

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 Rijnijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen, Dr. G. de Bruin, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
en Dr. J. W. Terwen (secretaris).

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

Aan de leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Het „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas”, bij U allen kortweg bekend als „Het Recueil”, opgericht in 1882 door W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder en A. C. Oudemans en sedert 1920 uitgegeven door de Nederlandsche Chemische Vereeniging, bedoelt te zijn het *algemeene Nederlandsche wetenschappelijke tijdschrift op chemisch gebied*, het tijdschrift, waarin iedere Nederlandsche onderzoeker de resultaten van zijn chemischen arbeid publiceert, het tijdschrift, dat aldus een afspiegeling is van hetgeen op het gebied van wetenschappelijk chemisch onderzoek in Nederland en door Nederlanders wordt verricht.

Mogen wij zeggen, dat het Recueil dit doel heeft bereikt? Is het Recueil werkelijk het „algemeene” Nederlandsche tijdschrift, wat het bedoelt te zijn?

Deze vraag stellen, is haar beantwoorden.

Inderdaad is het Recueil dat nog niet in die mate als te wenschen ware. Het is daarom, dat het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging, in het volle besef, dat hierin verandering dient te komen, in samenwerking met de Redactie van het Recueil, een ernstig beroep heeft gedaan op verschillende onderzoekers, wier arbeid tot nu toe in den regel niet aan het Recueil ter publicatie werd verstrekt, om voortaan de resultaten van hunne onderzoekingen en die hunner leerlingen, behoudens in enkele uitzonderlijke gevallen, in het Recueil te publiceeren en daardoor dit tijdschrift tot een met recht genoemd „Algemeen” Nederlandsch tijdschrift te maken. Dit beroep is niet zonder weerklank gebleven. De gevraagde medewerking werd zonder uitzondering toegezegd.

Het Algemeen Bestuur doet hierbij ditzelfde beroep ook op U, andere Nederlandsche onderzoekers, voor zoover Gij nog niet in den regel de resultaten van Uw wetenschappelijken arbeid aan het Recueil toevertrouwt. Eerst door de medewerking van allen kan het gestelde doel bereikt worden. Eerst dan zal het ook in het buitenland goed doordringen, dat het Recueil het *wetenschappelijk chemisch tijdschrift van Nederland* is en dat dit tijdschrift, de tolk van alle Nederlandsche onderzoekers, in geen bibliotheek mag ontbreken.

Buitenlandsche wetenschappelijke bibliotheken en hoogleeraren in de scheikunde zullen in een ruim opgezette actie gewezen worden op de, naar gehoopt mag worden, binnenkort bereikte „algemeenheid” van het Recueil, op het feit, dat het Recueil een afspiegeling is van het Wetenschappelijk Chemisch Onderzoek in Nederland.

Ten einde het boven geschetste doel verder te bevorderen, stellen Bestuur en Redactie zich voor, aan verschillende door sommige schrijvers geuite wenschen, wat betreft de typografische verzorging, enz. van het tijdschrift, in ruime mate tegemoet te komen.

Lettertype en bladspiegel zullen een herziening ondergaan. De grootste zorg zal worden besteed aan de reproductie van figuren en afbeeldingen (foto's). Deze laatste zullen niet meer los worden bijgevoegd als voorheen geschiedde, doch op kunstdrukpapier op zorgvuldige wijze op de juiste plaats worden ingeplakt. De verhandelingen zullen in den Index in rubrieken worden gesplitst, zoodat ieder met één oogopslag de voor zijn richting belangrijke verhandelingen kan overzien.

Het omslag zal worden herzien, de drietaligheid duidelijker naar voren worden gebracht.

Het aantal gratis aan de schrijvers te verstrekken afdrukken zal van 30 op 75 worden gebracht, enz.

Bij de verzorging van het aanzien en de duidelijkheid der verhandelingen zal volle medewerking der schrijvers niet gemist kunnen worden.

De Redactie van het Tijdschrift heeft een lijst *) samengesteld van een aantal punten, waarop het naar hare meening bij het verzorgen van een verhandeling uiterst wenschelijk is het oog te houden. Het volgen van dit richtsnoer zal h.i. aan de leesbaarheid der verhandelingen ten goede komen en aldus medewerken aan het gestelde doel.

Het Algemeen Bestuur stelt zich voor, het Recueil met aanvang van den nieuwen jaargang in den vernieuwden vorm te doen verschijnen.

