

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, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. R. T. A. Mees, Dr. Jan Smit
en Dr. J. W. Terwen.

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, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Ir. B. van Steenberghe, De toepassing van de dielectriciteitsconstante in de chemische industrie. — Dr. F. Th. van Voorst, Een snelle caseïnebeepaling in karnemelkspap. — Boekaankondigingen.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van 15 Juni j.l. onder 117 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 25: Backer (Ir. H. H. Ph.), Eindhoven, Wattstraat 9.
" : Banting (Ir. J. D.), Amsterdam-C., Rozengracht 81.
" 28: Bon (Drs. W. F.), Amsterdam-C., Amstel 100, Ned. Lab. v. Scheik. Onderz. en Advies.
" 39: Geerling (Dr. M. C.), Oss (N.-Br.), scheik. N.V. Organon.
" 76: Tellegen (Dr. Ir. F. Ph. A.), Delft, Westplantsoen 46.
" 78: Veen (Ir. A. van), Schiedam, Stadhouderslaan 32.
" 79: Vis (B.), chem. cand., Leiden, Roodborststraat 38 (vac. adres: Dirksland, Stationsweg 263).

Wie kent het adres van:

Mej. F. G. van Selms, vroeger: Utrecht, Gruttostraat 13 bis?
Met mededeeling zal men den Secretaris zeer verplichten.

Het Secretariaat is van 17 tot 29 Augustus a.s. gesloten.
Den leden wordt verzocht, gedurende dien tijd geen correspondentie tot den Secretaris-penningmeester te richten.

N.B. Tegen storting of overschrijving op de postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Dordrecht van nog niet betaalde contributies of van bijdragen aan het Crisisfonds bestaat ook gedurende bovengenoemde periode geen enkel bezwaar.

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

Het redactie-bureau is tot 31 Augustus gesloten.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.**)

Spoedig gevraagd apotheker (m. of vr.) op hoofdplaats van Java. Brieven met uitvoerige inlichtingen aan het Reclamebureau Kolff, Batavia-C. onder No. 404.

* * *

Curatoren van het Lorentz-Lyceum te Eindhoven roepen op voor waarneming gedurende 1 maand een leeraar voor scheikunde

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

kunde (10 lessen). Brieven, geen stukken, aan den rector Dr. W. H. van Mels, Parklaan 17, Eindhoven. Geen bezoek dan na uitnodiging.

* * *

De aandacht zij gevestigd op de advertentie in de afl. van 27 Juli in zake de overneming van een chem.-pharm. fabriek.

* * *

Groote handelmaatschappij vraagt een ingenieur (papiertechnicus, voor reizen in het buitenland. Zie verder de adv. in de afl. van 3 Aug.

* * *

Aan de Middelbare Technische School te Heerlen wordt ten spoedigste gevraagd een leeraar in de natuur- en scheikunde. Zie verder de adv. in de afl. van 3 Aug.

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden).

No. 136. Chem. drs., physico-chemicus, kristallograaf, ook analytisch en anorganisch-chemisch goed onderlegd, met tweejarige ervaring in pharmaceutisch bedrijf, zoekt anderen werkkring.

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

No. 255. Scheik. ing., diploma Delft, met ervaring in brandstofchemie, zoekt betrekking.

No. 257. Scheik. ing. zoekt werkkring, heeft langjarige ervaring in Java-suikerindustrie, rijstpellerijbedrijf, fabricage vezelproducten, bezit belangrijk octrooi (vezel, bouwplaten) en kennis waterdichtheid.

No. 258. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, met goede talenkennis, zoekt betrekking.

No. 271. Scheikundig ingenieur, 38 jaar, met ruim 15-jarige praktijk in leidende functies bij groot concern (o.a. laboratoriumchef en fabrieksleider), met uitstekende referenties, grondige talenkennis, algemeen techn. en chem. ontwikkeld, zoekt werkkring.

No. 277. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, zoekt betrekking.

No. 291. Dr. in de scheikunde, dipl. Zürich, ervaren op textiel-chem.-techn. gebied, kunstzijde, verfstoffen, apprètuur, olie en vetten, waterreiniging, praktijk research en fabriek, zoekt betrekking.

No. 296. Dr. in de scheikunde, kolloidchemicus, 1 jaar praktijk oliën en vetten, 3 jaar anorg. techniek, zoekt betrekking voor research of fabriek.

No. 300. Scheik. ing., Dipl. Zürich 1934, zoekt plaatsing bij chemisch bedrijf (liefst verkoop- of propaganda-afdeeling) of octrooibureau. Zeer goede talenkennis (Fr., D., Eng., Ital.). Ook Indië of buitenland.

No. 302. Vr. scheik. ing., diploma Delft 1926, ass. T. H. ervaring fabriekslab. en onderwijs, zoekt anderen werkkring.

No. 304. Dr. Ir. zoekt werkkring; ervaring in research en litteratuur van oxydatie, gas- en stofexplosies, oliën en vetten, gasonderzoek e. a.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, Keizersgracht 732, Amsterdam (met ingesloten porto voor doorzending).

537.226.1 : 543

DE TOEPASSING VAN DE DIËLECTRICITEITSCONSTANTE IN DE CHEMISCHE INDUSTRIE.

door

B. VAN STEENBERGEN.

Inleiding. De chemische industrie vraagt steeds meer naar methoden om zijn producten te verbeteren, naar snellere en betrouwbaardere analyses, die ook tijdens het bedrijf kunnen uitgevoerd worden, en zoo mogelijk geheel automatisch de bedrijfscontrole kunnen verrichten. De eischen, die aan afgeleverde producten gesteld worden, worden steeds hoger. Men beschouwe maar eens de nauwkeurige samenstelling, die van verschillende staalsoorten geëischt wordt. Dit alles heeft met zich meegebracht, dat de chemicus moet beschikken over een reeks methoden, die sneller werken dan de chemische; de physische bepalingen zijn dan wel de aangewezenen daarvoor; men denke aan de belangrijkheid van de optische draaiing voor de suikerindustrie, den refractometer voor olie-onderzoek, en voornamelijk de elektrische constanten, die steeds meer op den voorgrond treden. We noemen de metingen van p_H , geleidingsvermogen, diëlectriciteitsconstanten, temperatuur, enz., die al veelvuldig worden toegepast.

Electrische methoden hebben vele voordeelen boven de andere physische; zij zijn in veel gevallen gevoeliger en kunnen in het bedrijf worden toegepast. Men kan metingen doen in ketels, schoorsteenen, pijpleidingen, e.d., omdat de plaats van meting en die van aflezing zeer ver van elkaar mogen liggen. De aflezingen kunnen registreerbaar gemaakt worden en door versterkingen, die alleen langs electrischen weg mogelijk zijn, op grooten afstand leesbaar gemaakt worden, maar vooral kunnen zij als bedrijfscontrole fungeeren. Bij eventuele fouten in het product, springen van leidingen enz. kan de installatie automatisch het bedrijf in zoodanige richting veranderen, dat de fout geen schade kan verrichten.

Bij deze electrische metingen speelt de radio al een groote rol, zoodat de chemicus in de naaste toekomst zich daarvan op de hoogte zal moeten stellen; p_H -metingen geschieden tegenwoordig ook reeds met radio-lampen (b.v. bij het apparaat van Dr. Hiltner). Ook de nieuwste toestellen, waarmee de diëlectriciteitsconstante bepaald wordt, berusten op het principe der hoogfrequentie-techniek.

De bepaling der diëlectriciteitsconstante, welker toepassing ik in dit artikel zal bespreken, heeft in de chemische industrie pas een kleine plaats gevonden onder de analyses en dit is vooral te wijten aan het feit, dat de methoden tot heden zoo omslachtig waren, dat ze voor een chemicus niet bruikbaar leken en slechts enkele wetenschappelijke instituten zich met dit vraagstuk bezig konden houden.

Het is Prof. L. Ebert vroeger te Würzburg, thans hoogleeraar te Karlsruhe, in samenwerking met Dr. Stoll van de Technische Hochschule te München en de radiolampenfabriek Loewe te Berlijn, gelukt een apparaat te construeeren, waarmee op snelle en eenvoudige wijze diëlectriciteitsconstanten bepaald kunnen worden.

Sinsdien hebben vele wetenschappelijke instituten,

vooral in Duitschland, zich beziggehouden met de bestudeering van de toepassingsmogelijkheden van deze constante voor chemische en aanverwante bedrijven, en reeds zijn vele problemen met succes uitgewerkt.

Alvorens over te gaan tot de bespreking van deze toepassingsmogelijkheden, zullen we eerst het principe der meting nader toelichten.

Onder de diëlectriciteitsconstante (ϵ) van een stof, wordt verstaan de factor, waarmee de capaciteit van een condensator wordt vermenigvuldigd, wanneer de stof het medium tusschen de platen (het z.g. „diëlectricum”) geheel opvult. Men bepaalt de diëlectriciteitsconstante van een stof dus uit 2 capaciteitsmetingen van eenzelfde condensator, n.l. een meting, wanneer de condensator gevuld is met de gevraagde stof en een tweede meting, waarbij het diëlectricum het luchtledig is, waarvoor echter ook lucht genomen kan worden (daar ϵ voor lucht bij 20° en 760 mm = 1.000585).

In de praktijk wordt de tweede meting verricht met een stof als diëlectricum, waarvan ϵ bekend is, een z.g. *ijkvloestof*, waarvan verder in dit artikel ook nog sprake is.

Voor de bepaling van de diëlectriciteitsconstante van een stof moet men derhalve beschikken over een apparaat, waarmee de capaciteit van een condensator gemeten kan worden. Onder de capaciteit van een condensator verstaat men den evenredigheidsfactor tusschen de lading en de potentiaal. De lading kan gemeten worden met een ballistischen galvanometer, die ook in alle andere typen van capaciteitsmeters aanwezig is.

Bij de metingen worden twee condensatoren, waarvan één een bekende capaciteit heeft, gelijktijdig maar in tegengestelde richting door een ballistischen galvanometer ontladen. Het principe der meting berust hierop, dat men de verhouding van de potentialen der condensatoren zoo kiest, dat hun lading gelijk is en bij bovengenoemde ontlading de galvanometer geen uitslag vertoont. De gevraagde potentialen worden verkregen met behulp van 2 potentiometers, die over een accu geschakeld zijn. Op dit principe berust de methode van Thomson, terwijl die van de Sauty en Joubert een ander schakelschema hebben.

De methoden waren voor den chemicus zeer omslachtig en derhalve werd ook naar een methode gezocht, waarbij men met eenvoudige apparatuur kon werken. Hier bracht ons de invoering van de ongedempte trillingen door middel van radio-lampen een oplossing:

Worden in een kring, bestaande uit een genereerende radiolamp, een spoel met zelfinductie L , waarover parallel staat een condensator met capaciteit C , ongedempte hoogfrequente trillingen opgewekt, dan is de frequentie (ν) hiervan:

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \dots \dots (1)$$

De principe's der beide hieronder te bespreken methode's hebben ten grondslag, dat men de frequentie en de zelfinductie constant houdt, zoodat C dan steeds dezelfde waarde heeft, en de variatie's in den onbekenden condensator door een parallel geschakelden variabelen condensator gecompenseerd worden.

De beide methode's, die volgens dit principe wer-

ken, zijn de *resonantie-methode* met ultra-korte golven, en de *zweingsmethode*.

De *resonantie-methode* is eenvoudiger maar minder nauwkeurig dan de *interferentie-methode*. Zij berust op het volgende principe: Op een afstand van ca. $\frac{1}{2}$ m van een ultrakorten golfzender (zie fig. 1) bevinden zich 2 kringen (een resonantie-kring (R) en een detectorkring (D)), die met elkaar gekoppeld

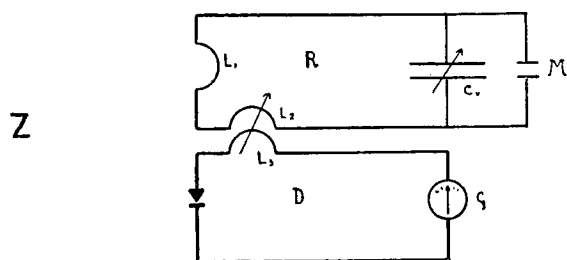


Fig. 1. Schema van de resonantiemethode.

zijn). De resonantie-kring is met behulp van een draadwinding L_1 aan den zender gekoppeld. In dezen resonantie-kring bevindt zich nog een andere draadwinding L_2 , die loodrecht op de eerste staat, en gekoppeld is met winding L_3 die in een detector-kring is opgenomen. De draadwindingen L_1 , L_2 en L_3 zijn even groot.

In den resonantie-kring is verder opgenomen de condensator met de gevraagde capaciteit (M), waaraan parallel staat een variabele condensator (C_v). Deze laatste heeft een maximum-capaciteit van 30 cm en wordt bediend door middel van een knop, die aan een 20 cm lange ebonieten staaf zit, ter vermindering van handeffect.

De meetcondensator M bestaat uit 2 draden, die ca. 2 cm diep in een oplossing steken en ca. 1 cm van elkaar verwijderd zijn. De metingen hebben ten doel de diëlectriciteits-constante van de oplossing te bepalen, welke afgeleid wordt uit de waarde van M. Bij het bespreken van de zweingsmethode wordt hierop nader teruggekomen.

