan.

Tijd van staan vóór toevoeging van KJO_3	Tijd van schudden met KJO_3	Jodaat in ppt. (in cm^3 0.005 n-thio).
5 min.	5 min.	0.4
"	10 "	0.55
"	20 "	0.6
"	30 "	1.0
"	180 "	1.15
"	20 uur (niet geschud)	1.85
1 uur	20 uur (niet geschud)	1.0
2 "	20 "	0.85
20 "	2 "	0.4—0.5
3 dagen	2 "	0.3

tijden van staan 10 cm^3 0.05 n kaliumjodaat. De resultaten zijn in tabel 21 vermeld en zijn zeer overtuigend. Voegt men het jodaat direct na de precipitatie toe, dan is het neerslag nog zeer onvolmaakt; het

Tabel 21.

Bij kamertemperatuur bij extreme verdunning geprecipiteerd. Hoeveelheid jodaat geadsorbeerd door neerslag na verschillende tijden.

Tijd van staan vóór toevoeging jodaat*	Tijd van schudden met KJO_3	Jodaat in ppt. (in cc. 0.005 N thio)
0	2 min.	1.2
0	5 "	1.5
0	10 "	2.1
0	30 "	2.4
0	60 "	3.2
20 min.	21 uur	3.7
40 "	10 min.	1.6
70 "	10 "	1.0
1 uur	2 "	1.75
20 "	2 "	0.4
44 "	2 "	0.25

heeft een groot inwendig oppervlak, waaraan jodaat wordt geadsorbeerd. Voegt men het jodaat na 20 uur staan toe, dan heeft er een verregaande perfectie plaats gehad, en er wordt bijna geen jodaat meer door de kristallen opgenomen.

Uit deze en analoge proeven concluderen we:

1e. dat gecoprecipiteerde ionen zeer algemeen aan het inwendig oppervlak zijn geadsorbeerd;

2e. dat men een scherp onderscheid moet maken tusschen inwendig oppervlak, dat in open verbinding met de omgeving staat en het inwendig geïsoleerde oppervlak. Vergelijk overigens met de aan de tabellen voorafgaande algemeene beschouwingen.

Dat ook bij andere neerslagen het totale oppervlak snel met den tijd van staan afneemt, konden we bij versch bereide neerslagen van loodsulfaat aantoonen (met Dr. Ch. Rosenblum; nog niet gepubliceerd). We precipiteerden loodsulfaat bij kamertemperatuur, voegden daarop thorium B (= radioactief lood) toe en bepaalden na verschillende schudtijden de adsorptie van het radioactieve lood. De uitkomsten zijn in het „specifiek oppervlak”, d.i. mg. Pb in het oppervlak per g uitgedrukt. Deze uitdrukkingswijze is niet geheel juist. Het actieve lood gedraagt zich immers als inactief lood; bij de plaats hebbende interne kristallisatie komt het dus ook in het inwendige van het rooster; de hoeveelheid thorium B, welke uit de oplossing verdwijnt, is dus niet gelijk aan de hoeveelheid, die aan het „open” oppervlak is geadsorbeerd. Toch geeft de verandering van dit z.g. specifiek op-

pervlak met den tijd van staan na de precipitatie een duidelijk beeld van de enorme veranderingen, welke in het inwendige van het kristallijne neerslag plaats hebben. Enkele resultaten zijn in tabel 22 samengevat.

Tabel 22.

Verandering oppervlak van loodsulfaat na de precipitatie (kamertemperatuur).

Tijd van staan vóór toevoeging van ThB	Specifiek oppervlak; mg Pb per g na		
	1 min.	3 min.	5 min. schudden
50 sec.	222	728	
2 min. 51 sec	122	293	558
10 " 23 "	30.2	86.5	157
30 "	10.1	16.9	21.2
1 uur	4.86		
42 "	1.54	4.03	4.03
8 dagen		0.88	1.03

Ook na enkele dagen staan is er nog geen inwendig evenwicht. Uit microscopische waarnemingen en vooral uit adsorptieproeven met wolviolet bleek, dat het *uitwendig oppervlak* bij deze enorme verandering niet noemenswaardig verandert. Wanneer men de kristallen na de precipitatie verzamelt en bij 95° digereert, wordt een enorme verandering van het totale oppervlak gevonden, vooral als men, om de rekristallisatie te bevorderen, wat salpeterzuur toevoegt. Bij deze verwarming heeft echter ook een gewone omkristallisatie plaats, waarbij kleine deeltjes in oplossing gaan en de grooten ten koste van de kleinen groeien.

In tabel 23 zijn eenige resultaten vermeld.

Tabel 23.

Verandering oppervlak van versch geprecipiteerd loodsulfaat bij verwarming.

Tijd van verwarmen vóór toevoeging van ThB	Specifiek oppervlak in mg. Pb p. 1 g. in		
	Water	0.1 NHNO_3	0.5 N HNO_3
4 uur	1.07		
4 1/2 "			0.42
5 "		0.59	
24 "	0.91	0.35	0.41
48 "	0.72	0.26	0.27

In verband met het bovenstaande zijn de volgende verschijnselen van belang in het systeem: $\text{BaSO}_4 + \text{KMnO}_4$: D. Balarew¹¹⁶⁾ vond reeds, dat, wanneer bij een versch bereide bariumsulfaat-suspensie kaliumpermanganaat wordt gevoegd, het laatste in het inwendige van het neerslag wordt opgenomen. Op dergelijke wijze kan men verouderingsverschijnselen op sprekende wijze demonstreeren. Voegt men het permanganaat direct na de precipitatie toe, dan is het neerslag na een paar minuten reeds duidelijk rose getint. De kleurintensiteit, welke een aanwijzing is van de hoeveelheid permanganaat, die in het neerslag komt, bereikt een maximum na een dag of twee staan. Het opgenomen permanganaat kan door uitwassen met water niet worden verwijderd. Ook wanneer men het gekleurde en uitgewassen neerslag in een aangezuurde peroxyde oplossing brengt, verdwijnt de kleur niet. Laat men de bariumsulfaat-suspensie echter eerst enkele dagen staan, alvorens het permanganaat toe te voegen, dan worden de kristalletjes nauwelijks meer gekleurd. Hieruit blijkt dus duidelijk, dat het versche precipitaat poreus is en een

¹¹⁸⁾ D. Balarew, Kolloidchem. Beih. 30, 249 (1930); 32, 304, 33, 310 (1931).

groot inwendig oppervlak heeft. Kaliumpermanganaat wordt daar geadsorbeerd en komt bij de verdere perfectieering in het rooster van het bariumsulfaat terecht. Laat men de suspensie eerst een paar dagen staan, dan heeft reeds zulk een verregaande veroudering plaats, dat het inwendig oppervlak verwaarloosbaar klein is; het neerslag wordt nauwelijks meer door permanganaat gekleurd.

$\text{KClO}_4\text{—KMnO}_4$. Dit systeem kan ook mengkristallen vormen. Wanneer kristallen van een chemisch zuiver handelsproduct kaliumperchloraat in een verzadigde oplossing van het zout, hetwelk 0.1 n permanganaat bevatte, werden gedompeld (Kolthoff en Sandell l.c.) waren de kristallen na een uur reeds duidelijk rose gekleurd. Hieruit blijkt, dat het handelszout nog vrij veel actieve plaatsen aan het oppervlak bevatte en een tamelijk groot inwendig oppervlak had. Werd het zout uit water omgekristalliseerd, dan bleek, dat de nieuwe kristallen zeer weinig permanganaat opnamen. Deze kristallen werden nu fijn gewreven (fragmenten van 10—100 micron), en daarna in de verzadigde perchloraat-oplossing, die 0.1 n permanganaat bevatte, geplaatst. Nu werd zooveel permanganaat opgenomen, dat de kristallen donkerrood gekleurd werden. Bij uitwasschen met verzadigde kaliumperchloraat-oplossing en zelfs met water bleven ze rood; ook veranderde de kleur niet bij het voor een week in aanraking laten met een aangezuurde peroxyde-oplossing. Bij microscopisch onderzoek bleek, dat de kristallen vrij homogeen gekleurd waren, ofschoon sommige fragmenten sterker dan andere. Door het fijn wrijven van de omgekristalliseerde kristallen, was het „geïsoleerde inwendige oppervlak” dus gedeeltelijk blootgelegd, en door de mechanische beschadiging waren waarschijnlijk ook nieuwe actieve plaatsen gevormd. Wij lieten nu de fijn gewreven kristallen eerst een dag in een verzadigde kaliumperchloraat-oplossing staan, waardoor ze de gelegenheid hadden, meer volmaakt te worden. Dit bleek inderdaad het geval te zijn; voegden we n.l. daarna permanganaat toe, dan werd nauwelijks iets opgenomen.