Moge dan het Recueil met Uw aller medewerking als werkelijk „Algemeen” Nederlandsch Chemisch Tijdschrift een nieuw tijdperk van bloei ingaan!

Het Algemeen Bestuur der Nederl. Chemische Vereeniging.

*) Vide blz. 772.

INHOUD: Aan de leden der Nederlandsche Chemische Vereniging. — Algemeene Vergadering op 29 December a.s. — Mededeelingen van het Secretariaat der Ned. Chem. Vereniging. — Sectie voor organische chemie. — Dr. J. J. van Laar, De tegenwoordige opvattingen omtrent den toestand van electrolyten in waterige oplossingen. — Drs. M. van der Waarden, De berekening van het eiwitgehalte van koemelk uit de hoeveelheid stikstof, bepaald volgens Kjeldahl. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Sectie voor analytische chemie en microchemie. — Correspondentie, enz. — Dringend verzoek aan de schrijvers. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Vraag en aanbod. — Dr. W. Schut, Verbetering.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520).

79ste ALGEMEENE VERGADERING van de NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING op Dinsdag 29 December 1936 te AMSTERDAM

- 9 uur: Huishoudelijke Vergadering in de groote Collegezaal van het Laboratorium voor algemeene en anorganische scheikunde, Nieuwe Prinsengracht 126.

AGENDA:

1. Opening. 2. Mededeelingen. 3. Voorziening in de vacatures, die op 1 Januari a.s. in het Algemeen Bestuur en in de verschillende Commissies ontstaan (zie blz. 737); 4. Voorstellen tot wijziging van het Huishoudelijk Reglement (zie blz. 738); 4a. Bekrachtiging van het besluit van het Curatorium van het Recueilfonds tot wijziging van de Statuten van het fonds (zie blz. 739). 5. Voorstel tot het benoemen van een Commissie voor de normalisatie van analysemethoden. Vaststelling van het Reglement dezer Commissie (zie blz. 739). 6. Voorstel tot het verlenen van reductie op de contributie 1937 voor bepaalde categorieën van leden. 7. Begroting voor 1937 (zie blz. 740). 8. Rondvraag. 9. Sluiting.
- 10½ „ Voordracht van Dr. J. M. Bijvoet, lector i/d kristallografie, enz. aan de Universiteit van Amsterdam. Onderwerp: Chemische samenstelling en kristalstructuur, inzonderheid bij intermetallische verbindingen.
- 12½ „ Koffiemaaltijd in Restaurant Eik en Linde, P. Middenlaan 46. Prijs f 0.80 (incl. koffie of thee, excl. fooi). Gedurende de ochtendvergadering zal gelegenheid bestaan zich hiervoor op te geven.
N.B. De aandacht wordt er op gevestigd, dat zij, die zich tijdens de ochtendvergadering niet voor den koffiemaaltijd opgeven, niet op een plaats in de eetzaal kunnen rekenen.
- 14 uur: Sectievergaderingen (zie blz. 741 en 772).
- 18 „ De leden van het Algemeen Bestuur gebruiken den maaltijd gezamenlijk in Restaurant „het Polmanshuis”, Warmoesstraat 197 en zullen het op prijs stellen, indien de leden der Vereeniging zich bij hen aansluiten.

Voor de vacatures zie blz. 737 en 738.

Aanvulling.

Onderwijscommissie:

Vacatures.	Voordrachten.
Dr. A. J. Boks †	1. Dr. H. P. H. Baudet, den Haag. 2. Dr. H. R. Bruins, Utrecht.
Prof. Dr. F. E. C. Scheffer	1. Prof. Dr. J. P. Wibaut, Amsterdam. 2. Prof. Dr. A. H. W. Aten, Hilversum.
Prof. Dr. D. van Os	1. Dr. H. C. Germs, Groningen. 2. drs. J. J. Woldendorp, Groningen.

Voor de toelichting tot de agenda zie blz. 738, 739 en 741
Aanvulling.

Commissie voor Analyse-voorschriften.

Het Algemeen Bestuur stelt voor tot leden dezer Commissie voor de eerste maal te benoemen Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg te Delft, Dr. G. L. Voerman te 's-Gravenhage, Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam, Ir. K. Kooy te Amsterdam.

Voor de begroting voor het jaar 1937 zie blz. 740.

Voor de agenda der Secties zie blz. 741 en 772.