In den detectorkring bevindt zich een kristal-detector en een zeer gevoelige galvanometer G, die voor stroomen van 10^{-6} A. aanspreekt.

Met een variablen condensator C in den resonantie-kring wordt de frequentie daarvan zoo geregeld, dat de galvanometer in den detectorkring zijn maximalen uitslag vertoont. Dit is het geval voor een bepaalde frequentie in den resonantie-kring. Deze frequentie is, zooals in formule (1) is aangegeven, afhankelijk van de capaciteit van den condensator (de zelfinductie van de spoel blijft constant). De som van de capaciteiten van den variablen en den onbekenden condensator is bij een maximalen uitslag van den galvanometer steeds dezelfde. Op deze wijze worden de capaciteit M en de diëlectriciteits-constante van de oplossing bepaald. Dit wordt nader bij de interferentie-methode besproken.

Hoe kleiner de golflengte van den ultrakorte-golfzender is, hoe kleiner de resonantie-kring gebouwd moet zijn. Het groote voordeel van de resonantie-methode is, dat het door de hoge frequentie nog mogelijk is, de diëlectriciteits-constante van zwakgeleidende oplossingen te meten. Een nadeel tegenover de zweingsmethode is de veel geringere gevoeligheid, tengevolge van het optreden van demping van de elektrische trillingen.

Tenslotte dient nog vermeld te worden, dat met deze methode de magnetische susceptibiliteit van oplossingen bepaald kan worden. De condensator M wordt daartoe door een spoel vervangen, waarin een reageerbuis met de te meten oplossing wordt gebracht. De resonantie-methode is uitvoeriger beschreven door C. A. Goethals in het Recueil¹⁾.

De *zweings- of interferentie-methode* is door L. Ebert toegepast in zijn apparaat voor de bepaling van diëlectriciteits-constanten.

Het schakelschema is als volgt (zie fig. 2). Kring I is een z.g. „kristal-gestuurde” kring, d.w.z. een trillingskring, die binnen enge grenzen op een constante frequentie trilt. De golflengte is 300 m (frequentie = 1000 kilocycles (K.C.).)

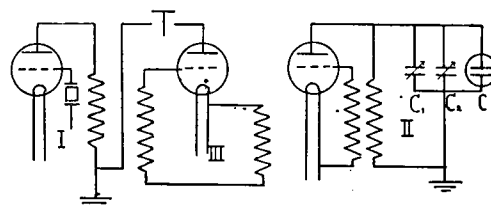


Fig. 2.

Kring II is een inductief gekoppelde trillingskring, die 2 variabele condensatoren (C_1 en C_2) en de meetcondensator C_3 parallel aan elkaar geschakeld, bevat. De interferentie der beide trillingskringen I en II wordt door middel van kring III in de telefoon T hoorbaar gemaakt en wanneer deze geen interferentietoon geeft, is de frequentie van kring II gelijk aan of een veelvoud van die van kring I. Ter vermindering van storende wederzijdsche inductie laat men kring II op den eersten boventoon van kring I trillen, zoodat zijn frequentie 2000 K.C. is. In dezen kring zijn de condensatoren C_1 , C_2 en C_3 opgenomen waarvan de totale capaciteit bij deze frequentie steeds dezelfde moet zijn. C_1 en C_2 zijn variabele condensatoren, in gewone uitvoering, d.w.z. de capaciteit neemt evenredig toe met den hoek van draaiing (schaalaflezing).

De vergroting (verkleining) van de capaciteit van condensator C_3 , wordt dus gecompenseerd door een verkleining (vergroting) van die van C_1 of C_2 , want

$$C_{\text{totaal}} = C_1 + C_2 + C_3.$$

Met één der variabele condensatoren wordt de totale capaciteit op de juiste waarde ingesteld, hoorbaar door een toonminimum in de telefoon. Men moet hierbij echter op het volgende letten: Wanneer de condensator in een bepaalde richting gedraaid wordt zal de toonhoogte afnemen tot een diepen bromtoon, vervolgens ontstaat een kleine zône waarin men niets hoort, waarna de toon als bromtoon terug komt en daarna in hoogte toeneemt. Dit is in onderstaande grafiek (zie fig. 3) weergegeven.

Het zwijgen is dus geen scherp criterium, veel scherper is dat van een der beide diepe bromtonen. Met het z.g. „instellen op den minimumtoon” wordt

¹⁾ Rec. trav. chim. 54, 299 (1935). Walden, Ullrich, Werner, Z. physik. Chem. 115, 117 (1925), Huydts, Radio-Nieuws 12, 313, 357 (1929).

²⁾ Ebert, Eisenschütz en van Hartel, Z. physik. Chem. B, 1, 94 (1928). Hassel, Ibid. B 4, 217. Ebert, Z. angew. Chem. 47, 305 (1934).

dan ook bedoeld: het in één bepaalde richting draaien van den condensator door het toonminimum heen tot den laagst hoorbaren interfentietoon (laagsten bromtoon).

Bij gebruik van het apparaat voor capaciteitsmetingen, wordt uit het verschil der aflezing op een

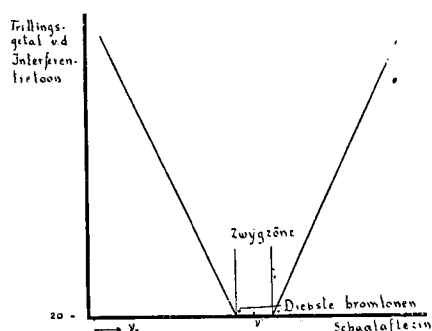


Fig. 3.

ν_1 = trillingsgetal van den kristal-gestuurden zender.

ν_2 = trillingsgetal van den 1en boventoon van kring II.

van de beide schalen der variabele condensatoren bij in- en uitschakeling van C_3 de capaciteit er van afgelezen.

Bij gebruik voor metingen der diëlectriciteits-constanten, wordt eerst de capaciteit van C_3 gemeten met een bekende stof als diëlectricum (b.v. lucht of stoffen met bekende ϵ , de z.g. „ijkvloeistoffen”) en daarna gevuld met de te meten vloeistof, die daartoe het gehele diëlectricum moet opvullen.

Uit de formule $C = \frac{\epsilon O}{4 \pi d}$ zien we, dat de capaciteit voor eenzelfde condensator recht evenredig is met de diëlectriciteits-constante, en aangezien, zooals boven vermeld, de schaalaflezing op de variabele condensatoren recht evenredig met het toenemen (af-

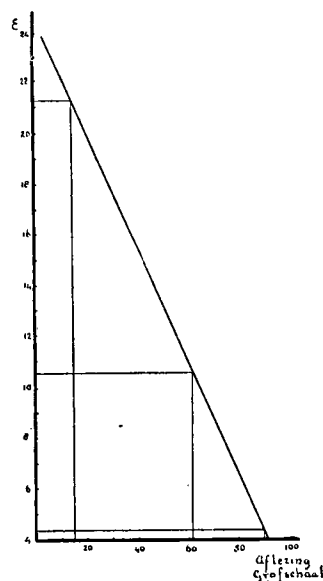


Fig. 4.

Ijkkurve voor:
Meetcel $\epsilon = 4-25$.

Ijkkvloeistof	ϵ	G.K.
Aether	4.34	88.6
Aethyleenchloride	10.54	61.2
Aceton	21.3	14.8

nemen) der capaciteit van C_3 is, is dus de schaalaflezing recht evenredig met de toeneming van ϵ .

Wanneer we nu graphisch afzetten ϵ en de schaalaflezing van één der beide condensatoren (de andere schaal blijft op constante waarde), ontstaat een rechte lijn. We hebben slechts 2 ijkvloeistoffen noodig om deze curve (de z.g. „ijkkurve”) te construeeren. (Zie fig. 4).

Voor elken vorm van den condensator C_3 ontstaat dus een andere ijkkurve. Men neemt 2 variabele condensatoren, één (den z.g. groven condensator, waarvan we de aflezing aanduiden met „groeve schaal”), met een groot meetbereik en één (fijnen condensator, resp. fijne schaal) met een kleiner meetbereik en dus nauwkeurigere aflezing.

De totale waarde van den groven condensator is 60 cm, terwijl men die van den fijnen condensator naar believen kan instellen op resp. 0.8, 2, 3, 6, 21 en 30 cm.

De practijk heeft bewezen, dat de meeste aflezingen op de grove schaal konden geschieden. Waarom men echter steeds 2 variabele condensatoren neemt, blijkt uit het hierna volgende.

Het meetbereik van condensator 3 (de z.g. „meetcel”) is afhankelijk van den afstand der platen en hun oppervlak. Hoe kleiner het oppervlak en hoe

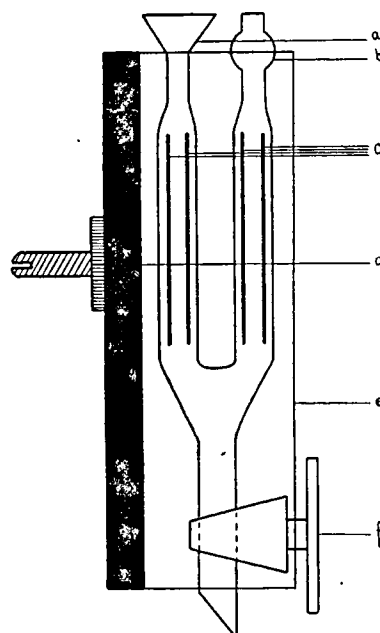


Fig. 5. Schema van een meetcel.

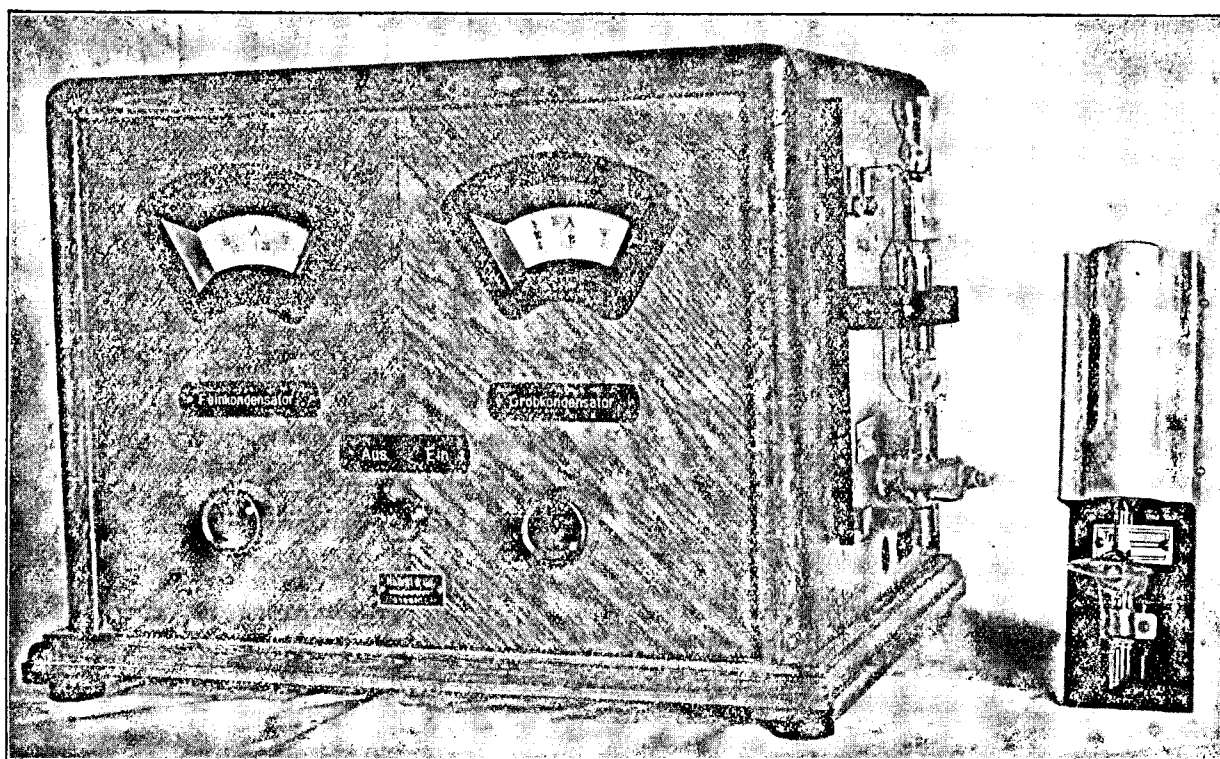
- a. vultrechter.
- b. overlooptrechter.
- c. condensatorplaten.
- d. stekker voor de verbinding aan het toestel.
- e. aluminium afschermplaat ter vermindering van handeffect.
- f. kraan voor het leegloopen der cel.

grooter de afstand der platen, des te grooter is het meetbereik. Zoo heeft men een reeks van meetcellen gebouwd met verschillend meetbereik. De keuze er van zal afhangen van den aard der stof en de nauwkeurigheid der meting.

De schematische uitvoering van een meetcel is aangegeven in fig. 5, terwijl de foto het apparaat laat zien met 2 typen meetcellen.