De kleuring is dus een gevolg van een adsorptie aan het inwendige oppervlak en inlijving in het rooster. Dat het verschijnsel niet een gevolg is van eenvoudige diffusie, bleek b.v. door fijn-gewreven natriumchloride-kristallen met permanganaat in aanraking te laten. Ofschoon de kristalletjes zeer onvolmaakt waren, trad geen kleuring op, behalve in enkele fragmenten, waarin microscopisch zichtbare vacuolen waren, en waarin de permanganaat-oplossing als zodanig diffundeerde.

De eerste beschrijving van kunstmatige kleuring van kristallen schijnt door Vater¹¹⁹⁾ gegeven te zijn. Hij dompelde calcietskristallen in Thoulet's oplossing (HgJ_2 in KJ) en nam daarop een geelkleuring waar (waarschijnlijk van jodium). Splijtstukken van IJslandspaat gedroegen zich analoog. Deze kleuring was volkomen homogeen en de kristallen vertoonden pleochroïsme. Bij lang uitwasschen met water bleef de kleur intact. Retgers¹²⁰⁾ wees op de groote betekenis dezer resultaten, maar vreemd genoeg schijnt men er in de literatuur geen aandacht aan te hebben besteed. Retgers vestigt ook de aandacht op het feit, dat aan het einde der 18e eeuw de Europeesche juwe-

liers verontrust waren door het feit, dat zwak geel gekleurde diamanten door behandeling met een blauwe kleurstof volkomen doorzichtig werden (de alchimisten gebruikten reeds indigo voor dit doel; zie Fermandus Impertus, 1695¹²¹⁾).

Retgers acht het zeer goed mogelijk, dat de kleurstof in het kristal diffundeert en daar de kleur compenseert. Zonder nader onderzoek is het echter moeilijk aan te nemen, dat de fraaie kristallen van diamant zoo onvolmaakt zouden zijn, dat ze nog een tamelijk groot inwendig oppervlak zouden hebben. Enkele gevallen over de doorlaatbaarheid van gassen door kristallen vindt men nog in de literatuur vermeld (b.v. oxydatie en kleursverandering in olivien, dat aan de atmosfeer is blootgesteld).

We mogen nog vermelden, dat Kolthoff en Sandell fijn gewreven kristallen van kaliumsulfaat in kaliumchromaat — resp. kaliummanganaat-oplossing plaatsten; ze werden daardoor zwak geel, resp. blauwgroen gekleurd. Deze kleuring is dus in het algemeen een eenvoudig en fraai middel, om onvolmaaktheden in kristallen aan te toonen.

Veranderingen bij het verhitten van neerslagen.

We hebben aan het begin van dit hoofdstuk gezien, dat precipitaten met een groote oppervlakteontwikkeling reeds bij het verhitten bij betrekkelijk lage temperatuur groote inwendige veranderingen kunnen ondergaan. Zoo vond G. Graue¹²²⁾, dat bij het verhitten van ijzeroxydhydraat tot 280° het emaneervermogen van 80 % tot op enkele percenten afneemt; verhitten tot 150° heeft daarentegen slechts een geringe vermindering van het oppervlak tengevolge. Ook de onderzoekingen van L. T. Work en I. H. Odell¹²³⁾, die de ontwikkeling der pigmenteigenschappen van zinksulfide systematisch bestudeerden, zijn in dit verband van belang. Zij bereidden zinksulfide, door natriumsulfide langzaam bij een aequivalente hoeveelheid zinksulfaat te voegen. Het gevormde precipitaat heeft een gel-structuur en bevat aanzienlijke hoeveelheden zinksulfaat en groote hoeveelheden geadsorbeerd water. Bij het verhitten wordt dit water langzaam afgestaan; bij 150° is er nog 6 %, bij 600° minder dan 1 %, bij 900° nog 0.4 %. Uit deze en andere proeven (meting van den troebelingsgraad van suspensies; Röntgenanalyse, dekvermogen) concludeerden zij, dat bij het verhitten op een temperatuur beneden 450° de gelstructuur verloren gaat, en een kristalgroei plaats heeft, waarbij de deeltjes met kolloïde afmetingen verdwijnen. De oorspronkelijke deeltjes hadden afmetingen van de orde van 0.001 tot 0.01 micron; bij 450° groeiden ze tot 0.1 tot 0.24 micron. Bij hogere temperatuur heeft een werkelijke rekristallisatie plaats. De kleine deeltjes hebben een grotere dampspanning dan de groote deeltjes. Bij elke temperatuur wordt een practische groeigrens bereikt; er moet n.l. een duidelijk verschil in dampdruk tussen de kleine en groote deeltjes zijn, om een merkbaare groei waar te nemen. Bij een bepaalde temperatuur zullen die deeltjes verdwijnen, wier dampdruk merkbaar van die der groote verschilt; daarna heeft het verdere rekristallisatieproces uiterst langzaam plaats. Verhit men dan weer tot een hogere tempe-

¹²¹⁾ Jannettaz, Bull. soc. min. 14, 65 (1891).

¹²²⁾ G. Graue, Kolloidchem. Beih. 32, 404 (1931).

¹²³⁾ L. T. Work en I. H. Odell, Ind. Eng. Chem. 25, 411, 543 (1933).

¹¹⁹⁾ Vater, Z. Krist. 24, 366 (1895).

¹²⁰⁾ Retgers, Z. physik. Chem. 20, 534 (1896).

ratuur dan verdwijnen weer grootere deeltjes, waarvan bij lagere temperatuur de dampdruk te gering was, enz. Work en Odell toonden ook aan, dat de aanwezigheid van een geadsorbeerde vloeibare film om de deeltjes niet voor den groei verantwoordelijk was (rekristallisatie door verschil in oplosbaarheid tusschen groote en kleine deeltjes).

Work en Odell werkten met preparaten, welke direct na de vorming een enorme oppervlakte hadden, waarop waarschijnlijk vele actieve plaatsen voorkwamen. Het is nu zeer goed mogelijk, dat bij het verhitten op relatief lage temperaturen een irreversibele vermindering van het energie-rijke oppervlak plaats heeft, waarbij de actieve plaatsen geleidelijk verdwijnen, en een soort sintering der deeltjes optreedt. Iets dergelijks blijkt het geval te zijn bij het verhitten van zeer dunne laagjes van calciumfluoride of bariumchloride, welke in vacuo gesublimeerd zijn. Volgens onderzoekingen van de Boer en Dippel¹²⁴⁾ zijn deze dunne zoutlaagjes uit lamellen opgebouwd. Uit de verandering der joodadsorptie bij het verhitten leidde ze af, dat reeds bij 150° een duidelijke afneming van het oppervlak optreedt; bij temperaturen in de buurt van 300° is de vermindering zeer geprononceerd.

Bij deze sintering blijven de laagjes volkomen helder en doorzichtig. Bij elke temperatuur wordt betrekkelijk snel een eindwaarde bereikt, bij verder verhitten op dezelfde temperatuur verandert het oppervlak niet merkbaar. Bij lagere temperaturen verdwijnen alleen de meest actieve plaatsen, bij verhooging der temperatuur ook minder actieve. Interessant is, dat, indien de sintering bij aanwezigheid van geadsorbeerd jodium plaats heeft, het laatste bij de rekristallisatie wordt geoccludeerd.

Het samentrekken van fijne deeltjes bij hogere temperatuur, waarbij de atomen in het rooster van plaats verwisselen, schijnt ook bij verschillende andere preparaten voor te komen. Bij zinkoxyde heeft deze uitwisseling volgens G. Tammann en Q. A. Mansuri¹²⁵⁾ eerst plaats bij temperaturen boven 450°. Zeer interessant zijn weer de voorloopige onderzoekingen van Otto Hahn en zijn medewerkers¹²⁶⁾ over de verandering van het emanervermogen van zouten met een geringe oppervlakteontwikkeling bij het verhitten. Zouten, zooals bariumchloride en bariumsulfaat, hebben in het algemeen zulk een gering inwendig oppervlak, dat ingesloten radium-emanatie niet kan ontwijken. Bij het verhitten ondergaan de zouten inwendige veranderingen en bij een bepaalde temperatuur wordt vrij plotseling een sprongsgewijze toeneming van het emanervermogen gevonden. („Auflockerung” volgens G. Tammann en A. Sworynkin.¹²⁷⁾ Deze auflockerung treedt op bij een absolute temperatuur, die ongeveer de helft van de smelttemperatuur bedraagt. Inderdaad vond H. Müller in Otto Hahn's laboratorium bij bariumsulfaat een plotselinge vermeerdering van het emanervermogen bij een temperatuur, die 0.56 maal de smelttemperatuur was.

¹²⁴⁾ J. H. de Boer en C. J. Dippel, Z. physik. Chem. B. 21, 198 (1933).

¹²⁵⁾ G. Tammann en Q. A. Mansuri, Z. anorg. allgem. Chem. 126, 121 (1933); zie ook G. F. Hüttig en K. Torscher, ibid. 207, 273 (1932).

¹²⁶⁾ F. Strassmann, Naturwissenschaften 19, 502 (1931); O. Hahn, Z. Elektrochem. 38, 516 (1932).