* * *

Candidaat-leden:

- 90: Noordhof (D.), chem. stud., Delft, van Leeuwenhoeksingel 29; voorgesteld door Dr. Ir. F. Ph. A. Tellegen te Delft en Ir. S. A. Posthumus, den Haag.
- 91: Egmond (G. J. N.), chem. stud., den Haag, Beeklaan 470; voorgesteld door Dr. W. B. van Horssen te Leiden en drs. L. J. Klinkenberg, den Haag.
- 92: Houtman (J. P. W.), techn. stud., den Haag, van Boetzelaarlaan 88; voorgesteld door Mej. Ir. J. C. de Quant, den Haag en Dr. Ir. F. Ph. A. Tellegen te Delft.
- 93: Vellenga (Mej. Ir. B. R. N.), Rotterdam-O., Palestinastraat 53B, ass. b. bezwaar v. 's Lands schatkist; voorgesteld door Prof. Dr. A. Steger te Delft en Dr. Ir. J. van Loon, den Haag.
- 94: Boekestein (Dr. P. T.), Soekaboemi (N. O.-I.), apotheker;
- 95: Gaster (Ir. A.), Buitenzorg, Java (N. O.-I.), Parkweg 6 A, techn. Good-Year fabrieken;
- 96: Tarenskeen (Ir. P.), Buitenzorg, Java (N. O.-I.), Schenk de Jongweg 50; nijverheidsconsulent; allen voorgesteld door Dr. D. R. Koolhaas en Dr. W. B. Deijs, beiden te Buitenzorg (N. O.-I.).
- 97: Nanninga (L. B.), chem. cand., Amsterdam-Z., Lastmankade 37 huis; voorgesteld door Dr. J. Overhoff en Dr. M. van Loon, beiden te Amsterdam.
- 98: Dobbelman (Dr. Th. A. H. M.), tijdelijk Nijmegen, Twaalf Apostelenweg 15; voorgesteld door Jhr. Dr. H. v. Beresteyn en Dr. P. Dobbelman, beiden te Nijmegen.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1936.

- Blz. 25: Aten Jr. (drs. A. H. W.), Hilversum, Pieter de Hooghlaan 85.
- „ 28: Blekkingh Jr. (drs. J. J. A.), Zeist, Oranje Nassaulaan 23, ass. a. h. van 't Hoff-lab. te Utrecht.
- „ „ Boer (Dr. H. B. de), Amsterdam-C., Gasthuismolensteeg 11.
- „ 39: Enklaar (Ir. W.), IJmuiden-Oost, Cederstraat 52, leeraar R.H.B.S. te Velsen.
- „ 55: Kolb (Ir. A. L.), Amsterdam-Z., Wielingenstraat 20 I.
- „ 57: Kruyff (Mej. Ir. J. H. de) wordt
- „ 55: Kolb—de Kruyff (Mevr. Ir. J. H.), zie Kolb (Ir. A. L.).
- „ 76: Schouten (Dr. A. E.), Leiden, Utrechtsche Veer 22.
- „ „ Schuringa (G. J.), chem. cand., Utrecht, Lucas Bolwerk 14.
- „ 85: Vleeschhouwer (Dr. J. J.), Amsterdam-O., Willem Beukelsstraat 24 huis.
- „ „ Vogelsang (Ir. G. M. D.), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Hotel-Pension „Sans Souci”, Rijswijkstraat 28.

Voor een door Mr. J. Alingh Prins te houden voordracht zie blz. 771.

Het Bureau der Ned. Chem. Ver. zal Dinsdag 29 December en Zaterdag 2 Januari den geheelen dag en Donderdag 31 December a.s. van 12 uur af gesloten zijn.

Dr. T. VAN DER LINDEN,

Hertog Hendriklaan 6,
Hilversum (telefoon 6255, na 6 u. n.m.).

Sectie voor Organische Chemie.

Bijeenkomst Dinsdag 29 December 1936 om 14 uur in de Collegezaal van het Laboratorium voor Organische Scheikunde te Amsterdam.

Spreekers:

- Prof. Dr. Ir. S. J. C. Olivier, Hydrolyse van organische halogeenverbindingen.
- Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade, Hydrolyse van triglyceriden onder invloed van pancreasextracten.
- Prof. Dr. J. P. Wibaut, Invloed van de temperatuur op het substitutie-type.

De secretaris J. OVERHOFF,

Heinzestraat 13, Amsterdam.