Een meting geschiedt nu als volgt:

Men bepaalt voor elke meetcel de ijkkurve. Dit behoeft slechts éénmaal te geschieden en dient hoogstens éénmaal in de twee maanden gecontroleerd te worden.



Toestel van Ebert voor het bepalen van diëlectriciteitsconstanten; met twee meetcellen, waarvan de rechtsche voorzien is van een geaarden mantel.

De bepaling van zoo'n ijkcurve (die dus geldt voor een der beide schalen) geschiedt als volgt:

Men stelt de fijne schaal (bij ijking op de grove schaal) op 50.0, en neemt 2 ijkvloeistoffen, waarvan de ϵ ligt binnen het meetgebied der meetcel.

Hieronder volgen eenige ijkvloeistoffen:

Cyclohexaan	2.005, smpt.	605, kpt.	81.4	boven	Na	gedroogd.
Benzol	2.282	" 505,	79.6	"	P ₂ O ₅	"
Aether	4.34	"	34.5	"	Na	"
Chloorbenzol	5.73	"	131.6	"	silicagel	"
Aethyleenbromide	10.54	"	83.5	"	"	"
Aceton	21.3	"	56.1	"	"	"
Nitrobenzol	35.6	smpt. 50.7,	211.0	"	"	"
Water	80					
				beste geleidbaarheids-		
				water		
Dioxaan	2.225	" 110.83,	101			

Door mengsels van deze stoffen kan men een heele reeks ijkvloeistoffen voor elke waarde van ϵ samenstellen³⁾. De ϵ neemt lineair toe met het percentage), b.v. voor chloorbenzol in benzol:

$\epsilon = 2.282 + 3.58 x$, waarin x = mol. percentage chloorbenzol.

Een reeks ijkvloeistoffen over groot gebied verkrijgt men door de menging van dioxaan met water.

De ijkcurve is juist van schaaldeel 5—95, daar de condensator buiten dit gebied niet absoluut lineair is.

De ijkcurve voor een bepaalde cel behoeft slechts eenmaal gemaakt te worden, en met tusschenruimten van 1 tot 2 maanden even gecontroleerd te worden.

Het is n.l. mogelijk dat de frequentie van den kristalgestuurden kring iets verandert en dan verandert ook de totale capaciteit der 3 condensatoren,

³⁾ Men kan hiervoor de door Drude aangegeven mengsels van benzol-aceton en aceton-water gebruiken, vgl. Drude, Z. physik. Chem. 23, 288 (1897).

waarbij een minimuminterferentietoon optreedt. De ijkcurve zal dan *evenwijdig aan zich zelve verplaatst* worden. Voor een herijking is dus één ijkvloeistof noodig, waarna men een nieuwe ijkcurve krijgt evenwijdig aan de eerste.

Eenvoudiger is echter deze fout te compenseeren, door de totale capaciteit zooveel te vermeerderen of te verminderen, dat de oude curve weer goed is. Dit geschiedt met den fijnen condensator (of in het algemeen dien condensator waarvoor *niet* de ijkcurve is gemaakt).

Een herijking geschiedt dus als volgt: De meetcel wordt met de ijkvloeistof gevuld. Uit de grafiek wordt de stand van den groven condensator afgelezen en deze daarop gezet, waarna vervolgens met den fijnen condensator op het toonminimum wordt ingesteld. De fijne condensator blijft dan gedurende de meting op dezen stand staan.

Voor een meting wordt de te meten vloeistof in de cel gedaan, de grove condensator gedraaid tot het toonminimum en uit de ijkcurve de waarde voor ϵ afgelezen.

Een bepaling van ϵ geschiedt op deze wijze even vlug als die van den brekingsindex en met eenige routine is het mogelijk de waarde van ϵ tot in 4 decimalen te bepalen.

Alhoewel de temperatuurscoëfficiënt van ϵ zeer laag is (10^{-3}), is het voor sommige metingen gewenscht de temperatuur constant te houden, wat bereikt wordt door een watermantel om de cel met een watervolume dat $6 \times$ zoo groot is als dat der vulvloeistof (20 cm^3). Voor de meeste metingen is het voldoende, den watermantel te gebruiken, om de te meten stof op kamertemperatuur te brengen of te houden, en slechts in zeer speciale gevallen moet men den watermantel uit een thermostaat bedienen.

De toepassingsmogelijkheden in de chemische industrie zijn zeer groot. Allereerst noemen we de vochtbepaling door de gunstige waarde van ϵ voor water (80) tegenover die der meeste stoffen, waarin het vocht bepaald wordt en waarvan ϵ voor de meeste varieert van 2—10.

Daarnaast staan nog de bepalingen van het water-afgevend vermogen, de waterdoorlaatbaarheid van lakken, enz.

In de olie-industrie speelt de diëlectriciteitsconstante een belangrijke rol voor het aantoonen van dipoolstoffen. Voor de industrie der aetherische oliën bewijst ze goede diensten, omdat de waarde van ϵ voor verschillende oliën sterk uiteenloopt, waardoor, verouderingen en vervalschingen gemakkelijk kunnen aangetoond worden.

Bij distillaties kunnen we telkens de ϵ van de opgevangen fracties bepalen, en zodoende een scherpe controle uitoefenen, die voor vele producten belangrijk scherper dan het kookpunt is. Men spreekt hier dan ook van „verscherpte kookpuntsanalyse”.

Sedimentatiesnelheden, die in de cementindustrie een belangrijke rol spelen, kunnen ook door middel van de bepaling van diëlectriciteitsconstanten sneller uitgevoerd worden dan met de huidige methode.

Vochtbepalingen. Het belangrijkste gebied, waar de diëlectriciteitsconstante haar toepassing zal vinden, is dat der vochtbepaling, bijv. van *tabak, meel, cokes, papier, hout, suiker, cement, kunstzijde*, en nog vele andere stoffen.

Bij vochtbepalingen volgens de gebruikelijke wijze wordt de stof verhit en het opgevangen water volumetrisch bepaald, of wel wordt de stof in een exsiccator geplaatst (al dan niet verhit) of in een droogstoof. De bezwaren, welke aan deze methoden kleven, zijn bekend.

De vochtbepaling door middel van de bepaling der diëlectriciteitsconstante wordt bij gewone temperatuur uitgevoerd; zij is mogelijk, omdat deze constante voor water zeer veel verschilt van die der stoffen, waarin ze bepaald wordt.

Stoffen:	Diëlectriciteitsconstante (ϵ)
Water	80
Koolwaterstoffen	1.8—2.5
Aziijnzuur en hogere homologen, aether, halogeen-derivaten van benzol	2.5—6
Phenolen, esters van org. zuren, zuurhalogeniden	6—12
Alcoholen, aldehyden, ketonen, nitroderivaten	12—35
Aethyleenglykol, glycerine, citroenzuuranhidride, malonzuuranhydride, mierenzuur	35—80
Paraffine	22
Rubber	2.5
Kwarts	4.5
Aluminiumoxyde	13.1
Keukenzout	5.8

Het groote verschil tusschen de waarde van ϵ voor water en voor de meeste andere stoffen maakt, dat reeds geringe hoeveelheden water de diëlectriciteitsconstante zeer sterk doen toenemen, zoodat men bij stoffen met ϵ beneden 5 reeds 0.001 % water kan aantoonen.

De vochtbepalingen kunnen op twee wijzen uitgevoerd worden, n.l. 1e. langs directen weg, 2e. door het water uit de stof te laten verdringen door een vloeistof en het watergehalte in deze vloeistof door meting der diëlectriciteitsconstante te bepalen.

a. **Vochtbepling in vloeistoffen langs direkten weg.** Bij de eerste methode wordt het medium tusschen de twee condensatorplaten geheel ingenomen door de stof en wordt de waarde der diëlectriciteitsconstante vergeleken met die van de droge stof. Men kan nu vragen, of andere bijmengsels dan water een rol spelen en of de wijze, waarop het water ingesloten is, invloed heeft. De invloed van andere bijmengsels is meestal zoo gering, dat hij verwaarloosd kan worden. Het verschil tusschen de diëlectriciteitsconstante van water en bijv. een koolwaterstof is ± 78 , terwijl een bijmengsel gemiddeld een diëlectriciteitsconstante heeft, die niet meer dan ± 4 van die der oorspronkelijke stof verschilt. Nemen wij aan, dat 4 maal zooveel water aanwezig is als bijmengsel, dan is de fout 1.25 %. Zou de fout te groot worden, dan zou het gehalte aan het voor de waterbepaling storend bijmengsel bepaald moeten worden.

Experimenteel is gebleken, dat de capaciteit van een condensator, waar het medium is een stof A en water, lineair toeneemt met de gewichtshoeveelheden van A en van water, onverschillig hoe deze stof zich in het diëlectricum bevindt.

Men doet dus twee metingen, één van de vochtige vloeistof, en, zoo men de ϵ van de grondstof niet kent, één van de op geschikte wijze gedroogde vloeistof, die gedurende korten tijd met phosphorpentoxyde geschud wordt en daarna gedecanteerd.

Het hangt dus af van de nauwkeurigheid, waarmee men het vochtgehalte wil bepalen, en de waarden waartusschen de ϵ van de droge stof kan variëren, of men met een enkele bepaling genoeg kan nemen. Dit zal de ervaring ons moeten leeren.

We hebben tot nu toe gesproken alleen over de vochtbepaling langs directen weg in vloeistoffen. Even belangrijk, zoo niet belangrijker, is die in vaste stoffen, waarbij we twee gevallen kunnen onderscheiden. De vaste stof vult het diëlectricum geheel op, wat alleen mogelijk is, wanneer deze twee gladde evenwijdige vlakken heeft, terwijl de stof homogeen moet zijn, om reproduceerbare waarden te geven b.v. hout, papier, platen van ruwe cellulose, enz. Deze methode is de aangewezen voor seriebepalingen bij eenzelfde grondstof, en komt vooral in aanmerking bij bewerkingen, waarbij het vochtgehalte van deze stoffen binnen zekere grenzen moet blijven (hout bij de constructie van vliegtuigvleugels en papier bij het verlaten van den hollander, waarbij te vochtig en te droog papier de hinderlijke neiging van krullen vertoont).

Voor de vochtbepaling in hout wordt voor elke houtsoort een empirische schaal gemaakt voor verschillende vochtgehalten, die bepaald kunnen worden volgens een oudere methode.

De methode is van groot belang, waar het gaat om vochtbepaling ter plaatse, dus daar waar het hout gebruikt wordt, bijv. bij vliegtuigvleugels.

Er zijn voor deze methode drie wijzen van uitvoeren, n.l. a. Tusschen een stelsel van twee evenwijdige platen, wier onderlinge afstand regelbaar is, wordt het hout gebracht en uit de capaciteit het vochtgehalte afgeleid, b. De condensator kan ook den vorm hebben, als in fig. 6 aangegeven, waarbij de invloed van het vocht op het verstrooiingsveld maatgevend is voor het vochtgehalte. c. In het hout worden 2 pinnen geslagen tot een bepaalde diepte, en uit de capaciteit en den afstand der pinnen wordt het vochtgehalte bepaald.

We zullen deze methoden nader omschrijven:

Methode a. is alleen te gebruiken, wanneer de te meten plaats niet te ver ligt van den rand van het hout, daar anders de platen te lange armen moeten

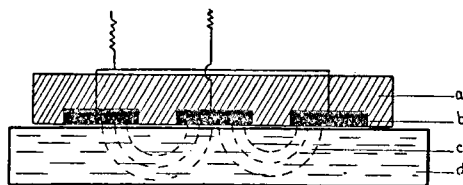


Fig. 6. Condensator voor de directe vochtbepaling in hout met behulp van het verstrooiingsveld.

- a. eboniet.
- b. condensatorplaten.
- c. verstrooiingsveld.
- d. hout.

hebben, en de meting van den onderlingen afstand te onnauwkeurig wordt. Deze afstand wordt afgelezen op een micrometerschroef, of bepaald uit de meting der capaciteit van den condensator met lucht als diëlectricum. Daartoe moet men dan de platen zonder hun onderlingen afstand te veranderen van het hout afschuiven.

De werkwijze is nu als volgt: De afstand der beide platen wordt op de micrometerschroef afgelezen of de capaciteit in lucht bepaald (C_1). Aangezien men den afstand der platen toch moet omrekenen tot de waarde C_1 , is het wenschelijk de indeeling der micrometerschroef niet in mm plaatafstand, maar in capaciteit van den condensator met lucht als medium aan te geven. Deze indeeling moet van tijd tot tijd gecontroleerd worden.

De condensator wordt nu op de te meten plaats gebracht en we vinden nu een waarde voor de capaciteit C_2 , wat overeenkomt met een diëlectriciteitsconstante $= \frac{C_2}{C_1}$.

We vinden dan het vochtgehalte uit

$$\varepsilon = \frac{100-x}{100} \varepsilon_0 \frac{x \times 80}{100}, \text{ nl. } x = 100 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{80 - \varepsilon_0},$$

waarin x het percentage water van het hout is en ε_0 de diëlectriciteitsconstante van droog hout, welke we kunnen vinden door 2 metingen van deze houtsoort, elk met een ander vochtgehalte, gevolgd door extrapolatie.