¹²⁷⁾ G. Tammann en A. Sworynkin, Z. anorg. allgem. Chem. 176, 46 (1928).

Het smeltpunt (S) van bariumsulfaat ligt bij 1580° C = absoluut. „Auflockerung” bij 770° C. = 1043° absoluut; $\frac{A}{S} = 0.56$.

Wanneer het bariumsulfaat water bevatte, was de sprong in het emanervermogen veel minder geprononceerd (zie Fig. 1). Het laatste nam geleidelijk tot de Auflockerungstemperatuur toe (was daar reeds

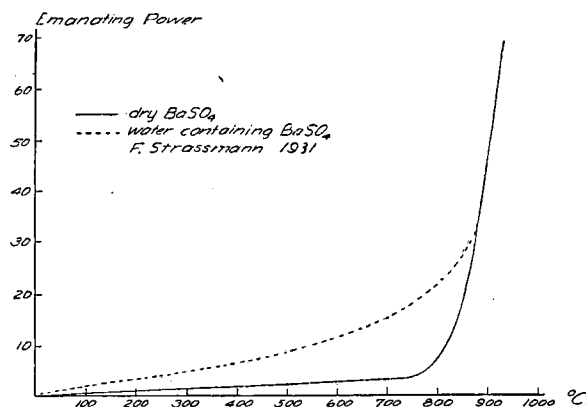


Fig. 1.

20 % grooter dan bij kamertemperatuur), om daarna sprongsgewijze toe te nemen. Dit is natuurlijk eenvoudig zoo te verklaren, dat het geoccludeerde water bij hogere temperaturen begint te ontwijken en daarbij capillairen in het bariumsulfaat vormt waardoor de emanatie ook kan ontwijken. De beschreven proeven hebben nog slechts een voorloopig karakter, ze zijn echter van groot analytisch belang in verband met het verkrijgen van zuivere preparaten. Zoo vonden Allan en Johnston¹²⁸⁾ en Johnston en Adams¹²⁹⁾, dat door bariumsulfaat geoccludeerde verontreinigingen (zooals kaliumsulfaat en natriumchloride) na het verhitten op 900° voor het grootste deel door uittrekken met water kunnen worden verwijderd.

Wij zijn op het oogenblik juist met een studie bezig van de hygroscopiciteit en het specifieke oppervlak van bariumsulfaat-preparaten, welke op verschillende manieren zijn bereid en die verschillende tijden bij temperaturen tusschen 100° en 950° worden verhit. Ook wordt hierbij het ontwijken van geoccludeerd water onderzocht. Over de resultaten zal later uitvoeriger worden bericht.

Samenvatting.

1) Microkristallijne neerslagen ondergaan zeer snel direct na de bereiding verouderingsprocessen. Bij digestie vóór filtratie kunnen de volgende verschijnselen een rol spelen:

a) Er heeft een omkristallisatie plaats, waarbij de kleine deeltjes in oplossing gaan, en de groote ten koste van de kleine groeien. In het algemeen zal deze omkristallisatie zeer onvolledig zijn, omdat het primaire neerslag heterodispers is.

b) Het primaire neerslag is zeer onvolmaakt, en heeft een groot inwendig oppervlak (algemeen voorkomend geval). Bij het verouderen zetten zich roosterionen uit de oplossing op de actieve plaatsen af, waarbij geadsorbeerde vreemde ionen geheel of gedeelte-

¹²⁸⁾ E. T. Allan en J. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 32, 588 (1910).

¹²⁹⁾ J. Johnston en L. H. Adams, Ibid. 33, 829 (1911).

lijk worden verdrongen. Rooster-ionen gaan van andere plaatsen in oplossing, en het resultaat is dat de verouderde kristallen veel volmaakter zijn dan de primair gevormde. Bij deze interne rekristallisatie vormen zich echter ook op verschillende plaatsen dammen in de capillairen, waardoor een deel van het inwendig oppervlak van de buitenwereld geïsoleerd wordt. Bij hoog verhitten wordt dit geïsoleerd oppervlak open gelegd.

c) Het primaire neerslag bestaat uit een metastabiele modificatie, en gaat bij het verouderen in den stabielen vorm over. Daarbij gaat de oorspronkelijke structuur verloren; er heeft een drastische omkristallisatie plaats en een verregaande zuivering van het primaire neerslag.

2. Bij het verhitten ondergaan neerslagen interne structuurveranderingen. Bij amorfe of zeer fijn verdeelde neerslagen gaan deze veranderingen met een vermindering van het oppervlak gepaard, zoodat ook het adsorbeerend vermogen en de hoeveelheid geadsorbeerde stoffen afneemt. Bij mikrokristallijne neerslagen heeft bij hogere temperatuur een „Auflockerung” van het rooster plaats, waarbij de kristallen poreuzer worden. De natuur dezer veranderingen is op het oogenblik nog onvoldoende bekend.

Naschrift: Na het schrijven van dit hoofdstuk (September 1933) zijn de onderzoekingen over het „verouderen” van versch geprecipiteerd loodsulfaat voortgezet. De merkwaardige resultaten hierbij verkregen, zijn in een voorloopige mededeeling gepubliceerd. *) Een afdruk van deze voorloopige publicatie volgt hieronder.

De vrije beweeglijkheid van loodionen in amicronische kristallen van loodsulfaat.

Bij een van onze onderzoekingen over de structurele veranderingen, welke optreden bij het „verouderen” van versch gevormde kristallijne neerslagen, mengden we oplossingen van loodnitraat en kaliumsulfaat, beide bevattende 0.1 mol. per l. Het pas gevormde loodsulfaat was onder het microscoop duidelijk kristallijn; de lengte der deeltjes was van de orde van 1 tot 2 micron, terwijl de breedte varieerde van 0.5 tot 1 micron. Het uitwendig oppervlak der deeltjes kan berekend worden uit deze afmetingen evenals uit de hoeveelheid wolviolet (4BN), welke was geadsorbeerd als het oppervlak met deze kleurstof verzadigd was. Bij het ouder worden veranderde de grootte der deeltjes (onder het microscoop gezien) nauwelijks; in overeenstemming hiermee nam het totale uitwendig oppervlak relatief langzaam af in den loop van een dag. Bij het gebruik maken van de verdeling van ThB — een radioactief isotoop van lood — tusschen de oplossing en het kristallijne precipitaat, bleek, dat het pas gevormde neerslag een zeer groot inwendig oppervlak bezat, hetwelk toegankelijk was voor lood. Inderdaad verdeelde het ThB zich homogeen door het geheele kristallijne precipitaat, wanneer dit laatste, onmiddellijk na zijn vorming, gedurende 3 minuten werd geschud met een radioactieve loodoplossing.

Gedurende het ouder worden nam het inwendig oppervlak van het neerslag snel af, tengevolge van

het rekristallisatieproces, dat in het inwendige der kristallen plaats vond. Men vond, dat bij kamertemperatuur het inwendig oppervlak, — zooals dat berekend was uit de adsorptie van ThB, nadat dit gedurende 1 minuut met het precipitaat was geschud — overeenkwam met 220 mg lood per g loodsulfaat 1 minuut na het neerslaan, en met 5.8 mg na een verouderen gedurende 50 minuten.

Niettegenstaande deze snelle vermindering van het inwendig oppervlak, werd gevonden, dat het ThB zich homogeen door het 50 minuten oude precipitaat verdeelde, wanneer het mengsel gedurende 17 uur met den radioactieven isotoop werd geschud.

De proeven zijn herhaald met radioactieve neerslagen en de effusie van het ThB bestudeerd bij verse en oude neerslagen. Dezelfde verschijnselen werden waargenomen als bij de inactieve precipitaten.

Röntgenopnamen — op ons verzoek gemaakt door Dr. E. J. W. Verwey, vroeger van de universiteit te Groningen — toonden aan, dat een neerslag, dat minder dan 15 minuten oud was, dezelfde lijnen gaf als oud loodsulfaat. Het pas gevormde neerslag echter gaf zeer zwakke lijnen en wij schatten, dat de primaire deeltjes minstens 1000 à 10.000 moleculen bevatten. Deze benadering is zeer ruw en we hebben het plan, dit punt nader te onderzoeken.

Uit het bovenstaande blijkt duidelijk, dat de pas gevormde microscopische kristallen van loodsulfaat een sponsachtige structuur hebben.

Ze bestaan uit primaire kristallijne deeltjes, gescheiden door fijne capillairen met een diameter van de orde van moleculaire afmetingen. ThB-ionen kunnen vrij naar het inwendig oppervlak bewegen, maar de capillairen zijn te fijn voor een diffusie van de kleurstof (wolviolet) naar het inwendig oppervlak. Bij het ouder worden vindt een volmakingsproces in het inwendig der kristallen plaats, bestaande in een groei van de primaire deeltjes en een vermindering van het inwendig oppervlak. Het meest belangrijke resultaat van deze studie is echter, *dat loodionen zich vrij door de primaire deeltjes kunnen bewegen en dat zoodoende dus een homogene verdeling van het ThB door het geheele systeem wordt verkregen.* Bij het ouder worden neemt de vrije beweeglijkheid met den groei van de primaire deeltjes af, maar zelfs in een 50 minuten oud neerslag wordt een homogene verdeling van ThB verkregen door gedurende een lange tijd te schudden.