541.135.2
DE TEGENWOORDIGE OPVATTINGEN
OMTRENT DEN TOESTAND VAN
ELECTROLYTEN IN WATERIGE
OPLOSSINGEN,

door

J. J. VAN LAAR.

I.

Algemeene opmerkingen.

Onder bovenstaanden titel publiceerde Prof. Aten in het „Chemisch Weekblad” van 19 Sept. een voordracht, door hem gehouden voor het Congres van leeraren in de wis- en natuurkundige wetenschappen op 16 April 1936.

Hoewel — wanneer men n.l. de theorie van Debije t. o. v. den supplementairen elektrischen energie-, (resp. thermodynamischen) potentiaalterm als juist aanneemt, waarover later in § V — weinig of niets tegen den inhoud op zichzelf kan ingebracht worden, zoo kan ik toch de opmerking niet terughouden, dat het stuk mij eenigszins eenzijdig voorkomt, door den indruk te wekken, dat er t.o.v. de theorie der sterke electrolyten slechts één enkele auteur heeft bestaan, n.l. Debije—Hückel (1923—1924).

Andere auteurs en theorieën worden niet genoemd, noch de afwijkende theorie van Ghosh (1918), welke ik thans voor juister houd (zie mijn in het voorjaar bij Noordhoff verschenen boek¹⁾, p. 226—229), noch mijne verhandelingen over dit onderwerp, die tot 1900 en zelfs vroeger teruggaan; dat is 36 jaar geleden en 23 jaar vóór Debije.

Ik was ook de eerste, die in het jaar 1900 in een uitvoerige verhandeling in „Teyler”²⁾ het probleem der in water opgeloste (sterke) electrolyten fundamenteel stelde, en de *algemeene gedaante* van den bovengenoemden supplementairen term, tengevolge van het electrostatisch veld der Ionen, afleidde (p. 9—10).

Maar niet alleen dit: ook het geheele probleem van de *Ionen-wrijving* werd door mij reeds toen behandeld, en ik leidde daaruit de Rudolphi-van 't Hoff'sche *schijn-verdunningswetten* $\alpha'^2/1 - \alpha' \times c^{1/2} = K'$, resp. $\alpha'^{3/2}/1 - \alpha' \times c^{1/2} = K'$ af, wanneer men de verhouding $\alpha' = \mu_0 : \mu_\infty$ van het moleculaire geleidingsvermogen bij de concentraties c en ∞ verkeerdelijk voor den juistten dissociatiegraad α aanziet (p. 14—19; boek p. 231—234).

Ook poneerde ik in die 36 jaar oude Teylerverhan-

¹⁾ Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische mit Anwendungen auf verschiedene physikalisch-chemische Probleme (1935). Voortaan geciteerd als „boek”. In dat boek is een deel gewijd aan de electrolytische evenwichten (p. 208—218, 223, 226—256, 278—281). Daarmede beoogde ik ook het verlies van mijn in 1907 bij Engelmann te Leipzig verschenen „Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie auf thermodynamischer Grundlage”, hetwelk de uitgever tijdens den wereldoorlog op hoog bevel uit den geregelden boekhandel heeft verwijderd, eenigszins goed te maken.

²⁾ Arch. Musée Teyler (2) VII, 1^e partie (1900, geschreven in 1897, ingezonden voorjaar 1899, gepubliceerd begin 1900; zie Appendice p. 37), p. 1—37: „Sur la loi de dilution chez les électrolytes fortement dissociés”. Zie ook Arch. Teyler (2) VIII, 3^e partie, p. 1—36 (1903), speciaal p. 20—36, waar men bij de vriespunts- en dampdrukverlaging den lateren exponent $3/2$ bij het water (zie § II en VI van dit opstel) reeds zijn intrede ziet maken.

deling voor het eerst de stelling, dat bij sterke electrolyten de grootheid α — zelfs in geconcentreerde oplossingen — steeds *praktisch* = 1 kan gesteld worden (p. 16—19); en dat de *Ostwald'sche verdunningswet* — in de konstante K slechts geamendeerd met een paar supplementaire „Zusatzglieder” (n.l. de gewone v. d. Waals'sche beïnvloedingsterm en de elektrische term; zie § III), welke termen bij genoegzaam verdunde oplossingen, zoowel bij sterke als bij zwakke electrolyten, kunnen verwaarloosd worden — algemeen geldig blijft.