De vaste stof vult het diëlectricum niet geheel op, b.v. in het geval van poeders. Men heeft getracht het vochtgehalte van meel te bepalen door dit tusschen twee condensatorplaten te brengen en uit de capaciteit het vochtgehalte te berekenen. Men kreeg echter geen reproduceerbare waarden, daar men in verschillende gevallen niet hetzelfde volume vaste stof had.

Beter is 't steeds dezelfde hoeveelheid stof af te wegen; men maakt dan een veel geringere fout dan in het eerste geval.

Onderstaand voorbeeld geeft aan hoe groot de fout kan zijn.

We wegen 10 g poeder af van soort 1 met 20.0 % vocht en 10 g van soort 2 met 24.0 % vocht.

Deze poeders worden gebracht in een diëlectricum van b.v. 20 cm³. Neem voor ε_0 van het droge poeder 6 en stel dat het s.g.-verschil van de droge poeders 1 en 2 10 % bedraagt (b.v. s.g. poeder 1 = 1.0 en poeder 2 = 0.9).

Condensator met poeder I: 8 g droog poeder (= 8 cm³), 2 cm³ water en 10 cm³ lucht. $20 \varepsilon_1 = 8 \times 6 + 2 \times 80 + 10 = 218$.

Condensator met poeder II: 7.6 g droog poeder (= 8.4 cm³), 2.4 cm³ water en 9.2 cm³ lucht. $20 \varepsilon_2 = 8.4 \times 6 + 2.4 \times 80 + 9.2 = 252$.

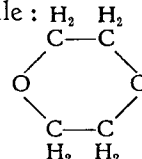
Komt nu $20 \varepsilon_1 = 218$ overeen met 20.0 % water bepaald met een andere methode, dan komt $20 \varepsilon_2 = 252$ overeen met 24.2 % water, terwijl er 24.0 % in zat. Deze fout is toelaatbaar.

Deze voorbeelden zijn nog niet experimenteel bewezen en de praktijk zal leeren welke stoffen toelaatbare fouten geven. Ik hoop hiervan binnenkort mijn resultaten te kunnen publiceren.

Vochtbeplating langs indirecten weg volgens de exluuan-methode van Ebert.

Hierbij wordt het water uit de capillairen verdrongen door exluanen, d.z. stoffen die dioxaan als grondcomponent hebben.

Dioxaan heeft de formule:



De twee aethergroepen maken het molecuul hydrophyl, waardoor het in alle verhoudingen met water mengbaar is, terwijl de paraffinegroepen het molecuul hydrophoob maken maar mengbaar met benzine. De exluuanmethode wordt als volgt uitgevoerd.

Een afgewogen hoeveelheid stof wordt met een bekende hoeveelheid dioxaan gemengd en daarin eenigen tijd gelaten.

Na decantatie of affiltratie wordt van het dioxaan de ε bepaald en daaruit het watergehalte. Voor seriebepalingen kan de schaal van het apparaat op mg water per 25 cm³ dioxaan geijkt worden.

Het spreekt vanzelf, dat de eene stof gemakkelijker zijn water afgeeft dan de andere; actieve kool doet het snel, tabak langzamer.

Dit hangt af van de constitutie der stof, van de korrelgrootte e.d. Wanneer we nu grafisch afzetten den tijd van impregneeren en het gehalte aan water in het dioxaan, krijgen we een kurve, die karakteristiek is voor de constitutie van de stof. Voor seriebepalingen is het dikwijls niet noodig, dat al het water uit de stof gehaald moet worden. Neemt men steeds denzelfden impregneertijd en vermenigvuldigt men de gevonden waarde voor het watergehalte met een experimenteel vast te stellen factor, dan vindt men hieruit het juiste percentage water. Vanzelfsprekend moet voor deze bepalingen de stof ongeveer dezelfde fijnheid hebben, om reproduceerbare waarden te geven. Bij tabak zijn bij ongeveer gelijke snijgrootte zeer goede resultaten verkregen.

Bij deze vochtbepalingen is het van groot belang het volgende te weten:

a. Neemt dioxaan alleen water uit de vaste stof op en zoo er ook andere stoffen uit opgenomen worden, hoe groot is de schadelijke invloed daarvan op de nauwkeurigheid der methode? Lost dioxaan niet een gedeelte der stof op?

b. Neemt dioxaan wel quantitatief het water op, of ontstaat er na zekeren tijd een evenwicht?

c. Is het dioxaan na gebruik te regenereren?

Het antwoord op vraag a. is natuurlijk voor elke stof verschillend. Anorganische en zeer vele organische zouten lossen *niet* in dioxaan op. Daarom gaat b.v. de vochtbepaling in suiker zeer goed, daar zij niet oplost in dioxaan.

Wanneer de stof behalve water ook nog koolwaterstoffen bevat, worden deze ook door het dioxaan opgenomen, maar hebben geen invloed op de nauwkeurigheid der methode, daar de diëlectriciteits-constanten van koolwaterstoffen en dioxaan zoo dicht bij elkaar liggen, dat de waarde ervan practisch niet door aanwezigheid dezer koolwaterstoffen wordt beïnvloed.

Bij aanwezigheid van andere stoffen moet een proef genomen worden met volkomen droge stof. De stof wordt daartoe in een exsiccator (eventueel onder verwarming) gedroogd en daarna in dioxaan gebracht. Deze mag dan ook na langen tijd geen verandering in zijn diëlectriciteitsconstante vertoonen. Deze proef moet ook met vochtig dioxaan herhaald worden (zie verder).

Het mogelijk ontstaan van een evenwicht zal natuurlijk afhangen van de soort der stof. Bij de meeste stoffen zooals cokes, actieve kool, anorganische zouten, dextrine, cement, enz. wordt echter het water quantitatief door dioxaan opgenomen, wat uit onderstaande proef blijkt. Een proefje volkomen droge kool werd met nat dioxaan gemengd, maar bleek daaruit geen water op te nemen, daar de diëlectriciteitsconstante van het natte dioxaan niet veranderde.

De vraag der regeneratie van het dioxaan is ook een zeer belangrijke, daar hiervan de kosten der methode afhangen. Deze regeneratie is gemakkelijk wanneer het dioxaan niets anders dan water bevat. Het wordt daartoe gedroogd met chloorcalcium of kaliumhydroxyde, daarna met natrium; tenslotte volgt een Vigreuxdestillatie, waarbij de zuiverheid der fracties door bepaling der diëlectriciteitsconstante gecontroleerd kunnen worden.

Om het water opnemen uit de vaste stof te bespoedigen is het wenschelijk deze in een soort molen fijn te wrijven.

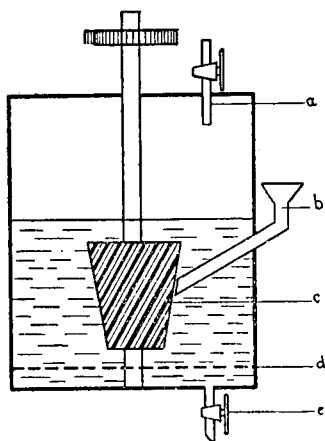


Fig. 7. Dioxaanmolen.

- a. toevoerkraan voor dioxaan.
- b. toevoer van de vaste stof.
- c. geribde conus.
- d. zeef.
- e. afvoerkraan.

De molen (zie fig. 7) kan van de volgende constructie gedacht worden. Bij b wordt het materiaal ingebracht; dit komt tegen den geribden conischen steen c waar het fijn gewreven en in de vloeistof geslingerd wordt, waarna het op de zich op den bodem bevindende zeef komt te liggen. Uit e wordt dioxaan afgetapt voor de meting. We zijn bezig dezen molen

te perfectionneeren en zullen onze resultaten ermede t.z.t. publicceeren.

De algemeene werkwijze is als volgt: Van de vaste stof wordt ongeveer zooveel afgewogen, dat het dioxaan na impregnatie $\pm 1\%$ water bevat, daarna met 30 cm^3 dioxaan overgoten (er zijn automatisch werkende pipetten, die telkens 30 cm^3 vloeistof afgeven) in een wijdmondsche flesch, waaruit het dioxaan met een pipet voorzien van glasfilter gezogen kan worden.

De afscheiding van de vaste stof na de impregnatie geschiedt op een der ondervolgende wijzen: a. filteren door een zeeftrichter, die in den trechter van de meetcel wordt gelegd; b. decanteeren, wat alleen bij snel en volledig bezinkend materiaal mogelijk is; c. centrifugeeren, om zwevende deeltjes volledig te verwijderen, daar deze de waarde van ϵ beïnvloeden, bijv. geleidende deeltjes als grafiet, roet e.d., en deeltjes met een hogere ϵ dan dioxaan + 1% water, b.v. vele sulfiden, oxyden van zware metalen e.a.; d. uitpipetteeren met een z.g. „glasfilterpipet”. Deze methode is het meest aanbevelenswaardig. De pipet heeft boven een kraan en beneden een slijpstuk waarop verschillende glasfilters passen. De vloeistof wordt door het glasfilter opgezogen, de kraan gesloten, het filter verwijderd, waarna men de vloeistof in de meetcel laat loopen.

Voor de meeste stoffen is het wenschelijk een blanco proef te doen om te constateeren of het dioxaan iets anders opneemt dan water. De stof wordt daartoe na volledige droging behandeld met dioxaan, dat geen verandering in de ϵ mag vertoonen. Een inzicht in de betrouwbaarheid der gevolgde methode wordt verkregen door aan een bijna droge stof een afgewogen hoeveelheid water toe te voegen en dit gehalte volgens de exluamethode te bepalen.

Hieronder volgen eenige resultaten:

Stof.	water- gehalte	afgew.	toegev. water.	gevonden water- gehalte.	gevon- den stijging
Krijt	0.1 %	3.3612	202 mg = 6.02 %	6.18 %	6.08%
Kaolien gew.	0.04 „	5.2928	202 „ = 3.82 „	3.89 „	3.85 „
Kaolien osm.	0.3 „	1.8042	202 „ = 11.2 „	11.4 „	11.1 „
Actief zinkoxyd	0.1 „	3.7792	202 „ = 5.3 „	5.4 „	5.3 „
Zinkwit	0.4 „	2.7350	198 „ = 7.25 „	7.4 „	7.00 „
Zwavel	0.2 „	3.1212	200 „ = 6.4 „	6.7 „	6.5 „
Roet	0 „	1.9054	200 „ = 10.5 „	10.33 „	10.33 „

Hieronder volgen eenige methoden voor de vochtbepaling in *actieve kool*, *dextrine*, *tabak*, *portlandcement*, *kalkpoeder*, eenige conserven en het *waterbindend vermogen van gebluschte kalk*.

a. *Actieve kool*. Een proefje kool wordt afgewogen en in een fleschje gemengd met 30 cm^3 dioxaan. Men moet bij het afwegen van de hoeveelheid kool rekening houden met het feit, dat voor een nauwkeurige bepaling het dioxaan na de absorptie niet meer dan 1% water mag bevatten. Van een kool met een watergehalte van ca. 10% moet dus ongeveer twee gram afgewogen worden. Het dioxaan met de kool wordt 10 minuten geschud. Deze experimenteel vastgestelde tijd is voldoende, om uit de kolen al het water door dioxaan te laten verdringen. Dit hangt af van het al of niet volledig bezinken van

de kool. In vele gevallen is zelfs centrifugeeren aan te bevelen. Er mogen n.l. geen zwevende deeltjes vaste stof in het dioxaan aanwezig zijn, aangezien daardoor foutieve uitkomsten kunnen worden verkregen. Veelal wordt voor het aftappen van een monster een bovengenoemd „glasfilterpipet” gebruikt.

Voor snelle bepalingen is het gewenscht steeds eenzelfde hoeveelheid dioxaan te nemen (b.v. 30 cm³) en de schaal van het apparaat te ijken op mg water per 30 cm³ dioxaan.

Hieronder volgen eenige resultaten verkregen met actieve kool bij gebruik van de indirecte methode, waarbij ook een vergelijking is getroffen tusschen de waarden verkregen bij verschillende wijzen van droging.

1. Drogen in een verhitten exsiccator bij 55°, 30 mm druk, gedurende 8 uren:

Kool A. a. Afgewogen 0.4522 g, watergehalte 0.064 g = 1.42 %; b. afgewogen 0.3456 g, watergehalte 0.0053 g = 1.53 %.

Kool B. a. Afgewogen 0.3423 g, watergehalte 0.0606 g = 17.71 %; b. afgewogen 0.4958 g, watergehalte 0.0890 g = 17.95 %.

Na voortgezette droging in een droogstoof bij 120° kreeg men de volgende waarden:

Kool A. a. Watergehalte 1.59 %; b. watergehalte 1.59 %.

Kool B. a. Watergehalte 17.65 %; b. watergehalte 17.77 %.

Terwijl de kool A bij verderz droging in de droogstoof een verdere gewichts-daling vertoont van 0.06—0.17 %, vertoont de kool B een gewichtsstijging d.w.z. het schijnbare watergehalte is bij droging in de droogstoof 0.06—0.18 % (gemiddeld 0.12 %) lager dan bij droging in een verhitten exsiccator.

2. Vocht-bepaling met de exluuamethode van kool B. Verhit in de droogstoof bij 120° gedurende 2 uur:

Afgewogen 0.8064 g, watergehalte 0.1448 g = 17.95 %.