Een uitgebreider verslag van het experimenteel werk en van de interpretatie zal in de volgende afleveringen van het J. Am. Chem. Soc. verschijnen.

Minneapolis, School of Chemistry, University of Minnesota.

QUANTITATIEVE BEPALING VAN „AKTIVIN” EN HYPOCHLORIET IN DEZELFDE OPLOSSING

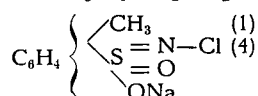
door

J. H. VAN DER MEULEN.

Bij de bereiding van saccharine uit toluol vormen zich naast het ortho-toluolsulfochlorid en -amid als nevenproducten de overeenkomstige para-verbindingen en wel in dusdanige hoeveelheden, dat de fabrikant genoodzaakt was hiervoor eene technische

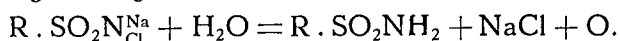
*) Phys. Rev. 45, 341 (1934).

toepassing te zoeken. Dit nu is gelukt en thans worden aanzienlijke hoeveelheden para-toluolsulfochlorid en -amid op „Aktivin") 1), „Chloramin", „Miamin", d.w.z. het natriumzout van het para-toluolsulfochloramid $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Cl})\text{Na}$ of in structuur



verwerkt, welk laatste product als bleek- en desinfectiemiddel zich een plaats in de techniek begint te veroveren. Het werd in het jaar 1905 door Chattaway bereid en in 1916 door Dakin als uitstekend wondantisepticum warm aanbevolen. Het wordt technisch verkregen volgens het D. R. P. No. 390658 door inwerking van chloorkalk op para-toluolsulfamid en omzetting van het calciumzout in de natriumverbinding met behulp van keukenzout.

Het „Aktivin” kan met recht beschouwd worden als een organisch hypochloriet. Tusschen de vingers gewreven maakt zich onmiddellijk de zoo karakteristieke reuk van onderchlorigzuur kenbaar en ook in tal van andere opzichten reageert het als een waar hypochloriet, bijv. ten opzichte van joodkalium, waaruit het zelfs in zwak alkalische oplossing jodium vrijmaakt. In tegenwoordigheid van water en een reductiemiddel werkt het oxydeërend, onder terugvorming van het amid.



Bij gebrek aan een oxydeerbare stof is het „Aktivin” zeer bestendig en kan zelfs uit heet water onveranderd omgekristalliseerd worden. De alkali-hypochlorieten ontleden hierbij voor een groot gedeelte, welke ontleding door bepaalde stoffen, zooals koper-, cobalt en nikkelzouten buitengewoon sterk bevorderd wordt. Het „Aktivin” is tegenover deze verbindingen vrijwel ongevoelig. Ook ten opzichte van andere reagentia, welke met hypochlorieten direct spontaan reageeren, is „Aktivin” veel indifferenter.

De handelswaarde van het „Aktivin" wordt uitgedrukt in procenten actief chloor. De Deutsche Pharmacopee geeft eene jodometrische methode aan, n.l. inwerking eener bekende hoeveelheid op aangezuurde joodkaliumoplossing en titreering van het afgescheiden jodium met thiosulfaat. Deze methode levert uitstekende resultaten.

Zooals reeds werd medegedeeld, wordt „Aktivin” bereid door inwerking van hypochlorieten op para-toluolsulfamid en nu is het van belang, zoo nauwkeurig mogelijk vast te stellen of en verder *hoeveel* hypochloriet in de vloeistof aanwezig is naast het gevormde „Aktivin” ²⁾. De bepaling der beide componenten berust op de volgende overweging: Zooals bekend is, reageert een hypochloriet in alkalische oplossing onmiddellijk en quantitatief onder verlies van zijn zuurstof met waterstofsulfoxid: $\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

In tegenstelling hiermede bleek het „Aktivin” bij

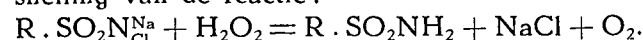
gewone temperatuur, practisch gesproken, *niet* of beter gezegd *uiterst langzaam* met waterstofsperoxyd te reageeren. Bij inwerking van dit laatste op een mengsel van hypochloriet en „Aktivin”, ook indien het waterstofsperoxyd in zeer groote overmaat werd toegevoegd, kon ik vaststellen, dat het „Aktivin” niet werd „medegesleurd”. Bij langdurige inwerking van het peroxyd werd, zooals te verwachten was, ook het „Aktivin” langzamerhand gereduceerd, welke reductie *bij verwarming* in korten tijd geheel ten einde loopt. Ten opzichte van waterstofperoxyd vertoont het „Aktivin” in vergelijking met hypochloriet dus geen principieel maar wel een gradueel verschil.

Voorbereidend onderzoek. A. Er diende in de eerste plaats te worden nagegaan, onder welke omstandigheden waterstofsperoxyd op „Aktivin” zoodanig inwerkt, dat het laatste quantitatief wordt ontleed, terwijl vervolgens de overmaat superoxyd eveneens volledig moest worden verwijderd. Hoewel de ontleding van het H_2O_2 zeer praktisch kan geschieden met OsO_4 (osmiaat), bleek bij nader onderzoek, dat hiervoor ook een andere weg kon worden gevolgd. Uitgangspunt was de navolgende overweging:

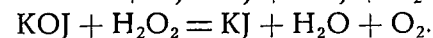
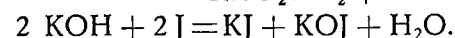
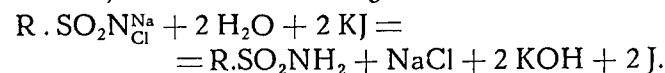
Indien men oplossingen van „Aktivin” en H_2O_2 mengt en na verloop van zekeren tijd onderzoekt, constateert men een steeds voortschrijdend verlies aan oxydeerende stof. Hierbij bleek, dat er evenveel H_2O_2 als „Aktivin” uit de oplossing verdwijnt. De reactie verloopt echter vrij langzaam.

Bij verhoogde temperatuur gaat de ontleding veel sneller, maar ten slotte moet de overmaat H_2O_2 , die men ter algeheele ontleding van het „Aktivin” toevoegt, eveneens worden verwijderd en zulks geschiedt minder vlug, dan men zou verwachten, zelfs bij 80 à 90° C.

Verder is het bekend, dat „Aktivin” ook in alkalische oplossing oxydeerend op KJ inwerkt, waarbij hypojodiet KOJ wordt gevormd. Hypojodiet, evenals NaOBr en NaOCl, wordt door H_2O_2 oogenblikkelijk gereduceerd en het lag dus voor de hand KJ als „katalysator” te gebruiken ter versnelling van de reactie:



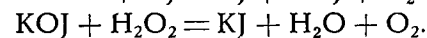
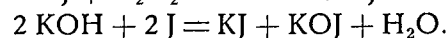
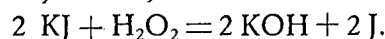
Een jodide werkt als volgt in:



Bovendien werd nog gevonden, dat NaCl de reactie eveneens begunstigt en verdient het aanbeveling steeds voldoende NaCl-oplossing aan het reactiemengsel toe te voegen. Tabel A geeft bovenvermelde feiten op overzichtelijke wijze weer.

Enkele glaskraaltjes of glasscherven in het kolfje bevorderen het verwijderen der zich ontwikkelende zuurstof.

Het gebruik van KJ biedt nu bovendien nog het voordeel, dat in de alkalische oplossing KJ waterstofsuperoxyd katalytisch ontleedt:



¹⁾ Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chemie, 2. Aufl. I, 192.

2) De oplossingen moeten vrij zijn van zouten der aardalkaliën, in het bijzonder kalk, daar anders uit deze met NaOH en H_2O_2 moeilijk oplosbare peroxyden zouden ontstaan, welke naderhand bij het aanzuren eveneens jodium zouden vrijmaken. Ze moeten van te voren met Na_2CO_3 worden verwijderd.

Tabel A.

Proef	„Aktivin“ ca $\frac{1}{10}$ n 14.080 g per l 25 cm ³ = 24 cm ³ $\frac{1}{10}$ n thio	H ₂ O	H ₂ O ₂ n	NaOH n	NaCl opl. verz.	KJ n	Inwerkingstijd bij temperatuur van het waterbad	Na afkoeling		
								KJ n	HCl 5 n	Thio $\frac{1}{10}$ n
A.	25	25	10	5	—	—	ea. 30 min.	5	5	3
A.	25	25	10	5	—	—	" " "	5	5	7.4
B.	25	15	10	5	10	—	ca. 20 min.	5	5	0.1
B.	25	15	10	5	10	—	" " "	5	5	0.15
C.	25	20	10	5	—	5	ca. 6 min.	—	5	0.03
C.	25	20	10	5	—	5	" " "	—	5	0.03
D.	25	10	10	5	10	5	ca. 5 min.	—	5	spoor
D.	25	10	10	5	10	5	" " "	—	5	spoor

Tabel B.