Deze geldigheid werd ten slotte nog bewezen door berekeningen aangaande *oplosbaarheidsverlagingen* (p. 23—30), naar aanleiding van proeven van Nowicki³⁾ over oplosbaarheidsverlaging van zilveracetaat door wisselende hoeveelheden toegevoegd natriumacetaat; en door berekeningen aangaande de experimenteel door mej. van Maarseveen (l.c.) bepaalde oplossingswarmten van zilveracetaat, propionaat en iso-butyraat, en van o-nitrobenzoëzuur (p. 30—37). Zie aangaande een voorgesteld „experimentum crucis” door bepalingen t.o.v. de z.g. „deelingwet”, en de daaraan verbonden experimenteele bezwaren, p. 19—23.

Reeds vroeger publiceerde ik mijn groote verhandeling in Teyler⁴⁾, waarin (bijna 40 jaar geleden) de geheele theorie der niet-verdunde oplossingen (ook bij electrolyten) behandeld werd (zie o.a. p. 21—23, en voor de oploswarmten van electrolyten p. 40—43), nadat door mij in 1894—1895 de beide fundamentele verhandelingen in de Z. physik. Chem.⁵⁾ waren gepubliceerd, waaraan ik thans, 42 jaren later, slechts weinig of niets (alleen de notaties zijn later iets gewijzigd) zou hebben toe te voegen of te veranderen.

In 1924 heb ik alles wat door mij over het tegenwoordige onderwerp (de theorie der (sterke) electrolyten) geschreven werd (dus vanaf 1900 en vroeger) uitvoerig behandeld in een samenvattende verhandeling in de Z. anorg. allg. Chem.⁶⁾. Daarin wordt eerst, na de probleemstelling (p. 108—112), de *geschiedenis* van de theorie (p. 112—119) gegeven, en daarna de (eenigszins verkorte) weergave van de *theorie van Debije* (p. 119—129). Op grond daarvan behandelde ik het *dissociatie-evenwicht* van electrolyten in waterige oplossing (p. 129—131) en de *vriespuntsverlaging* (p. 132—134). Zie ook Chemisch Weekblad, 22, 86—90 (1925), waarin een korte resumptie werd gegeven van de verhandeling in de Z. anorg. allg. Chem..

Dit alles (vooral de zooeven genoemde stukken van 1924 en 1925) is den Heer Aten blijkbaar onbekend gebleven. De voortrekkers worden dikwijls vergeten.

Mag ik ten slotte nog even memoreeren, dat na de verschijning van mijn stuk in de Z. anorg. Chem. (1924) Debije mij een vriendelijk schrijven toezond, waarin hij o.a. zegt, dat „daselbst (n.l. in het Teylerstuk van 1900) trefflich auseinander gesetzt wurde, in welcher Weise das mittlere electrostatische Potential der Umgebung auf ein Ion in der thermodyna-

³⁾ Diss. Heidelberg 1898; zie ook de Diss. van Mej. v. Maarseveen, Zürich 1897; H. Goldschmidt, Z. physik. Chem. 25, 91 (1898); van Laar, ibid. 17, 545—549 (1895).

⁴⁾ Arch. Teyler (2) VI, 1^e partie (1898), p. 1—64: „Théorie générale des dissolutions”.

⁵⁾ Z. physik. Chem. 15, 457—497 (1894); 18, 245—282 (1895): „Über die genauen Formeln, etc.”

⁶⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 139, 108—134 (1924).

mischen Rechnung eingeführt werden soll, nachdem dieses Potential gefunden ist, und dasz der Autor sogar von den Gröszen, welche im Ausdruck für die Potentialfunktion vorkommen müssen, Dinge gesagt hat, womit ich (Debije) vollständig einverstanden sein kann".

II.

De uitdrukkingen voor de supplementaire termen bij de moleculaire potentialen van het water en van de Ionen, volgens de theorie van Debije.

Voor den supplementairen term bij den *totalen* thermodynamischen potentiaal, tengevolge van het electrostatisch veld der Ionen, vond Debije ⁷⁾:

$$Z_{el} = E_{el} - TS_{el} = \frac{2}{3} E_{el} = - \frac{(\sum z_3^2 n_3)^{3/2}}{n_1^{1/2}} \times \frac{2}{3} \frac{e^3 \sqrt{\pi : 18}}{ND^{3/2} (RT)^{1/2}} \text{ ergs,}$$

waarbij pV is weggelaten, hetgeen bij vloeistoffen steeds geoorloofd is (d.w.z. pV tegenover A : V in E, of p tegenover A : V²). Zie mijne in § I geciteerde verhandeling in de Z. anorg. Chem. van 1924, p. 125, waar formule (4) de uitdrukking voor E_{el} aangeeft. Voor de vermenigvuldiging met ²/₃ zie p. 128.