Volgens de exluuamethode (bepalingstijd 10 minuten):

Afgewogen 1.3853, watergehalte 0.252 = 18.19 %.

Het percentage water gevonden met de droogstoofmethode ligt, zooals uit de eerste proef gebleken is, gemiddeld 0.12 % lager dan dat, gevonden door middel van droging in een exsiccator. Het watergehalte is hier dus minstens 18.07 %, terwijl de waarschijnlijkheid, dat de exsiccator het water niet geheel uit de kool haalt, vrij groot is. De waarde van 18.19 %, gevonden met de dioxaanmethode, zal dus naar alle waarschijnlijkheid de juiste zijn.

Teneinde nog verder na te gaan, of volkomen droge kool water opneemt uit vochtig dioxaan, werd een proefje volkomen droge kool met vochtig dioxaan gemengd. Na 4 uur bleek de waarde der diëlectriciteitsconstante van het dioxaan volkomen dezelfde te zijn gebleven als voor de proef.

Een proefje volkomen droge kool wordt op dezelfde wijze met watervrij dioxaan gemengd en de waarde van ϵ voor en na de proef gemeten. Deze was in beide gevallen dezelfde, waaruit blijkt, dat het dioxaan uit kool geen andere stoffen oplost.

Een derde proef werd verricht ter contrôle van de methode.

Aan volkomen droge kool werd 0.200 g water toegevoegd. Na eenigen tijd werd volgens de dioxaanmethode het watergehalte bepaald.

1. Afgewogen	0.5168 g	
Theoretisch watergehalte	0.200 g = 13.18 %	
Gevonden	0.198 g = 13.07 %	
2. Afgewogen	1.2084 g	
Theoretisch watergehalte	0.200 g = 16.58 %	
Gevonden	0.202 g = 16.71 %	

We zien hieruit, dat de waarden tot op 1 % van het vochtgehalte nauwkeurig zijn.

De resultaten leeren ons, dat deze nieuwe methode, behalve een groote tijdsbesparing (een kwartier in plaats van 2 à 3 uur) ook veel betrouwbaarder waarden geeft dan de droogmethode, waarvan de uitkomsten zeer sterk afhankelijk zijn van de wijze van drogen.

Wanneer de toestellen, d.w.z. die waarin de kool met het dioxaan gemengd wordt, nog verbeterd kunnen worden, zal dit waarschijnlijk nog vlugger gaan.

Dextrine, stijfsel e.d. De gevolgde werkwijze is dezelfde als bij actieve kool, maar het dioxaan moet na de toevoeging van het meel, de stijfsel of de dextrine drie minuten, onder gebruikmaking van een terugvloeiakoeler, gekookt worden en daarna snel afgekoeld.

De volgende resultaten werden verkregen:

Stof.	Percentage water volgens dioxaanmethode.	Percentage volgens droogstoofmethode.
Stijfsel I	18.9	18.7
„ II	17.6	17.3
„ III	18.9	18.5
Dextrine I	9.8	9.5
„ II	10.9	11.2
Stijfselsiroop	23.2	22.9

Portlandcement en kalkpoeder. Werkwijze als bij actieve kool.

Gebruikte methode	Portlandcement					Kalkpoeder	
	I	II	III	IV	V	I	II
Droogstoof	0.37	0.07	0.46	0.40	0.18	3.26	2.43
Dioxaanmethode	0.38	0.10	0.51	0.45	0.23	3.40	2.50

Tabak. Een afgewogen hoeveelheid tabak wordt precies 15 minuten geïmpregneerd met dioxaan, dat daarna gedecanteerd of afgefiltreerd wordt. Er is gebleken, dat na 15 minuten het dioxaan niet al het water uit de tabak haalt, maar dat de wateropneming steeds in gelijke mate met den impregneertijd toeneemt, wanneer steeds tabak wordt genomen van gelijke snij-grootte. Men verkreeg hiermede zeer goed reproduceerbare waarden.

Voor serie-bepalingen neemt men dus steeds ongeveer dezelfde hoeveelheid tabak (± 0.5 g), impregneert deze in 25 cm³ dioxaan, laat 15 minuten staan, giet de vloeistof door een zeefrechter in de meetcel en bepaalt de diëlectriciteitsconstante. Na de meting wordt het dioxaan uit de meetcel weer op de tabak gegoten en daarmede zoolang in aanraking gelaten, dat de diëlectriciteitsconstante een constante waarde heeft, dus al het water uit de tabak door het dioxaan is opgenomen (duur $\pm 1\frac{1}{2}$ uur). Deze laatste waarneming geeft ons den factor, waarmee het eerstgevonden vochtgehalte vermenigvuldigd moet worden, om het werkelijke te vinden. Deze proeven dienen voor eenige tabaksoorten herhaald te worden, om een overzicht te krijgen van de reproduceerbaar-

heid der methode. Voor serie-bepalingen is deze methode uitermate geschikt en zij wordt reeds door vele cigarettenfabrikanten gebruikt.

Marmelade. Afgewogen wordt 0.5—0.6 g stof, waaraan toegevoegd worden 25 cm³ dioxaan. Onder terugvloeiokoeling wordt 1 à 2 uur gekookt. Het is gewenscht, het zich aan den wand vastzettende residu een of tweemaal met een glasstaaf fijn te drukken. Na afkoeling wordt gecentrifugeerd en in het dioxaan op de bekende wijze het watergehalte bepaald, waaruit het percentage vocht in de marmelade wordt afgeleid.

Gevolgte methode.	Percentage water.	
	Proef 1.	Proef 2.
Genormaliseerde methode ⁴⁾	36.56	36.37
Methode van Pritzker ⁵⁾	36.36	37.00
Dioxaanmethode	36.20	36.10

De dioxaanmethode biedt hier het voordeel, dat zij 1 tot 2 uur duurt tegen de oudere methodes 1.5 tot 2 dagen.

Spinazie. De werkwijze is dezelfde als bij marmelade; de af te wegen hoeveelheid bedraagt 0.3 g.

Gevolgte methode.	% water.
Genormaliseerde methode ⁴⁾	91.85
Methode van Pritzker	91.00
Dioxaanmethode	91.58

Worst.

Afgew. hoev. stof in mg	% water dioxaanmethode	idem oude methode	factor (f)	
1.215	43.67	43.69	50.46	1.155
1.222	43.71			
1.252	43.93	43.90	50.90	1.158
1.218	43.96			
1.211	43.77	43.80	50.77	1.159
1.218	43.84			

Wij zien hieruit, dat de methode zeer goede resultaten geeft. De gemiddelde fout is 0.03 %. Door de waarde, gevonden met de dioxaanmethode, met een factor $f. = 1.157$ te vermenigvuldigen, wordt de waarde van het vochtgehalte, bepaald volgens de oude methode, gevonden.

Mout. Werkwijze als bij marmelade; af te wegen hoeveelheid 2 g fijn gemalen mout; kooktijd 30 min.

Gevolgte methode.	watergehalte
Droogstoofmethode (Ulsch)	8.99
Dioxaanmethode	8.97

Anorganische stoffen. Proeven werden genomen met tras.

Metingen om te constateeren of dioxaan uit droge tras (gedroogd in een droogstoof) stoffen opneemt, die de dielectriciteitsconstante van het dioxaan veranderen (proef 1) en of droog tras uit vochtig dioxaan meetbare hoeveelheden water opneemt (proef 2).

Proef	Beginconc. water.	Concentratie van het water in het dioxaan.			
		na 15 min.	25 min.	35 min.	1 uur.
1	0	0	0	0	0
2	146	146	146	146	146

⁴⁾ Het watergehalte wordt berekend uit het gemiddelde van het extractgehalte, bepaald met den pyknometer en uit de bepaling van het gehalte aan onoplosbare stoffen, n.l. door aftrekking van het gemiddeld extractgehalte en het percentage onoplosbare stof van 100.

⁵⁾ Door destillatie met tetrachlooraethaan.

⁶⁾ Het watergehalte wordt hier gevonden uit de gewichtsdaling bij droging bij 105°. Voor een volledige waterafgifte wordt de spinazie met puimsteen vermengd en gedroogd tot een constant gewicht.

Contrôle van de dioxaanmethode. Aan in een droogstoof gedroogde stof worden bekende hoeveelheden water toegevoegd, waarna het watergehalte met de dioxaanmethode bepaald wordt.

Afgew. hoev. tras in g	Toegev. hoev. water in mg	Hoev. water in het dioxaan in mg na			
		5 min.	15 min.	25 min.	1 uur.
3.454	181.3	147	177	182	181
3.673	118.5	109	118	119	118

De wateropneming uit vochtige tras duurt 15 tot 20 minuten.

Bepaling van het vochtgehalte van in lucht gedroogde tras:

Afgew. hoev. tras in g	Watergehalte (in %) dioxaanmethode		met droogstoof. (2 uur bij 120°)
	na 15 min.	na 40 min.	
8.016	0.94	0.94	0.93

Waterafgifte van tras in de droogstoof bij verschillende temperaturen en droogtijden.

Droogtijd.	Temperatuur.	% water.
12 uur	120°	0.98
1 uur	170°	1.18
2 uur	170°	1.19
1 uur	220°	1.38

De bepaling van het watergehalte met dioxaan gaf na 10 minuten koken een gemiddelde waarde van 1.40 %, welke overeenkomt met een droging in een droogstoof gedurende 2 uur bij 220°.

Kalkbrij. Uitgegaan werd van zuivere gebrande kalk (99.5 % CaO) die met water gebluscht werd en waarvan drie proefjes elk van 8 gram in drie exsiccatoren worden gebracht, welke resp. bevatten 50 %ig, 70 %ig en 85 %ig H₂SO₄ en wel zooveel hiervan, dat de opneming van water uit de kalk het percentage practisch niet verandert. Het zwavelzuur werd geregeld omgeschud.

Hieronder volgen de resultaten (het percentage water is berekend op de hoeveelheid brij, waarvan we uitgegaan zijn).

De onder het percentage zwavelzuur tusschen haakjes aangegeven getallen zijn de partieele drukken van den waterdamp boven dit zwavelzuur.

Percentage H ₂ O na	Concentratie van het zwavelzuur		
	50 % (6.5 mm)	70 % (1.3 mm)	85 % (0.15 mm)
0 dagen	100	100	100
2 "	89	79	54
4 "	65	8	0
6 "	9	0	—

Dezelfde proeven werden gedaan met de dioxaanmethode. Afgewogen werd ± 0.5 g kalkbrij, deze hoeveelheid werd gemengd met 25 cm³ dioxaan; na goed doorschudden en bezinken (10 minuten) werd gedecanteerd, waarna in het dioxaan het vochtgehalte werd bepaald. Het dioxaan werd na de meting weer op de kalk gegoten en deze handeling werd herhaald na resp. 20, 30 en 40 min.

Afgegeven hoeveelheid water (in % van de totale hoeveelh.)	
na	10 min.
	20 "
	30 "
	40 "
	96 %
	98 %
	99 %
	100 %

Wat de oude methode in eenige dagen te zien gaf, leert ons de dioxaanmethode in ruim een half uur.

Voor de practijk is het ook van belang de doorlaatbaarheid voor water te kennen (bijv. van lakken), de verschillende wijzen van wateropneming door ver-

schillende oppervlakken, en het afgeven van water (drogende eigenschappen).

a. *Bepaling der doorlaatbaarheid voor water.* Hiervoor is door Dr. Waldschmidt een meetcel uitgewerkt, zooals weergegeven in fig. 8. Er zijn proeven genomen met japanlak en in alcohol opgeloste schellak, welke proeven ons hebben laten zien, dat bij gelijke laagdikte japanlak in denzelfden tijd ongeveer tweemaal zooveel water doorlaat als schellak. De proeven zijn gedaan bij kamertemperatuur met koud water, de omstandigheden dus, zooals die in de praktijk voorkomen. Daar het hier betreft zeer kleine hoeveelheden water, die door de laag heendringen, is de diëlectrische methode wel de meest geschikte, ook om het feit, dat zij weinig tijd kost (± 2 uur).

Het diëlectricum van de meetcel (fig. 8) bestaat uit droog filtreerpapier d, waarom de 2 elektroden

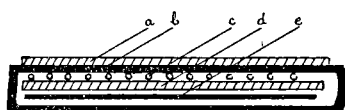


Fig. 8. Cel voor het meten van de doorlaatbaarheid voor water van lakken.
a. nat filtreerpapier. b. laklaag. c. condensatorplaat (gaasje). d. filtreerpapier. e. condensatorplaat.

zich bevinden, een metalen plaat of gaasje e, en een kopergaasje c. De oppervlakte van deze elektroden is ca. 10 cm². Het geheel wordt in een hermetisch gesloten enveloppe gestoken en ziet er uit als een briefje, waaruit de toevoerdraden steken. Men dompelt het briefje korten tijd in de te onderzoeken lak en laat het daarna drogen. De taak van het papieren omhulsel is om te beletten, dat er andere stoffen dan water in het diëlectricum d komen. Bij het openen van het omhulsel is n.l. gebleken, dat dit alleen van lak doordrongen was. Na eenige dagen drogen wordt de dikte van de laag gemeten.