Hypochlorietopl. bereid uit 88 g NaOH in 1500 cm³ water, waarin 71 g chloorgas werden geleid en vervolgens aangevuld tot 2000 cm³.
De oplossing is dan ca. normaal aan hypochloriet en $\frac{1}{10}$ normaal aan NaOH.

NaOCl ca. n	NaOH n	H ₂ O ₂ n	Verzadigde NaCl opl.	OsO ₄ $\frac{1}{2}$ g/0	KJ n	Bijzonderheden	KJ n	HCl 5 n	Thio $\frac{1}{10}$ n
20	5	25	10	1	—	5 min.	5	5	1.60
20	5	25	10	1	—	5 min. (20° C.)	5	5	1.60
20	5	25	10	1	—	85° C.	5	5	1.55
20	5	25	10	1	—	85° C.	5	5	1.55
20	5	25	10	—	5	85° C.	—	5	1.60
20	5	25	10	—	5	85° C.	—	5	1.60

Tabel C.

Inwerking van waterstofperoxyd op „Aktivin“ en op een mengsel van „Aktivin“ en hypochloriet.
C₆H₄CH₃SO₂NNaCl, 3 aq. M.G. 281.6.

Proef	„Aktivin“ ca. $\frac{1}{10}$ n cm ³	NaOCl ca. $\frac{1}{10}$ n cm ³	H ₂ O cm ³	H ₂ O ₂ ca. n cm ³	OsO ₄ 0.5 g per l cm ³	KJ n cm ³	HCl 5 n cm ³	Tijd der inwerking	Na ₂ S ₂ O ₃ $\frac{1}{10}$ n cm ³	Proef
1	25	—	25	—	—	5	5	direct getitreerd	21.8	1
2	25	—	25	—	—	5	5	" "	21.8	2
3	25	—	25	10	1	5	5	" "	21.8	3
4	25	—	25	10	1	5	5	" "	21.8	4
5	25	—	25	10	1	5	5	na 15 min.	21.2	5
6	25	—	25	10	1	5	5	na 30 min.	20.6	6
7	25	—	25	10	1	5	5	na 45 min.	19.8	7
8	25	—	25	10	1	5	5	na 60 min.	19.4	8
9	—	25	25	—	1	5	5	direct getitreerd	28.1	9
10	—	25	25	—	1	5	5	" "	28.1	10
11	—	25	25	10	1	5	5	" "	0.25	11
12	—	25	25	10	1	5	5	" "	0.25	12
13	25	25	—	10	1	5	5	" "	22.05	13
14	25	25	—	10	1	5	5	" "	22.05	14

Er zij op gewezen, dat een vorming van jodaat niet plaats vindt. Het KJ fungeert dus op tweevoudige wijze als katalysator.

B. Ontleding van hypochloriet met H₂O₂ en verwijdering van dit laatste met OsO₄ of KJ in alkalische oplossing bij gewone of bij waterbadtemperatuur.

De voor het onderzoek gebruikte NaOCl-oplossing, die ca. 9 maanden oud was, werd destijds bereid door 71 gram chloorgas te leiden in 88 gram NaOH in 1500 cm³ water en aanvullen tot 2000 cm³. Ze is dan ca. normaal aan NaOCl en $\frac{1}{10}$ normaal aan NaOH. (Zie tabel B).

Uitvoering der reductie van hypochloriet. 20 cm³ ca. n hypochloriet werden achtereenvolgens bedield met 5 cm³ n NaOH, 25 cm³ n H₂O₂, 10 cm³ verzadigde NaCl opl. en 1 cm³ osmiumkatalysator of met 5 cm³ n KJ. Daarna werden eenige glaskraaltjes in het kolfje gebracht

en of bij gewone temp. of bij waterbadtemperatuur de zich ontwikkelde zuurstof uitgedreven. Zoodra zich geen kleine gasbelletjes meer aan de kralen ontwikkelen, is de reactie beëindigd.

Bij het gebruik van KJ als katalysator moet bij de temperatuur van het waterbad (85 à 90° C) worden gewerkt. Na afkoeling wordt het resterende oxydatiemiddel (chloriet + bromaat) jodometrisch bepaald.

De overeenstemming der 3 methoden is bijna volmaakt te noemen (tabel B).

De resultaten van tabel A en B leeren ons het volgende:

1. Met een overmaat H₂O₂ wordt in tegenwoordigheid van NaOH, NaCl en KJ bij 80 à 90° C. „Aktivin“ snel en quantitatief ontleed (gereduceerd) en daarbij vormen zich geen andere producten, die het analyse-resultaat ongunstig beïnvloeden. Het keukenzout is hierbij zeer nuttig en bevordert sterk het quantitatieve verloop der reacties, terwijl ook

de overmaat superoxyd door het KJ ten slotte snel wordt ontleed.

2. Met een overmaat H_2O_2 in tegenwoordigheid van NaOH en NaCl wordt hypochloriet, zelfs bij gewone temperatuur, oogenblikkelijk ontleed. Ter verwijdering van het in overmaat toegevoegde H_2O_2 kan osmiumzuur of KJ worden gebruikt. Bij gebruik van KJ moet worden verwarmd. Aanwezig chloriet en bromaat blijven onaangetast en kunnen samen als ook afzonderlijk worden bepaald.

Tenslotte zij verwezen naar tabel C., waar „Aktivin”, hypochloriet en mengsels van beide zijn onderzocht. Bij deze proeven werd voor de ontleding van de overmaat toegevoegd waterstofsulfoxyd alleen van den osmiumkatalysator gebruik gemaakt. Het NaCl werd bij deze proeven weggelaten.

Ter toelichting van tabel C. zij het volgende opgemerkt:

Proeven 1/2. Deze geven het gehalte aan „Aktivin” in 25 cm^3 .

Proeven 3/4. Een toevoeging van waterstofsulfoxyd in overmaat (4 maal de theoretisch noodige hoeveelheid) geeft geen merkbare inwerking, indien direct na menging het superoxyd weer katalytisch wordt ontleed met behulp van OsO_4 -oplossing.

Proeven 5/8 bewijzen, dat waterstofsulfoxyd bij voortgezette inwerking langzaam, maar duidelijk merkbaar op het „Aktivin” inwerkt.

Proeven 9/10 geven het totaal oxydeerend vermogen der hypochlorietoplossing.

Proeven 11/12 geven het oxydeerend vermogen der hypochloriet-oplossing aan na verwijdering van het hypochloriet zelf (chloriet en bromaat).

Proeven 13/14 kloppen volkomen met de som van Proef 1 en 11, geven n.l. het gehalte aan „Aktivin” + chloriet + bromaat. Verder blijkt bovendien, dat bij de ontleding van hypochloriet door waterstofsulfoxyd in tegenwoordigheid van „Aktivin” dit laatste niet in de reactie betrokken wordt.

Ter bepaling van het „Aktivin” naast het hypochloriet in dezelfde oplossing gaat men doelmatig als volgt te werk:

Voorschrift: A. 25 cm^3 der oplossing, welke niet sterker mag zijn aan „oxydeerend werkende stof” dan met 50 cm^3 $1/10$ n overeenstemt, worden bedield met 10 cm^3 n kaliumjodide en 5 cm^3 5 n zoutzuur. Na 2 minuten staan in een stopkolfje wordt de inhoud met 50 cm^3 water verdund en het afgescheiden jodium met $1/10$ n thiosulfaat getitreerd. (Bepaling A = „Aktivin” + hypochloriet + chloriet + bromaat).

B. Een tweede hoeveelheid van 25 cm^3 oplossing wordt afgemeten, met 5 cm^3 n loog alkalisch gemaakt en er wordt 10 cm^3 n waterstofsulfoxyd toegevoegd. Men zwenkt enkele malen goed om en voegt dan ter ontleding van de overmaat superoxyd 1 cm^3 osmiumzuur-oplossing toe, mengt zorgvuldig onder herhaald omzwenken, mengt na ca. 3 minuten met 10 cm^3 n kaliumjodide en 5 cm^3 5 n zoutzuur en titreert het afgescheiden jodium. (Bepaling B = „Aktivin” + chloriet + bromaat).