Bij Debije komt in zijn formule het volumen der oplossing V in cm³ = 18 n₁ + ... voor (zie p. 124 onderaan). Zijn nl. in V aanwezig n₁ moleculaire hoeveelheden H₂O van 18 g (zie beide noten op p. 125), n₂ gr.mol. KCl, n₃ gr.ionen K⁺, n₄ gr.ionen Cl⁻, zoo kan bij verdunde oplossingen eenvoudig V = 18 n₁ gezet worden, met weglating der andere volumina. (Immers, die 18 n₁ g nemen een ruimte in van 18 n₁ × 1 cm³ = 18 n₁ cm³).

De grootheden z₃, z₄ ... binnen Σ zijn de waarigheden der Ionen; n₃, n₄ ... de aantallen gr.ionen van iedere soort. e is de lading (electrostatisch gemeten) van 1 gr.ion = 2.893.10¹⁴; N (Avogadro-getal) = 0.6060.10²⁴; D (diëlectrische constante van water bij 0° C) = 88.23; R = 83.15.10⁶ ergs (p. 125).

Voor den moleculairen potentiaal van het water, nl. ∂Z : ∂n₁, vindt men nu:

$$(\mu_1)_{el} = + \frac{1}{2} \frac{(\frac{1}{2} \sum z_3^2 n_3)^{3/2}}{n_1^{3/2}} \times 2^{3/2} \times \frac{2}{3} \frac{e^3 \sqrt{\pi : 18}}{ND^{3/2} (RT)^{1/2}}$$

Zie (6) op p. 126 (nog met ²/₃ te vermenigvuldigen) en (8) op p. 129. Er is vóór het Σ-teeken ¹/₂ geschreven om redenen, welke dadelijk zullen blijken, hetgeen dus door een factor 2^{3/2} moet worden goedge maakt. Nu is ¹/₂ × 2^{3/2} × ²/₃ × $\sqrt{1/18} = \frac{2}{9}$. Stelt men dus

$$\frac{2}{9} e^3 \sqrt{\pi : ND^{3/2} (RT)^{1/2}} = \varphi_1,$$

dan wordt

$$(\mu_1)_{el} = \frac{(\frac{1}{2} \sum z_3^2 n_3)^{3/2}}{n_1^{3/2}} \varphi_1.$$

Is er slechts één binaire electrolyt met monovalente

ionen aanwezig, bv. KCl, dan is z₃ = z₄ = 1, en wordt Σ z₃² n₃ = n₃ + n₄ = 2 n₃, en derhalve ¹/₂ Σ = n₃. Door het invoeren van den factor ¹/₂ vóór Σ wordt dus 2 n₃ tot n₃ gemaakt. Schrijft men nu nog n₃ : n₁ = c₃ (de mol. concentratie der Ionen per 18 g H₂O), dan wordt ten slotte:

$$(\mu_1)_{el} = \varphi_1 c_3^{3/2} = [0.1260.10^{12} : (1 + \gamma t)^{1/2}] c_3^{3/2} (\text{water}), (1)$$

wanneer men bovengenoemde numerieke waarden invult, en voor T schrijft 273.1 (1 + γt), waarin γ = 1 : 273.1 = 0.003661 is.

Voor den moleculairen potentiaal van elk der Ionen (bv. dat met den index 3), nl. ∂Z : ∂n₃ vindt men verder:

$$(\mu_3)_{el} = - z_3^2 \frac{(\frac{1}{2} \sum z_3^2 n_3)^{1/2}}{n_1^{1/2}} \varphi_3 \quad (\varphi_3 = \frac{3}{2} \varphi_1),$$

want de voorfactor tengevolge der differentiatie is thans ³/₂ inpl. v. ¹/₂, en er moet in pl. v. met 2^{3/2} (ter compensatie van (¹/₂)^{3/2}) slechts met 2^{1/2} vermenigvuldigd worden. Zie (5) op p. 125 (nog met ²/₃ te vermenigvuldigen) en (7) op p. 129.