Voor de meting van de doorlaatbaarheid voor water legt men op de laklaag een nat filtreerpapierje van 6 cm² en de meetcel wordt ter voorkoming van uitdroging en verwarming in een afgesloten vat gedaan. Op bepaalde tijden wordt nu een meting gedaan en uit de grafiek de doorlaatbaarheid voor water bepaald.

Men zou een dergelijke meetcel ook kunnen gebruiken voor de meting van de doorlaatbaarheid voor gasen. Daartoe wordt de laklaag door een gasfilter vervangen en wordt de doorgelaten hoeveelheid gas diëlectrisch gemeten door haar te laten absorbeeren door een vloeistof, waarin het filtreerpapier d in fig. 8 gedrenkt is.

b. *De verschillende wijzen van wateropnemen door verschillende oppervlakken.* Wordt een volkomen droge stof met droog dioxaan gemengd en hieraan water toegevoegd, dan zal het water zich verdeelen over de droge stof (voornamelijk aan het oppervlak) en het dioxaan. De opneming van het water door de vaste stof duurt eenigen tijd, waarna zich een z.g. adsorptie-evenwicht instelt. De ligging hiervan hangt af van de hygroscopiciteit van de stof, terwijl de snelheid, waarmede dit evenwicht zich instelt, afhankelijk is van het adsorbeerend oppervlak. Bij poeders met een kleine korrelgrootte zal het evenwicht zich sneller instellen dan bij die met groote korrelgrootte.

Bij meelsoorten van verschillende kwaliteit vindt men derhalve ook een verschillenden tijd voor het instellen van het adsorptie-evenwicht en hierin ligt een methode om meelsoorten te onderscheiden. Voor een vochtbepaling met behulp van dioxaan is het noodzakelijk, dat het adsorptie-evenwicht aan den kant van dioxaan ligt, en dat het evenwicht zich zoo snel mogelijk instelt, waartoe de stof onder dioxaan fijn-gemalen moet worden met behulp van een dioxaan-molen.

c. *De drogende eigenschappen van een brij.* Deze worden bepaald door de brij in een bakje te brengen, waarvan de bodem als condensatorplaat fungeert, terwijl de 2de condensatorplaat (de deksel) een kopergaasje is, zoodat de brij water kan afstaan, wat we diëlectrisch kunnen nagaan.

Behalve deze bepalingen zijn er nog een reeks andere toepassingsmogelijkheden der diëlectriciteitsconstante voor de chemische industrie: a. Verscherpte kookpuntsanalyse; b. Contrôle op de zuiverheid van vloeistoffen; c. Bepaling van sedimentatie-snelheden van poeders.

a. *Verscherpte kookpuntsanalyse.* Hierbij wordt door een voortdurende contrôle van de ϵ der fracties een scheiding verkregen, die belangrijk nauwkeuriger kan zijn dan door contrôle met behulp van het kookpunt. Verder behoeft er bij deze contrôle niet gelet te worden op den druk, waaronder we destilleeren. Vooral bij het destilleeren in vacuum, speciaal hoogvacuum, is dit een zeer mooie methode om elke gewenschte fractie te krijgen, daar hier de kooktemperatuur geen absoluut betrouwbare contrôle is. Bij destillatie onder gewonen druk heeft men het voordeel, dat men geen rekening behoeft te houden met den barometerstand.

De methode is uitermate geschikt als bedrijfscontrôle. Men wil b.v. bij een destillatie een stof verkrijgen met een bepaalde zuiverheid (b.v. een diëlectriciteitsconstante van 2.25—2.35). Zoodra nu het destillaat een waarde van ϵ van 2.25 heeft gekregen, wordt automatisch de opvangkolf voor de zuivere stof ingeschakeld, welke uitgeschakeld wordt, zoodra de waarde van ϵ van 2.35 wordt overschreden. Voor het geval, dat de voorloop een $\epsilon = 2.35$ heeft en de naloop een $\epsilon = 2.25$, zijn deze grenzen omgekeerd.

De kookpuntsanalyse met behulp van andere fysische constanten (s.g., brekingsindex, opt. draaiing, refractie) heeft het nadeel, dat ze dikwijls ongewoeliger is en niet gedurende de destillatie is uit te voeren.

Als voorbeeld van een dergelijke kookpuntsanalyse nemen we technisch dioxaan, waarvan de destillatie moeilijkheden met zich brengt, daar het kookpunt (101° C) zeer dicht ligt bij dat van water. Als uitgangspunt werd genomen technisch dioxaan, dat aan een Vigreux-destillatie werd onderworpen ⁷⁾, en waarvan 8 fracties werden opgevangen. Van elke fractie is bepaald het smeltpunt en de diëlectriciteitsconstante. We zien uit de grafieken (fig. 9), dat het onderscheid tusschen de fracties, vooral die van de 7e en 8e, wat betreft smeltpunt en diëlectriciteitsconstante, belangrijk grooter is dan de kookpunten (fig. 10). De smeltpunten zijn hier tot 0.02° nauwkeurig bepaald. Hieruit spreekt het voordeel van de

⁷⁾ Waarnemingen van het dielcometer-laboratorium te Berlijn.

bepaling der diëlectriciteitsconstante, vooral ook omdat men haar gedurende de destillatie kan ver-

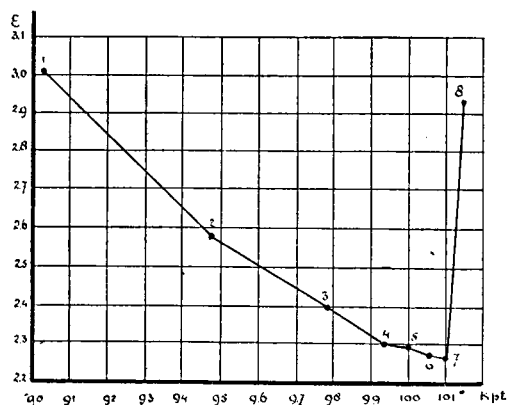


Fig. 9.

richten. De bepaling van het smeltpunt gedurende de destillatie is niet mogelijk.

Dit is slechts één voorbeeld waarbij de bepaling

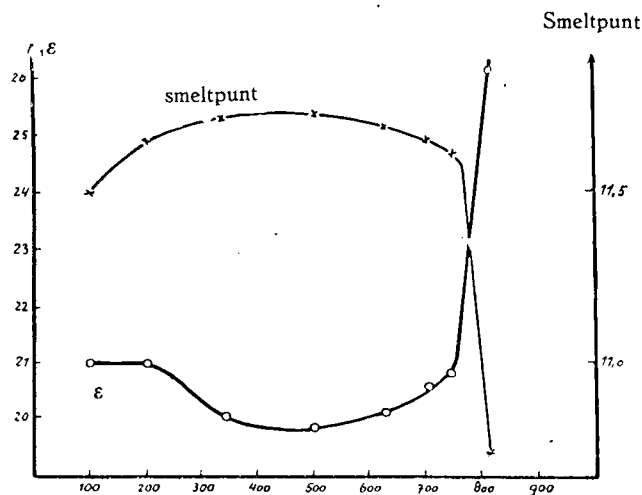


Fig. 10. Verscherpte kookpuntsanalyse van technisch dioxaan.

der diëlectriciteitsconstante ons een oplossing geeft bij destillaties. Voor elke stof is dit natuurlijk anders, en vanzelfsprekend zullen er ook gevallen zijn, waarbij de controle door bepaling der diëlectriciteitsconstante minder nauwkeurig is dan de kookpuntscontrole.

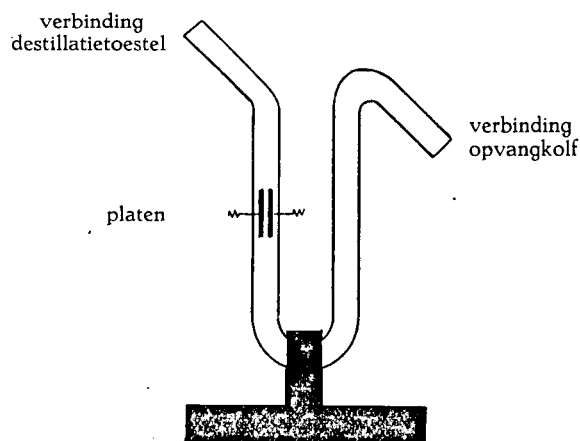


Fig. 11. Doorloopcel.

Fig. 11 geeft het schema van een doorloopcel, waarmee men de ϵ van de fracties gedurende de

destillatie kan bepalen en waarvan de uitvoering afhangt van het destillatie-toestel. De cel moet voor destillaties in het laboratorium wel zoo klein mogelijk gehouden worden.

b. *Contrôle op de zuiverheid der stof.* Bij aetherische oliën en reukstoffen speelt de bepaling der diëlectriciteitsconstante een groote rol⁸⁾, vooral voor de controle van veroudering, oxydatie, polymerisatie, enz. De diëlectriciteitsconstante staat hier als fysische constante naast het s.g., de draaiing van het polarisatievlak en den brekingsindex. De bepaling van het s.g. komt voor deze bepalingen niet in aanmerking, omdat deze varieert tusschen 0.8 en 1.15 en verontreinigingen zoo weinig invloed hebben, dat een nauwkeurige bepaling absoluut noodzakelijk is, minstens in 3 decimalen, wat een zeer tijdroovend werk is. De draaiing van het polarisatievlak is alleen belangrijk bij optisch actieve stoffen, zoodat voor de meeste der bovengenoemde bepalingen de refractometer het aangewezen instrument was.

De diëlectriciteitsconstante heeft t.o.v. den brekingsindex de volgende voordeelen: a) Ze is veel gevoeliger, d.w.z. heeft meer uiteenlopende waarden voor verschillende stoffen, wat blijkt uit ondervolgend staatje. b) Ze is relatief minder afhankelijk van de temperatuur, waardoor thermostaten dikwijls kunnen vervallen.

We geven hier een klein overzicht van eenige aetherische oliën met hun diëlectriciteitsconstante en brekingsindex.

Stof	ϵ	Brekingsindex $N_D/20^\circ$
Dipenteen	2.30	1.472
Limoneen	2.36	1.475
Pineen	2.60	1.465
Terpentijnolie	2.75	1.481
Phenylæther	3.90	1.583
Anijsolie	4.70	1.516
Benzaldehyde	18.0	1.546

Bij verschillende alcoholen vertoont de diëlectriciteitsconstante, juist als N_D , maar dan in veel grootere mate, een regelmatige verandering met het aantal C-atomen.

Alcohol	Aantal koolstof-atomen	ϵ	$N_D/20^\circ$
Methylalcohol,	1	33.7	1.329
Aethylalcohol	2	26.0	1.361
n.Propylalcohol	3	21.8	1.386
n.Butylalcohol	4	17.8	1.399
n.Amylalcohol	5	15.8	1.414

Ook bij de verschillende isomeren geeft de diëlectriciteitsconstante een belangrijk grooter onderscheid dan de brekingsindex.

Alcohol	Diëlectriciteitsconstante	$N_D/20^\circ$
n.Butylalcohol	17.8	1.399
iso „	18.7	1.396
sec. „	15.5	1.397
tertiair „	11.4	1.387

Bij aetherische oliën is het verder van groot belang, na te gaan, hoe de diëlectriciteitsconstante verandert bij het langer staan der olie, dus als maat voor de verscheheid en houdbaarheid van de olie, daar de andere fysische constanten ons hierover geen goed beeld gaven. Eenige proefjes olie werden daartoe aan den invloed van zonlicht en lucht bloot-

⁸⁾ J. G. Kowalew en W. W. Illiaronow, J. prakt. Chem. 135, 305 (1932).

gesteld en ongeveer 20 maal per dag doorgeschud; na 1, 2 en 3 maanden werd de verandering der diëlectriciteitsconstante gemeten.

Olie	Diëlectriciteitsconstante			
	Versche olie	na 1 maand	2 maanden	3 maanden
Anijsolie	3.69	4.73	8.00	9.85
Pepermuntolie	6.57	6.56	7.95	9.18
Lavendelolie	5.21	6.83	7.47	7.91
Terpentijnolie	2.56	3.89	5.28	6.66
Kruidnagelolie	8.28	8.13	8.04	7.95

Behalve op het gebied der aetherische oliën zal de bepaling der diëlectriciteitsconstante ook bij andere oliën een belangrijke rol spelen. Proeven worden genomen bij *smeeroliën* (de diëlectriciteitsconstante als criterium voor de bruikbaarheid der olie), bij het *polymerisatieproces lijnolie-standolie*, waar het gedurende het polymerisatie-proces zeer moeilijk is uit te maken hoever dit reeds gevorderd is. De diëlectriciteitsconstante kan zonder bezwaar in den ketel gemeten worden, en uit haar verloop bepaald worden hoever het proces gevorderd is.

Voor *harsen*, speciaal *kunstharsen*, is de diëlectriciteitsconstante karakteristiek voor de eigenschappen, die deze harsen aan verven of vernissen geven bij droging, d.w.z. de eigenschappen van de verflaag. Deze eigenschappen kunnen op de gewone wijze eerst na eenige dagen bepaald worden. De harsen worden gesmolten in de cellen gebracht; de meting geschiedt bij kamertemperatuur.