C. Ter bepaling van het chloriet- en bromaat-gehalte worden aan 25 cm^3 der oplossing toege-

voegd 5 cm^3 n loog, 10 cm^3 n waterstofsulfoxyd, 5 cm^3 n KJ, 10 cm^3 verzadigde NaCl-oplossing en wordt gedurende vijf minuten op het waterbad verwarmd op ca. $85-90^\circ\text{C}$. Hierdoor wordt het hypochloriet zoowel als het „Aktivin” quantitatief ontleed. Daarna wordt afgekoeld, aangezuurd met 5 cm^3 5 n HCl en na 2 minuten het afgescheiden jodium getitreerd. (Bepaling C = chloriet + bromaat). Hieruit volgt dus: A—B = hypochloriet; A—C = hypochloriet + „Aktivin”; (A—C) — (A—B) = „Aktivin”.

Jodo-arsenietmethode. Behalve de jodothiosulfaatmethode, welke in zure oplossing wordt uitgevoerd, kan natuurlijk ook zeer goed de jodo-arsenietmethode in tegenwoordigheid van bicarbonaat worden toegepast volgens het volgende

Voorschrift: a) 25 cm^3 der „Aktivin”-oplossing worden bedield met 10 cm^3 n kaliumbicarbonaat en daarop wordt 50 cm^3 $1/10$ n arsenigzuur toegevoegd, waarna met $1/10$ n jodiumoplossing en stijfsel als indicator op blauwkleuring wordt getitreerd. („Aktivin” + hypochloriet).

b) 25 cm^3 der „Aktivin”-oplossing worden ontleed met 5 cm^3 n waterstofsulfoxyd in zwak alkalisch milieu en men ontleedt de overmaat superoxyd met 1 cm^3 osmiumzuurkatalysator. Hierna worden weer 10 cm^3 kaliumbicarbonaat en 50 cm^3 arsenigzuur toegevoegd, waarna men met $1/10$ n jodiumoplossing de overmaat arseniet terugtitreert („Aktivin”). Uit deze twee titraties kunnen de beide componenten berekend worden.

Zusammenfassung.

Beschrieben werden:

1.) Bestimmung von „Aktivin” und Hypochlorit in derselben Lösung mit Kaliumjodid und Salzsäure durch Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfatlösung.

2.) Zersetzung des Hypochlorits mit Wasserstoffsulfoxyd, dessen Ueberschuss mit Osmiatlösung entfernt wird, und Bestimmung des zurückgebliebenen „Aktivins” nach 1.

Arnhem, 4 Mei 1934.

BOEKAANKONDIGINGEN.

675.024(022)

G. Grasser, Führer durch die Gerbereipraxis. Leipzig, Vogt, 1934. 375 pp., $18 \times 24\text{ cm}$, RM. 18.—, geb. RM. 21.—.

In zijn voorwoord zegt de schr., dat dit boek zijn ontstaan dankt aan de behoefte van den praktikus, die zich voor looierij-chemie interesseert en naast de praktijk zijn theoretische kennis wensch uit te breiden. Het boek is verdeeld in een theoretisch en praktisch gedeelte. Het wil rec. voorkomen, dat het eerste deel voor den praktikus, zooals hij dezen kent, te moeilijk is, daar het een te groote kennis van de scheikunde in al haar geledingen eischt. Het tweede deel is vlot geschreven en bevat duidelijke beschrijvingen der verschillende bewerkingen. Het verwondert rec., dat bij het hoofdstuk conserveren van huiden de onderzoeken van Bergmann over de zoutvlekken niet genoemd worden.

Druk en uitvoering van het boek zijn zeer goed.

J. L. van Gijn.

* * *

008:502(022)

K. Knopp, *Der Einfluss der Naturwissenschaft auf das moderne Bildungsideal*. Stuttgart, W. Kohlhammer, 29 pp., 23×15 cm, RM. 1.35.

Een voordracht, gehouden door een mathematicus, gedurende het wintersemester 1932/33 aan de universiteit te Tübingen.

De meeste chemici zullen wel voldoende overtuigd zijn van de groote vormende waarde der natuurwetenschappelijke denkwijzen, zoodat ref. dit boekje slechts kan aanbevelen om de heldere wijze, waarop de verschillen tusschen de denkmethoden der natuurwetenschappen eenerzijds, en het subjectivisme, dat bij de z.g. „cultureele” wetenschappen een groote rol speelt, anderzijds, worden uiteengezet.

Aan het slot bevindt zich een korte lijst met literatuur-opgaven.

N. B. van Went.

* * *

The Lancashire Coalfield. Miscellaneous seams of the lower coal measures. Physical and Chemical Survey of the National Coal Resources no. 32, Londen, H. M. Stationery Office, 1934, 80 pp., 15×24 cm., 2/-.

Het boekje is een verzameling van de gebruikelijke analyse-gegevens van de diepere lagen van het district. Het is alleen van belang voor hen, die direct bij deze kool betrokken zijn.

H. Koopmans.

* * *

A. F. Joffé, *Conductibilité électrique des isolants solides et des semi-conducteurs*. Actualités scientifiques et industriels no. 87. Paris, Hermann et Cie, 1934, 41 pp., 16×25 cm, frs. 10.—.

In dit boekje treft men een verre van volledig overzicht aan omtrent de vaste geleiders en isolatoren. De onderzoekingen van den schrijver en zijn medewerkers treden wel wat sterk op de voorgrond in verband met de algemene titel en opzet van deze publicatie. Bij de bespreking der isolatoren wordt dit gebrek, doordat de voornaamste onderzoekingen op dit gebied juist van Joffé en zijn leerlingen afkomstig zijn, niet zo ernstig gevoeld als bij de electrolytische geleiders. Ziet men in dit werkje echter slechts een overzicht van het voornaamste werk van Joffé op dit gebied, dan is dit „Rapport” met discussie, uitgebracht op de „Reunion internationale de Chimie-Physique 1933”, zeker belangwekkend te noemen.

J. A. A. Ketelaar.

* * *

62(047)

V. D. I.-Jahrbuch, *Die Chronik der Technik*. V. D. I.-Verlag, Berlin, 1934, 189 pp., 15×21 cm, RM. 3.50.

In dit boekje geven 57 medewerkers in een groot aantal leesbaar en kritisch geschreven hoofdstukken een overzicht van den vooruitgang der techniek sinds ca. 1931. Tot laatstgenoemd jaar verscheen het overzicht in het Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. Inkrimping van het tijdschrift noopte de redactie het overzicht separaat uit te geven.

Niettegenstaande de chemische industrie zeer summier behandeld is, kan het boekje warm aanbevolen worden, omdat het een uitstekend overzicht geeft van de vorderingen in die takken van wetenschap en techniek, waarvan de bedrijfschemicus gaarne op de hoogte wenscht te blijven.

De behandelde literatuur, waarnaar in de marges der bladzijden verwezen wordt, is hoofdzakelijk Duitsch. Er wordt evenwel voldoende naar Amerikaansche en Engelsche tijdschriften en naar buitenlandsche octrooischriften

verwezen, zoodat de overzichten niet eenzijdig georiënteerd zijn.

Joh. Mayer.

* * *

665.23(022)

Emil J. Fischer, *Wachse, wachsähnliche Stoffe und technische Wachsgemenge*; Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff, 1934, 192 pp., 22×16 cm, RM. 13.—, geb. RM. 14.—.

In den geest van de Technische Fortschrittberichte behandelt dit deel alle sedert 1920 dateerende wetenschappelijke en technische vorderingen van de was-industrie en -technologie in beknopte vorm. Na een inleiding en eenige algemeene hoofdstukken worden de technisch belangrijke natuurwassen, alsmede de synthetische wassen en de op was gelijkende stoffen elk afzonderlijk behandeld, hun voorkomen, bereiding, eigenschappen, samenstelling enz.

Ten slotte vermeldt de schrijver in een uitgebreid hoofdstuk verschillende toepassingen en de samenstelling van diverse waspreparaten, terwijl hij in een drietal omvangrijke overzichten, meer dan 600 octrooien, op dit gebied der wetenschap betrekking hebbende, mededeelt. Het geheel, keurig uitgevoerd en verrijkt door uitvoerige literatuuraanhalingen, geeft een goed overzicht der industrie en is zeker aan te bevelen voor ieder, die hierin belang stelt.

R. van Strik.

* * *

632.7(022)

Termites and Termite Control, C. A. Kofoid, Editor-in-Chief. Berkeley, University of California Press, 1934, 734 pp., 16×23 cm, geb. \$ 5.00.

Dit boekwerk is ontstaan uit de onderzoekingen, verricht door een commissie, welke de aantasting van hout door termieten heeft bestudeerd. De biologie der termieten, welke voorkomen in de Vereenigde Staten, Mexico, de Panamakanaal-zône, West-Indië, de Hawaï-eilanden en de Phillippijnen, wordt zeer uitvoerig besproken.

Vervolgens wordt aangegeven, op welke wijze men het best de termietenplaag kan voorkomen door een doelmatige bouwwijze, het gebruik van chemische stoffen en de toepassing van tegen termieten bestand hout.

Het gedeelte, hetwelk de biologie der termieten behandelt, omvat 32 hoofdstukken, de chemische bestrijding 8, en het gedeelte, dat het voorkómen en herstellen der termietenschade inneemt, 11 hoofdstukken.