Is er wederom slechts één binaire (monovalente) electrolyt aanwezig, zoo is z₃ = z₄ = 1, en men verkrijgt:

$$(\mu_3)_{el} = - \varphi_3 c_3^{1/2} = - [0.1890.10^{12} : (1 + \gamma t)^{1/2}] c_3^{1/2} (\text{Ionen}) \quad (2)$$

En evenzoo voor (μ₄)_{el}. Zie ook „boek”, p. 226—227, wat de boven afgeleide uitdrukkingen voor Z_{el}, (μ₁)_{el}, (μ₃)_{el} en (μ₄)_{el} betreft.

Wanneer men de theorie van Ghosh ⁸⁾ als juist aanneemt dan die van Debije, dan vindt men voor de supplementaire elektrische termen (zie „boek”, p. 228—229) in pl. v. ϕ₁ c₃^{2/3} (bij het water) thans ϕ₁ c₃^{1/3}, en in plaats van -ϕ₃ c₃^{1/2} (voor de Ionen) -ϕ₃ c₃^{1/3}, waarin dan natuurlijk ϕ₁ en ϕ₃ andere waarden hebben dan ϕ₁ en ϕ₃. (Men heeft dan niet ϕ₃ = ³/₂ ϕ₁, maar ϕ₃ = ⁴/₂ ϕ₁ = 2 ϕ₁). Het zal nl. (buiten de theoretische bezwaren tegen de theorie van Debije, zie § V) blijken, dat de dampdrukverlaging bij waterige oplossingen van verschillende binaire electrolyten *beter wordt weergegeven*, speciaal bij verdunde oplossingen, door c₃^{1/3} dan door c₃^{3/2}, wat den moleculairen elektrischen potentiaal van het water betreft (zie § VI).

Beschouwt men alleen de uitdrukking voor de totale elektrische energie E_{el}, dus zonder -TS_{el}, zoo vond Debije (zie mijne verhandeling in Z. anorg. Chem. van 1924, p. 121, formule (1) en p. 124, midden):

$$E_{el} = - \frac{1}{2} \sum (z_3^2 N_3) \frac{\epsilon^2 \Theta}{D} \quad \text{met} \quad \Theta^2 = \frac{4 \pi \epsilon^2}{D \cdot kT \cdot V} \sum (z_3^2 N_3)^2.$$

Nu vond ik in Teyler (1900), p. 9—10 l.c. voor binaire electrolyten als KCl voor E_{el} de waarde ε P,

⁸⁾ J. Chem. Soc. 118, 449, 627, 707, 790 (1918); Z. physik. Chem. 98, 211 (1921).

⁹⁾ Substitueert men de waarde van Θ in E_{el} en zet V = 18 n₁ dan verkrijgt men, er op lettende, dat ε = e : N, N₃ = n₃ × N, N₄ = n₄ × N, k = R : N is (N = Avogadro-konstante), de in het begin dezer paragraaf opgeschreven uitdrukking voor E_{el} = ³/₂ Z_{el} terug. (N₃ en N₄ zijn de totale aantallen der beide Ionen in het volume V).

⁷⁾ Debije en Hückel, Physik. Z. 24, 185—206, 305—325 (1923). Later heeft Debije (ibid. 25, 97—107 (1924)) de afleiding nog eens herhaald (ter wille van wie?) met den „osmotischen druk” en de z.g. „activiteit” der Ionen. Zie ook Rec. trav. chim. 42, 597—604 (1923). Eveneens in mijn stuk in de Z. anorg. Chem. (1924) l.c. de „Bemerkung” op p. 131, en Noot ²⁾ op p. 131—132. Voor de oplosbaarheidsbeïnvloeding, zie ook Schärer, Diss. Zürich (1924) en vele volgende verhandelingen.

waarin voor den electrischen potentiaal $P = -A\varepsilon : D$ (p. 10 onderaan) werd gevonden, zoodat

$$E_{el} = -A \frac{\varepsilon^2}{D} \cdot (\text{v. Laar 1900})$$

wordt. Neemt men in de uitdrukking van Debije $z_3 = z_4 = 1$, $N_3 = N_4$, dan wordt zijne uitdrukking

$$E_{el} = -N_3 \Theta \frac{\varepsilon^2}{D} \cdot (\text{Debije 1923}),$$

derhalve, wat den vorm betreft, geheel identiek met de mijne van 1900. Door mij werd toen de factor A niet verder berekend, daar ik dit destijds onmogelijk achtte; ook thans, 36 jaar later, acht ik deze berekening nog steeds onzeker en in elk geval zeer moeilijk.