Toepassing van de bepaling der diëlectriciteitsconstante bij bloedonderzoek en in biologische laboratoria, voor de bestudeering der adsorptie van gasen door planten is, naar verluidt, in studie genomen.

We zien hieruit de talloze toepassingsmogelijkheden van deze constante in de chemie.

In technische bedrijven kan ze ook een groote rol spelen; o.a. voor de bepaling van sedimentatie-snelheden en korrelgrootten, en de bepaling van draaddikten, zeer dunne lagen (b.v. verf- en laklagen), ook in natten toestand⁹⁾.

Bepaling van sedimentatie-snelheden en korrelgrootten van poeders, waarvoor we cellen van onder-volgende constructie noodig hebben. Fig. 12 geeft aan een speciale sedimentatie-cel, terwijl fig. 13 aan-geeft een cel, waar poeders op hun korrelgrootte en homogeniteit onderzocht kunnen worden. De sedi-mentatie-cel bestaat, zooals de figuur laat zien, uit twee verticale condensatorplaten, die een verande-ring van capaciteit zullen vertoonen, wanneer het poeder gaat bezinken.

De meting geschiedt nu als volgt. Het poeder met de vloeistof, waarin de sedimentatie-snelheid wordt gemeten, wordt in de cel gebracht en goed doorgeschud, zoodat het poeder zich gelijkmatig in de vloeistof verdeelt. De cel wordt verticaal opgesteld en de diëlectriciteitsconstante op gezette tijden ge-meten, waarbij men onderstaande grafieken kan verkrijgen, wanneer de diëlectriciteitsconstante (of

alleen maar de schaalaflezing, daar de absolute waarde van ϵ hier geen rol speelt) en de tijd graphisch worden afgezet.

Fig. 14 geeft de sedimentatie-curve van een homo-geen poeder. Bij tijdstip 1 passeert de bovenste laag den bovenkant der condensatorplaten, en nu ont-

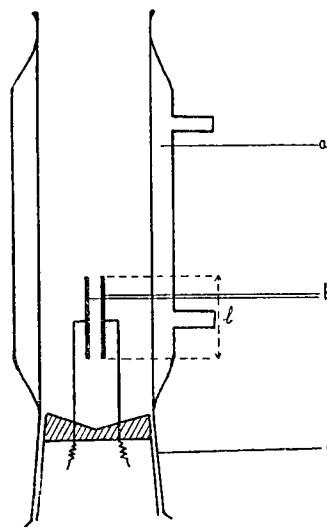


Fig. 12. Sedimentatiecel. a. watermantel. b. condensatorplaten. c. slijpstuk.

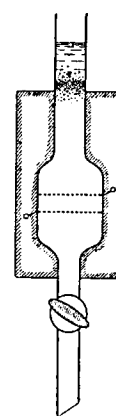


Fig. 13.

staat een verandering in de capaciteit van den condensator, omdat een gedeelte van het diëlectricum nu zuivere vloeistof is. Dit gedeelte neemt lineair

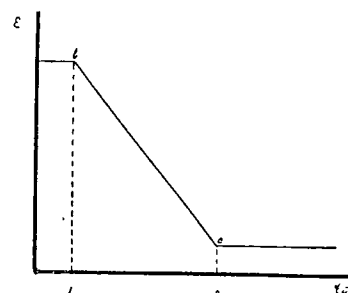


Fig. 14. Sedimentatiecurve van een homogeen poeder.

met den tijd toe. Het stuk bc is dus recht. Als de bovenste laag den onderkant der platen is gepas-seerd, blijft de capaciteit constant en loopt de curve weer horizontaal. 1—2 geeft den tijd aan, die de bovenste laag bij een homogeen bezinkend poeder, dus ook alle korrels, noodig hebben gehad om de lengte 1 der platen af te leggen. Hieruit wordt de

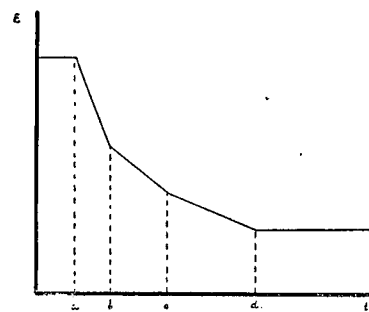


Fig. 15. Sedimentatiecurve van een poeder met 2 korrelgrootten. sedimentatie-snelheid berekent. Fig. 15 geeft een sedimentatie-curve van een poeder uit 2 korrel-grootten bestaande. Poeder 1 bezinkt sneller dan

⁹⁾ Zie verder mijn publicaties in: „Het Gas” (April 1935), De vochtbepaling in kolen; in „Staal” (Mei 1935), Bepaling van draaddikten, sedimentatiesnelheden en de vochtbepaling in gieterijzand; in „De Gieterij” (Juni 1935), Bepaling van sedi-mentatiesnelheid, korrelgrootte en het vochtgehalte van vorm-en kernzand; in het „Polytechn. Weekblad” (25 Juli 1935 en volgende nummers), Technische toepassingen der diëlectriciteits-constante; in „Radio-Centrum” (21 Juni 1935), Nauwkeurigere beschrijving van het principe der capaciteitsmeting.

poeder II. Wanneer de bovenste laag van poeder I den bovenrand der platen bereikt heeft, ontstaat een knik in de curve, die weer van richting verandert, wanneer de bovenste laag van poeder II den bovenkant der platen gepasseerd is. In de figuur is dan ac de tijd, dien poeder I, en bd die, welken poeder II over den weg 1 doet.

De ϵ van sedimenteervloeistof en poeder moeten liefst zooveel mogelijk in waarde verschillen. Men neemt als sedimentatie-vloeistof, glycerine of mengsels van glycerine met dioxaan, zuiver dioxaan of dit gemengd met paraffine-olie.

Wanneer de poeders in de vloeistof een lading kunnen hebben (bijv. zwavel), zal de spanning, die op de platen komt te staan, een invloed hebben op de sedimentatie-snelheid, zoodat de gevonden waarde niet juist is. Men kan dit constateeren door twee metingen te doen, in het eerste geval de platen voortdurend onder spanning, in het tweede geval slechts dan wanneer een meting wordt verricht. Ontstaan volkomen gelijke curven, dan behoeft men gedurende de meting geen voorzorgen te nemen, en kan deze continu geschieden, in het andere geval zullen we slechts spanning op de platen brengen, wanneer een meting gedaan wordt en het aantal hiervan niet noodeloos vergrooten.

Een tweede uitvoering van sedimentatie-cel, echter meer bedoeld voor contrôle van korrelgrootten, vinden we in fig. 13. Daarbij gaat het poeder tijdens het bezinken van de eene plaat naar de andere (de platen zijn dan gaasjes, zoodat het poeder er gemakkelijk doorheen kan vallen). Weer wordt een grafiek gemaakt en kunnen we de volgende curven krijgen (fig. 16): a) een curve met een uitgesproken maximum en 2 keerpunten wijst op één bepaalde korrel-

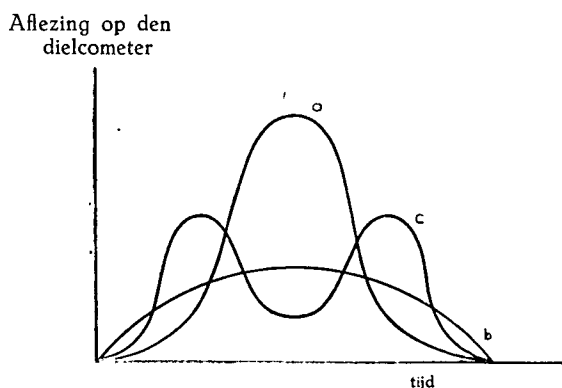


Fig. 16.

soort, b) een curve, die ontstaat bij 2 korrelgrootten van dezelfde stof, dus met dezelfde ϵ , c) een curve, die ontstaat bij verscheidene korrelgrootten.

Sedimentatie-snelheden kunnen uit deze curven moeilijk afgelezen worden, zoodat de eerste methode hiervoor te verkiezen is.

In dit artikel heb ik laten uitkomen, welke toepassingsmogelijkheden dielectriciteitsconstante- (c.q. capaciteits)-metingen voor chemie en techniek kunnen geven. Ik ben overtuigd, dat de chemicus, die ook een kijk heeft op elektrische metingen, nog meer toepassingen zal vinden.

Zusammenfassung.

Eine neue physikalische Grösse, die Dielektrizitätskonstante, welche erst heute mit den jetzigen verfügbaren technischen Mitteln auch für Chemiker rasch und zuverlässig zu bestimmen ist, findet ein sehr grosses Anwendungsgebiet in den chemischen und verwandten Industrien. Der hohe Wert der Dielektrizitätskonstante für Wasser macht sie ausgezeichnet brauchbar für Schnellwasserbestimmungen, wobei es zwei Methoden gibt, nämlich die direkte Messung zwischen zwei Kondensatorplatten, und die Methode nach Prof. Ebert D.R.P.a., bei der das Wasser dem Stoff von Dioxanen entzogen wird.

Die weiteren Anwendungsmöglichkeiten, z.B. die sogenannte „verschärfte Siedeanalyse“, Untersuchungen von Flüssigkeiten auf Reinheit, Bestimmung von Sedimentationsgeschwindigkeiten, Ueberwachung von Korngrößen, Drahtdickekontrolle, usw. usw., sind ebenfalls beschrieben.

Scheveningen, Juli 1935.

637.344.8 : 543.8

EEN SNELLE CASEÏNEBEPALING IN KARNEMELKSPAP

door

F. TH. VAN VOORST.

Toen de huisvrouwen het maken van karnemelkspap hoe langer hoe meer gingen overlaten aan de melkinrichtingen en zuivelfabrieken, lag het voor de hand, dat de levensmiddelencheikundigen zich met het onderzoek van dit voedsel gingen bezighouden. Het oudste onderzoek hierover is van Filippo¹⁾, die het caseïnegehalte en het draaiingsvermogen als controlemiddelen gebruikte. Hij stelde als eisch, dat in 1 l karnemelkspap ten minste 0.8 l karnemelk verwerkt moest zijn, een eisch, die door den Codex Alimentarius (Melk) en het Melkbesluit is overgenomen. Noch codex, noch melkbesluit geven echter een methode van onderzoek aan.

Later heeft Van Raalte²⁾ een eenvoudige methode uitgewerkt ter bepaling van het melkzuur- en het melksuikergehalte. Op de vergadering van het Genootschap voor Melkkunde, waar hij van zijn methode mededeeling deed, merkte Dr. Mol (Alkmaar) op, dat, wil men niet uitsluiten, dat in plaats van karnemelk gedeeltelijk wei gebruikt wordt, men ook steeds een caseïnebepaling (volgens Filippo) zal moeten doen. Ir. Kauffman (Leeuwarden) voegde hieraan toe, dat op zijn dienst jaarlijks 500 caseïnebepalingen werden gedaan en dat hij er gaarne op de volgende vergadering meer van wilde zeggen.

Inderdaad volgt dan in de vergadering van 1931 een mededeeling³⁾ over een verkorte methode ter bepaling van het caseïnegehalte in karnemelkspap.

De wijziging, door Havinga en Kauffman aangebracht in de methode Filippo, is deze, dat men een gedeelte van de uit de karnemelkspap gemaakte op-

¹⁾ J. D. Filippo, Chem. Weekblad 16, 41 (1919).

²⁾ A. van Raalte, Handelingen Genootsch. Melkkunde 1930.

³⁾ J. S. Havinga en M. Kauffman, Handelingen Genootsch. Melkkunde 1931.

lossing Kjeldahl en niet de uit de oplossing afgescheiden caseïne.

Duidelijkheidshalve laten wij hieronder de voorschriften volgen in den vorm waarin wij deze gebruikten:

Methode Filippo: 50 g pap wordt in een porcelenen schaal afgewogen, bedekt met 25 cm³ water en 10 cm³ n natronloog, op een waterbad tot 40° C verwarmd, afgekoeld en nogmaals op 40° C verwarmd. Na afkoeling spoelt men de pap met ongeveer 250 cm³ 1 % natriumoxalaatoplossing over in een maatkolf van 500 cm³, laat onder herhaald omschudden 1 uur staan en vult met de natriumoxalaatoplossing bij. Na 1 dag staan pipetteert men 200 cm³ der bovenstaande vloeistof af in een Erlenmeyer van 500 cm³, voegt 5 cm³ n zwavelzuur en 200 cm³ alcohol van 96 % toe, laat 1 nacht staan, filtreert af, wast het neerslag met alcohol van 50 % uit, droogt en bepaalt in het neerslag de stikstof volgens Kjeldahl. Indien na het overdestilleeren van het gevormde ammoniak a cm³ 0.1 n zuur verbruikt zijn, vindt men het caseïnepercentage uit: 0.0447 a.

Methode Havinga-Kauffman. Uit de bovenverreken bezonken natriumoxalaathoudende oplossing pipetteert men 100 cm³ in een Kjeldahlkolf, desttrueert en vindt na overdestilleeren het caseïnepercentage uit: 0.0715 b, waarin b het aantal verbruikte cc 0.1 n zuur.

Volledigheidshalve zij hieraan toegevoegd, dat Havinga en Kauffman aannemen, dat 73 % van het melkeiwit uit caseïne bestaat.