Een aardige toepassing der hedendaagsche techniek bij het opsporen van termieten in hout bestaat uit het volgende. De bewegingen, die de insecten in het hout maken, worden door een pick-up, welke o.a. ook toepassing vindt bij de elektrische weergave van gramophoonplaten, omgezet in elektrische trillingen. Deze trillingen worden via een laagfrequent-versterker hoorbaar gemaakt in een luidspreker.

Een uitvoerige literatuurlijst besluit dit welverzorgde boek, dat warm aanbevolen kan worden aan biologen, architecten, chemici en wel in het bijzonder aan hen, die in den houthandel geïnteresseerd zijn.

J. van den Berge.

* * *

621.187.12:663.632.4(022)

The Control of Water Softening and Boiler Water Conditioning, London, Imperial Chemical Industries Ltd.; Rotterdam, J. C. van Langendonck. 39 pp., 14×22 cm.

Hierin worden eenvoudige, technische analyses behandeld, om de hardheid van water te bepalen, en de berekening van hoeveelheden kalk en soda, die voor ontharden noodig zijn.

Verder volgt een bespreking van de gevaren, die kunnen ontstaan door te hooge concentratie van opge-

loste stoffen in ketelwater, speciaal van NaOH, ook door sulfaatfzetting in ketels, en van de wijzen, waarop men aan deze gevaren kan ontkomen. Een duidelijk beeld hiervan geven een paar grafische voorstellingen, ontleend aan recente literatuur.

Aangegeven wordt, hoe door periodieke analyse van voedings- en spuiwater de juiste gang van zaken te controleren is.

Bij de analyses wordt zooveel mogelijk gebruik gemaakt van titratie, vnl. met palmitaat (Blacher). De bedoeling is, dat een leek, met elementaire scheikunde-kennis, de bepalingen zal kunnen uitvoeren.

Het boekje is zeer overzichtelijk en duidelijk geschreven en typografisch uitstekend verzorgd. J. H. Andreae.

* * *

621.187.1(022)

The Cause and Prevention of Calcium Sulphate Scale in Steam Boilers, by F. G. Straub, Bulletin no. 261, Engineering Experiment Station, Urbana, University of Illinois, 1933, 78 pp., 20 fig., 15 × 23 cm, \$ 0.85.

In deze brochure wordt allereerst verslag uitgebracht over proeven, genomen ter bepaling van de oplosbaarheid van calciumsulfaat in water bij temperatuur tusschen ca. 180° en 315° C. De oplosbaarheid neemt bij hogere temperatuur af, wat bekend was, maar er wordt, in een ijzeren drukketel, een zekere hoeveelheid basisch ijzersulfaat gevormd, merkbaar aan een grootere concentratie in de vloeistof van het Ca⁺⁺ dan van het SO₄⁻⁻. De invloed van de aanwezigheid van andere electrolyten op de oplosbaarheid werd nagegaan, terwijl ook werd gevonden, dat de oplosbaarheid van calciumcarbonaat bij hogere temperatuur afneemt; vroegere waarnemers vonden een geringe stijging. Verder werd onderzocht de ontleding van natriumcarbonaat in ketelwater bij hoge temperatuur; het gevormde vrije NaOH belemmert in kleine concentratie wel is waar corrosie, maar bevordert bros worden, een interkristallijn scheuren van de ketelplaat. Ten slotte werd nagegaan, in een laboratoriumsproefketel, de snelheid van afzetting van gips bij verschillende drukkingen en de hoeveelheid soda, noodig om bij bepaalde drukkingen die afzetting te voorkomen.

Het geheel is een interessante bijdrage tot de oplossing van het technisch zoo belangrijke ketelsteen-vraagstuk.

A. Slingervoet Ramondt.

* * *

530(022)

E. N. Da C. Andrade, Het mechanisme der natuur. Een eenvoudige uiteenzetting van de moderne opvattingen betreffende de structuur van de stof en het wezen van de stralingsverschijnselen. Uit het Engelsch vertaald door Dr. F. W. Nijhoff. W. J. Thieme & Cie, Zutphen, 1934, 192 pp., 22 × 15 cm, f 2.25, geb. f 2.90.

Een uitstekend boekje om den belangstellenden leek in handen te geven. Ter sprake komen: warmte en energie, geluid en trillingen, licht en stralingsverschijnselen, electriciteit en magnetisme, de theorie der quanta en het atoom, alles op eenvoudige en onderhoudende, soms humoristische wijze. Het eerste hoofdstuk over „Wat verstaan we onder natuurkunde?” is bijzonder goed. Het zou te wenschen zijn, dat alle ontwikkelden, zonder eenige natuurwetenschappelijke opleiding dit hoofdstuk eens lezen.

Jammer is het, dat de vertaler niet eenige aanvullingen gegeven heeft. Een boek over deze onderwerpen is snel verouderd. B.v. daar waar beweerd wordt, dat niet-aan-materie-gebonden positieve electriciteit nooit gevonden is, zou een aantekening over positronen op haar plaats zijn.

H. J. Blikslager.

PERSONALIA, ENZ.

Aan Dr. J. D. Filippo, den directeur van den Keuringsdienst voor Waren te 's-Gravenhage, is door den Gemeenteraad eervol ontslag verleend. De burgemeester heeft zijn arbeid in een zeer waardeerende rede herdacht.

* * *

Het bestuur der Nieuwe Middelbare Handelsschool (H.B.S.A) te Rotterdam heeft tot tijdelijk leeraar in de scheikunde benoemd Ir. J. J. de Haas aldaar.

* * *

Hinder door rook. De Minister van sociale zaken heeft aan de colleges van Gedeputeerde Staten en aan de gemeentebesturen bericht, dat met ingang van 1 Augustus in de behoefte aan deskundige voorlichting inzake voorkoming van hinder door rook van schoorsteenen van industriële inrichtingen — van belang bij het ontwerpen van aan Hinderwetvergunningen te verbindende voorwaarden, waarbij zich meermalen moeilijkheden van technischen aard voordoen, zoodat voorlichting van personen, die speciaal op dit gebied deskundig zijn, niet altijd kan worden gemist — kan worden voorzien door het Rijksinstituut voor brandstoffenoeconomie te 's-Gravenhage. Dit instituut is bereid, voor zoover het betreft een eenvoudig advies, dat na bezoek ter plaatse kan worden uitgebracht, gratis van advies te dienen, is een meer uitgebreid onderzoek vereischt, dan is daarvoor echter een vergoeding verschuldigd.

In verband met het bovenstaande wordt de tot nu toe geldende regeling — vooziening in bedoelde behoefte door de Vereniging ter bevordering van rookvrij stoken te Amsterdam, later overgegaan in de Vereniging van gebruikers van stoomketels en krachtwerktuigen te Amsterdam — ingetrokken.

* * *

Vitaminen en hormonen. Directeuren van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte berichten, dat in het aanstaand winterseizoen een cursus zal gegeven worden over *vitaminen en hormonen*, die niet slechts voor medici, maar in het algemeen voor alle ontwikkelden belangwekkend zal kunnen zijn. Deze cursus zal een minder populair karakter hebben. De voordrachten zullen door verschillende sprekers Woensdags-avonds gehouden worden in de lokalen van het Genootschap, Beurssteeg 4, Rotterdam, te 20 uur aanvangen en een uur duren. Na afloop zal gelegenheid bestaan, den spreker vragen te stellen.

1. 10 October (1934): Prof. Dr. L. K. Wolff, A-vitamine.
2. 17 October: Prof. Dr. B. C. P. Jansen, B-vitaminen.
3. 24 October: Prof. Dr. B. C. P. Jansen, C-vitamine, ascorbinezuur.
4. 31 October: Dr. E. H. Reerink, D-vitamine.
5. 7 November: Prof. Dr. G. Grijns, E-vitamine.
6. 14 November: Dr. L. W. van Esveld, Vitaminen, levens-geneesmiddelen, en publiek.
7. 21 November: Prof. Dr. E. Laqueur, Insuline, bereiding, eigenschappen.
8. 28 November: Dr. M. Elzas, Klinische ervaringen met insuline.
9. 12 December: Prof. Dr. E. Laqueur, Follikel-hormoon (menformon), gonadotroop hormoon (prolan, pregnyl): bereiding eigenschappen.
10. 19 December: Dr. B. S. ten Berge, Klinische toepassing van follikel-hormoon (menformon), gonadotroop hormoon (prolan, pregnyl), pituitrine.
11. 9 Januari (1935): Dr. J. F. Reith, Schildklier-hormonen, thyroxine. Krop, jodium in water en levensmiddelen.
12. 16 Januari: Prof. Dr. F. A. F. C. Went, Groeistoffen.
13. 23 Januari: Dr. A. J. Haagen Smit, Over de chemische structuur van eenige vitaminen en groeistoffen.

* * *

Van eenige hoofdstukken uit het onlangs verschenen Centraal Verslag der Arbeidsinspectie zijn overgedrukt vervaardigd. Zij zijn o.a. getiteld: a. Ongevallen door electriciteit (f 0.50). c. Doodelijk ongeval met een elektrische lift (f 0.25). d. Naleving der Veiligheidswet en Ongevallenwet (f 0.50). f. Geneeskundige onderzoekingen en mededeelingen omtrent beroepsziekten (f 0.50).

Voor belangstellenden zijn zij tegen betaling van den achter elken titel vermeldten prijs verkrijgbaar gesteld bij den Dienst van de Nederlandsche Staatscourant, Rijksuitgeverij, 's-Gravenhage, onder gelijktijdige overschrijving of storting van het verschuldigde bedrag op Postrekening 39500.

De aandacht van eventueel belangstellenden onder onze lezers zij nogmaals gevestigd op twee publicaties, die eveneens bij de reeds eerder genoemde Rijksuitgeverij verkrijgbaar zijn. De eene bevat de studie eener Commissie, die tot taak had rapport uit te brengen over het vraagstuk der liftbeveiliging en is getiteld:

Leidraad voor veiligheidsmaatregelen voor liften (prijs f 1.75), de andere, van de hand van den electrotechnisch-adviseur bij de Arbeidsinspectie, Ir. A. H. O. W. de Bats, draagt tot titel: Handleiding inzake bescherming tegen de gevaren van Röntgenstralen (toepassing Röntgenstralenbesluit 1933). Laatstgenoemd werkje is verkrijgbaar voor f 0.75.

Bij de N.V. Drukkerij en Uitgeverij v/h C. de Boer Jr., den Helder, is verschenen: Leerboek van eenige toepassingen der chemie, door Ir. A. Slingervoet Ramondt, leeraar aan het Kon. Instituut voor de Marine te Willemsoord.

Bij H. E. Stenfert Kroese's Uitgevers-Maatschappij N.V. te Leiden en Amsterdam is verschenen: Organische scheikunde, door Dr. J. van Alphen, lector aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

Wij ontvingen: Verslag over de periode, loopende van 1 Jan. 1933 tot en met 30 April 1934 van de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven; Dispersieprijs-courant van de N.V. Dispert, den Haag.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN (aanvragen te richten tot de redactie).

- Weg en Rail, Algemeen verkeerstijdschrift, Jaarg. 1 No. 15, 16 pp., abonn. f 2.50 p. j.
- A. W. Hotherhall, S. G. Clarke and D. J. Macnaughtan, The electrodeposition of tin from sodiumstannate solutions with the use of insoluble anodes. London, Techn. Publ. Int. tin research and developm. council 1934, Ser. A. No. 1, pp. 24.
- J. M. Venable, The sub-atoms, An interpretation of spectra in conformity with the principles of mechanics, The Williams & Wilkins Co., Baltimore, U. S. A., 148 pp., \$ 2.00.
- N. Nielsen, Investigations on the assimilation of growth substances by yeast from wort, Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg 1934, 16 pp., 80 Ore.
- K. E. Rasmussen, Investigation of clupein, I, Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg, 1934, 19 pp., 1 Kr.
- D. Glick, Studies on enzymatic histochemistry, VIII, Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg 1934, 5 pp., 30 Ore.
- T. Philipson, Studies on enzymatic histochemistry, VII, Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg, 1934, 8 pp., 40 Ore.
- M. Sørensen, The carbohydrate content of the proteins in the white of hens' eggs, Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg, 1934, 19 pp., 1 Kr.
- F. Heide, Kleine Meteoritenkunde, J. Springer, Berlin, 1934, 116 pp., geb. RM. 4.80.
- E. C. J. Mohr, De bodem der tropen in het algemeen, en die van Ned.-Indië in het bijzonder, deel II, 1e stuk. Uitg. Kon. Ver. Koloniaal Inst., meded. No. 31, afd. Handelsmuseum No. 12, de Bussy, Amsterdam, 1934, 141 pp., 63 fig., f 2.50.
- B. Hvistendahl, Das Zymophosphat und die alkoholische Gärung, Aktiebolaget Seelig, Stockholm, 1934, 43 pp.
- Naleving der veiligheidswet en-ongevallen, Alg. Landsdrukkerij, den Haag, 1934, 113 pp., f 0.50.
- Het electrisch bedwelmen van varkens, Alg. Landsdrukkerij, den Haag, 1934, 8 pp., f 0.25.
- Ongevallen door electriciteit, Alg. Landsdrukkerij, den Haag, 1934, 24 pp., f 0.50.
- Ongevallen in den landbouw, Alg. Landsdrukkerij, den Haag, 1934, 8 pp., f 0.10.
- Geneeskundige onderzoekingen en mededeelingen omtrent beroepsziekten, Alg. Landsdrukkerij, den Haag, 1934, 40 pp., f 0.50.
- J. van Alphen, Organische scheikunde, H. E. Stenfert Kroese's Uitg.-Mij., Leiden—Amsterdam, 1934, 398 pp.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Porto voor antwoord of doorzending. Hun, die met de Redactie correspondeeren, wordt verzocht een postzegel voor het antwoord of de doorzending van de vraag in te sluiten.

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

Nieuwe boeken. Hoewel de Redactie geregeld uit tijdschriften en bibliographieën de titels van nieuwe boeken verzamelt en ter recensie aanvraagt (indien de uitgevers hen niet uit eigen beweging inzenden), kan toch menig belangrijk boek aan haar aandacht ontsnappen. Medewerking van belangstellenden, door opgaaf van titels van nieuwe boeken, onder vermelding van de uitgevers, zal zeer op prijs worden gesteld.

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

Porti. Indien men verschuldigde porti voor ontvangen recensie-exemplaren wil gireeren (inzending als postzegels bij de recensie is eenvoudiger), gebruike men daarvoor de postrekening 3569 van Dr. W. P. Jorissen te Leiden, niet die van de Ned. Chem. Ver.

VRAAG EN AANBOD.

(correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door).

Ter overneming gevraagd:

- Chem. Zentralblatt, 1900, II, Heft 19; 1907, II, Reg.; 1915, II, Heft 23.
- Codex alimentarius „Water“.
- Gebruikte Ecco-trommelcentrifuge, 220 V.
- Laboratoriummolen voor suikerbieten enz., handkracht.
- Sharpless-laboratoriumsupercentrifuge.
- O. Lange, Chem.-techn. Vorschriften (laatste druk).
- Holleman, Leerb. der org. Chem.
- Meyer & Jacobson, Lehrbuch der org. Chem.
- Oliepomp, bereikbaar vacuum minstens 0.1 mm Hg.

Ter overneming aangeboden:

- Chem. Weekblad 1907 t/m 1917, geb. in orig. bd.
- Rec. trav. chim. 1920 t/m 1924 in afl.
- Harloff-Schmidt, Handleiding tropische witsuikerfabriek.
- Meunier, Chim. des coll. et applic., 1924.
- Sauvage, Production et condens. de la vapeur, 1923.
- Ullmann, Encycl. techn. Chemie, 12 deelen, 1914—1923.
- Abderhalden, Fortschr. der naturw. Forsch., 10 deelen, 1910—1914; Handb. der biochem. Arbeitsmeth., 10 deelen, 1910—1915; Biochem. Handlex., 8 deelen en 4 Erg.bände, 1911—1924; Handw.buch der Naturw., 10 deelen, 1912.
- Gmelin, Handb. anorg. Chem., Zn, Cd, Edalgase, H, F, Cl, B, Bi, Li.
- Abegg, Handb. anorg. Chem., 2e deel I en II, 3e deel I, II en III, 4e deel I en II.
- Beilstein, Org. Chem., I, II, III en IV, 1918—1922.
- Oppenheimer, Handbuch Biochem. 2e deel I en II, 3e deel I en II, 4e deel I en II, en Ergänz. b. 1910—1915.
- Gehes Codex 1929 met Nachträge 1930 en 1931.
- R. Escales, Industrielle Chemie, 1912.
- S. Fränkel, Arzneimittel-Synthese, 1912.
- E. Dietrich, Neues pharm. Manual, 1909.
- Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 1907.
- J. Meyer, Der Gaskampf u. die chem. Kampfstoffe.
- J. Am. Chem. Soc. 1931 en 1932.
- Projectieapparaat (epidiascoop).
- Astron. kijker, lin. vergr. 40 en 80×, op statief.
- A. Schoenflies, Theorie der Kristallstruktur, 1923.
- Hurwitz-Courant, Funktionentheorie, 1922.
- M. Planck, Thermodynamik, 1921.
- M. Planck, Einf. in die allgem. Mechanik, 1921.
- A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, Ergänzungsband, 1929.
- J. Rice, Relativity, 1923.
- M. von Laue, Die Relativitätstheorie I, 1921.
- Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8e (nieuwste) druk, compleet.
- O. Lange, Die Schwefelfarbstoffe.
- Nieuwe chem. balans, draagr. 100 g.

Het aangeboden en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wensch men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaft noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.