Uit bovengegeven voorschriften ziet men, dat de methode-Havinga een aanzienlijke verkorting is van de methode-Filippo en alcoholgebruik overbodig maakt. Bovendien mag worden opgemerkt, dat de destructie van de papoplossing aanzienlijk sneller verloopt dan die van de gedroogde caseïne, verkregen volgens de methode-Filippo. Dit is voor ons aanleiding geweest bij deze laatste methode de caseïne nog vochtig (van alcohol van 50 %) in de Kjeldahlkolf over te brengen, ongeveer 50 cm³ water toe te voegen en daarna op de gebruikelijke wijze te Kjeldahlen. Inderdaad bleek op die wijze de destructie belangrijk sneller te verlopen.

De door Havinga en Kauffman in hun bovengenoemde publicatie vermelde goede overeenstemming in uitkomsten der methodes-Filippo en -Havinga kunnen wij uit eigen ervaring bevestigen.

Wij zullen thans een methode beschrijven, volgens welke het ons mogelijk bleek het caseïnegehalte van karnemelkspap in nog korteren tijd te bepalen; men kan haar beschouwen als een gewijzigde methode-Havinga, waarbij een geringere hoeveelheid wordt gedesttrueerd en de ammoniakdestillatie wordt vervangen door een ammoniumtitratie volgens Sørensen.

Na eenig voorloopig onderzoek voldeed ons het volgende voorschrift: 50 g pap wordt in een porcelenen schaal afgewogen, bedekt met 25 cm³ water, 10 cm³ n natronloog en eenige druppels phenolphthaleïne, op een waterbad tot 40° C verwarmd, afgekoeld en nogmaals tot 40° C verwarmd. Na afkoeling spoelt men de pap met ongeveer 250 cm³ 1 % natrium-oxalaatoplossing over in een maatkolf van 500 cm³, laat onder herhaald omschudden 1 uur staan en vult met de natriumoxalaatoplossing bij.

Na een nacht staan pipetteert men 10 cm³ in een Kjeldahlkolfje van 100 cm³, verhit met 2 cm³ zwavelzuur van 96 % tot al het water is verdampt en de zwarte inhoud glad van den wand afloopt, laat afkoelen, voegt 1 cm³ waterstofperoxyde-oplossing van 30 % toe en verhit tot de vloeistof kleurloos is. De inhoud van de kolf wordt na afkoeling met water verdund, overgespoeld in een Erlenmeyer van 300 cm³, geneutraliseerd, eerst met 4 n natronloog, daarna met 0.1 n, tot juist neutraal op methylood, bedekt met 10 cm³ op phenolphthaleïne geneutraliseerde formaline en ten slotte op laatstgenoemden indicator getitreerd met 0.1 n natronloog.

Een blanco-bepaling wordt eraan toegevoegd; men lette erop, dat men het mengsel van zwavelzuur en waterstofperoxyde tot op ongeveer de helft verkookt, zoodat alle zuurstof zeker verdreven is.

De door ons verkregen titercijfers liggen tussen 2 en 3.5 cm³ en kunnen zonder bezwaar aanvaard worden wegens den kleinen omrekeningsfactor: caseïnepercentage = 0.715 a (a is het aantal cm³ 0.1 n loog verbruikt bij de titratie). De omslag bleek in alle gevallen scherp te zijn en de overeenstemming tusschen duplobepalingen was goed.

Hieronder volgt een overzicht van de verkregen cijfers:

Journalnummer	Methode-Havinga	Methode-Van Voorst
868	2.21, 2.23, 2.25	2.25, 2.25, 2.25, 2.34, 2.28, 2.34
928	1.62, 1.62, 1.61	1.50, 1.57, 1.57
948	2.42, 2.42, 2.38	2.43, 2.43
968	1.98, 2.04, 2.03	2.04, 2.04
988	2.22, 2.17, 2.14	2.18, 2.22
990	2.15, 2.13, 2.14	2.15, 2.15
1089	2.56, 2.66	2.54, 2.57
1159	2.13	2.09, 2.09

Alkmaar, Keuringsdienst voor Waren, Juli 1935.

BOEKAANKONDIGINGEN.

662.76.075.8 + 662.763.2(022)

P. Schläpfer, Die Aufwertung des Wassergases durch Karburieröle; P. Schläpfer und S. Schaffhauser, Studien über die Untersuchung und Bewertung von Karburierölen. Eidgenössische Materialprüfungsanstalt an der E. T. H. in Zürich, Bericht no. 68, Zürich, 1934, 21 × 30 cm, 64 pp.

Deze overdrukjes uit het „Monatsbulletin des Schweiz. Vereins von Gas- und Wasserfachmännern“ geven de onderzoeken weer, die gedaan werden ter verbetering van de stookwaarde van watargas in de gasfabrieken, door toevoeging van carbureerolie, waarbij hoofdzakelijk gezocht werd naar de beste temperatuur voor de ontleding van de olie. Het tweede artikel beschrijft de onderzoeken ter bepaling van de karakteristieke eigenschappen van verschillende soorten carbureerolie, waarbij tevens gezocht werd naar eenvoudige analysemethodes om de waarde van dergelijke olie te bepalen.

De verkregen resultaten worden weergegeven door een groot aantal curven en tabellen, die belangrijke gegevens bevatten voor verschillende soorten olie.

C. Landweer.

* * *

661.993(022)

Jürgen Schmidt, Das Kohlenoxyd, seine Bedeutung und Verwendung in der technischen Chemie. Leipzig, Akad. Verlagsges. m.b.H., 1935, 235 pp., 16 × 23 cm, RM. 15.—, geb. RM. 16.50.

Met de sterke toeneming van de belangstelling der

chemische industrie voor de verwerking van gassen, neemt ook de behoefte aan monografieën, die dit gebied ontsluiten, voortdurend toe. Het voor ons liggende boek over het koolmonoxyde voorziet zeker voor zijn deel in deze behoefte; het is een uitstekende monografie, waarin het belangrijkste uit de zoo omvangrijke octrooi- en tijdschriftliteratuur over dit onderwerp verdienstelijk is samengevat.

Na een bespreking der ontstaans- en bereidingswijzen van koolmonoxyde worden de in de techniek gebruikte gassoorten besproken, waarin koolmonoxyde voorkomt; een interessant overzicht wordt gegeven van de verwijdering van het koolmonoxyde uit deze technische gassen (waarbij aan de tegenwoordig zoo belangrijke waterstofwinning speciale aandacht wordt gewijd), van de technische syntheses, die met behulp van koolmonoxyde in het groot worden uitgevoerd (b.v. de methanol-, de benzine-, de mierenzuursynthese e.a.) en van de verdere toepassingen en toepassingsmogelijkheden van koolmonoxyde (b.v. bij de ertsreductie, de gasroetfabricatie enz.). Het boek besluit met lezenswaardige hoofdstukken over de analyse en de physiologische werking van het koolmonoxyde.

Een boek, dat geïnteresseerden in dit gebied, zeker kan worden aanbevolen.

G. Berkhoff.

* * *

677.41 (0 61.6)

Mitteilungen der Textilforschungsanstalt Krefeld e.V., Band X, 1934, 52 pp., 24 × 31 cm.

Band X van bovengenoemde „Mitteilungen” bevat onder meer een verhandeling over het verwerken van natuurzijden (grège) garens op den weefstoel, waarbij ook aan het „lussen- en pluizen-vraagstuk” bijzondere aandacht wordt besteed. Het is te hopen, dat spoedig een soortgelijk opstel over kunstzijde volgt, daar bij dit textielproduct het genoemde vraagstuk evenzeer een zekere bekendheid, om niet te zeggen beruchtheid, geniet. Het zal daarbij ongetwijfeld interessant zijn, ook iets te vernemen omtrent de opvattingen van het instituut aangaande het ontstaan en de middelen ter verbetering van dit euvel.

Verder moge nog genoemd worden een onderzoek over de bepaling van de gelijkmatigheid van den titer van kunstzijde in den loopenden draad.

Zooals te verwachten is, zijn enkele artikelen gewijd aan de „Ersatz”, de vervanging van natuurvezels door kunstmatige, hetgeen begrijpelijk is in verband met den dreigenden grondstoffen nood in Duitschland.

J. R. N. van Kregten.

* * *

54 : 92 K

August Kekulé von Richard Anschütz. Band I: Leben und Wirken (mit Titelbild, 119 Abbildungen im Text und auf 20 Tafeln und einem Faksimile), 708 pp., Band II: Abhandlungen, Berichte, Kritiken, Artikel, Reden (mit 5 Abbildungen im Text und 3 Tafeln), 960 pp. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin W. 10, Corneliusstrasse 3; 1929. Prijs RM. 120.—.

Een vraag, tot ons gericht met betrekking tot het eerste internationale congres van chemici, geeft aanleiding hier nogmaals de aandacht te vestigen op deze fraaie uitgave, waarvan vooral deel I bij zeer velen belangstelling zal wekken. Over menigen chemicus uit Kekulé's tijd vindt men bijzonderheden vermeld, dikwijls verlicht met een portret; maar overal treedt de merkwaardige figuur van den grondlegger der benzoltheorie naar voren.

Ook indien men niet organicus is, geraakt men telkens verdiept in dit omvangrijke boek, dat een schat van gegevens bevat ter kenschetsing van een zeer belangrijke periode in de ontwikkeling der chemie.

Nu het op 3 September van dit jaar 75 jaar geleden is, dat het eerste internationale congres van chemici bijeenkwam, zal menigen dit boek ter hand nemen voor het

verslag van deze interessante bijeenkomst (zie deel I, blz. 183—209 en 671—691), waarover men ook Lothar Meyer's „Anmerkung” in de Deutsche bewerking van Cannizzaro's „Sunto di un corso di filosofia chimica” (Ostwald's Klassiker, No. 30) raadplege¹⁾.

W. P. Jorissen.

* * *

546(021)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, bearbeitet von R. J. Meyer. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin W. 10, Corneliusstrasse 3.

Reeds menige aflevering van dit onmisbare werk is in vorige jaargangen van dit weekblad besproken.

Thans, nu ons weer verscheidene nummers in handen zijn gekomen, mag het voldoende zijn, wanneer de inhoud van deze hier wordt medegedeeld:

Eisen- und Stahllegierungen. Patentsammlung geordnet nach Legierungssystemen von Dipl.-Ing. A. Grützner, Oberregierungsrat und Mitglied des Reichspatentamtes; zugleich Anhang zur Metallurgie des Eisens in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (1932, 308 pp., RM. 32.—). De octrooien zijn in tabellen verzameld, die de samenstelling, eigenschappen en literatuur vermelden. De gevolgde wijze van indeeling vergemakkelijkt in hooge mate het opzoeken van de gewenschte alliages; bespaart het tijdroovende zoeken in verzamelingen van octrooien en refereerende tijdschriften.

System-Nummer 59: *Eisen*, Teil A, Lieferung 5 (1933, pp. 847—1166, RM. 50.—, bij abonnement RM. 43.50), met de inhoudsopgave. Het hoofdstuk „Gewinnung des technischen Eisens” is daarmede tot afsluiting gekomen. Het vormt een volledige, op modernen grondslag berustende metallurgie van het ijzer. De bewerker is Prof. Dr. Ing. R. Durrer.

System-Nummer 8: *Jod*, Lieferung 2 (1933, pp. 245—660, met inhoudsopgave; RM. 68.50, bij abonnement RM. 60.—). Met deze aflevering is het deel, dat de halogenen behandelt (systeem-nummers 5, 6, 7 en 8), afgesloten.

System-Nummer 4: *Stickstoff*, Lieferung 1 (1934, 282 pp., met inhoudsopgave, RM. 43.—, bij abonnement RM. 38.—).

System-Nummer 35: *Aluminium*, Teil A, Lieferung 1; Teil A, Lieferung 2; Teil B, Lieferung 2 (1934, resp. A. pp. 1—284, pp. 285—450 en B. pp. 309—613; prijzen resp. RM. 43.— (bij abbon. RM. 38.—), RM. 26.— (bij abbon. RM. 22.50) en RM. 49.—).

System-Nummer 59: *Eisen*, Teil A, Lieferungen 6 u. 7 (1934, A. pp. 1167—1420 en pp. 1421—1634, met inhoudsopgave; prijzen resp. RM. 36.— (bij abbon. RM. 31.50) en RM. 41.50 (bij abbon. RM. 36.—)).

System-Nummer 53: *Molybdän* (1935, pp. 1—393), RM. 64.—.

Elk nummer vermeldt de namen van hen, die voor den inhoud verantwoordelijk zijn. Onder de beproefde leiding van Prof. R. J. Meyer is de bewerking in goede handen.

Indien men in een aflevering bladert of een onderwerp, dat zijn belangstelling heeft, opzoekt, wordt men getroffen door de schat van gegevens, die in een klein bestek bijeengebracht is. Daar de verschijning begrijpelijkerwijs niet snel kan plaats vinden, worden de kosten, die vrij aanzienlijk zijn, over een aantal jaren verdeeld. Anders zou het bedrag te groot worden voor het budget van menig laboratorium.

En toch is het een onmisbaar werk — even noodig als „Beilstein”.

W. P. Jorissen.

¹⁾ Zie ook Chem. Weekblad 7, 882—883 (1910).