III.

Het dissociatie-evenwicht (z.g. verdunningswet) van binaire, monovalente electrolyten in water.

Stelt μ_2 den moleculairen potentiaal van het ongedissocieerde deel van den opgelosten electrolyt voor, en μ_3 en μ_4 die der beide ionen, dan is bij evenwicht (zie ook Z. anorg. Chem. 1924, p. 129—131 en vooral „boek”, p. 229—231)

$$-\mu_2 + \mu_3 + \mu_4 = 0,$$

of

$$\frac{1}{2}(\mu_2' + RT \log c_2) + (\mu_3' + RT \log c_3) + (\mu_4' + RT \log c_4)$$

waarin μ_2' enz. de zg. log c-vrije potentialen zijn. Daardoor wordt

$$RT \log \frac{c_3 c_4}{c_2} = \mu_2' - \mu_3' - \mu_4' \quad (3)$$

Hierin is nu met den supplementairen electrischen term volgens Debije (zie (2) van § II):

$$\begin{aligned} \mu_2' &= (\mu_2)_0 + \beta_2 x; & \mu_3' &= (\mu_3)_0 + \beta_3 x - \varphi_3 c_3^{1/2}; \\ \mu_4' &= (\mu_4)_0 + \beta_4 x - \varphi_4 c_4^{1/2}, \end{aligned} \quad (4)$$

waarin de correctietermen met β de gewone (quaternaire) beïnvloedingsgrootheden van v. d. Waals (zie ook „boek”, p. 214 en 229) zijn. Deze termen zijn nl. $\frac{1}{v_2 v_1^2} (n_1^2 a_{12} + \text{termen met } n_3^2, n_4^2, n_1 n_3, n_1 n_4, n_3 n_4)$, $\frac{1}{v_3 v_1^2} (n_1^2 a_{13} + \text{termen met } n_2^2, n_4^2, n_1 n_2, n_1 n_4, n_2 n_4)$, enz., waarin $a_{12} = a_{12} v_2^2 - 2 a_{12} v_1 v_2 + a_2 v_1^2$, $a_{13} = a_{13} v_3^2 - 2 a_{13} v_1 v_3 + a_3 v_1^2$, enz. Daarin is $n_1 = 1 - x$, $n_2 = (1 - \alpha)x$, $n_3 = n_4 = \alpha x$, zoodat er naast $n_1^2 a_{12} = (1 - x)^2 a_{12}$ nog termen komen met $(\alpha x)^2$ en $(1 - x)\alpha x$; naast $n_1^2 a_{13} = (1 - x)^2 a_{13}$ en $n_1^2 a_{14} = (1 - x)^2 a_{14}$ nog termen met $(1 - \alpha)^2 x^2$, $\alpha^2 x^2$, $(1 - x)(1 - \alpha)x$, $(1 - x)\alpha x$, $(1 - \alpha)x \cdot \alpha x$. Met verwaarloozing van x^2 t.o.v. x , verschijnen er dan naast $(1 - x)^2 a_{12}$ nog termen met αx , naast $(1 - x)^2 a_{13}$ en $(1 - x)^2 a_{14}$ met $(1 - \alpha)x$ en αx . Verder is

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 + n_3 v_3 + n_4 v_4 = (1 - x) v_1 + (1 - \alpha) x v_2 + \alpha x v_3 + \alpha x v_4,$$

zoodat $1/V^2$ behalve $1/(1 - x)^2 v_1^2$ nog termen levert met $(1 - \alpha)x$ en αx , wanneer x^2 weder wordt verwaarloosd.

Men verkrijgt derhalve (deeling van αx en $(1 - \alpha)x$ door $(1 - x)^2$ van V^2 geeft tengevolge van de verwaarloozing van x^2 geen nieuwe termen):

$$\frac{1}{v_2 v_1^2} (a_{12} + \text{termen } \alpha x) (1 + \text{termen } (1 - \alpha)x, \alpha x);$$

$$\frac{1}{v_3 v_1^2} (a_{13} + \text{termen } (1 - \alpha)x, \alpha x) (1 + \text{ibid}); \text{ enz.}$$

Zoowel bij $\alpha \sim 0$ als bij $\alpha \sim 1$ verkrijgt men dus, wanneer men $a_{12} : v_2 v_1^2$, $a_{13} : v_3 v_1^2$, enz. onder $(\mu_2)_0$, $(\mu_3)_0$, enz. ondergebracht denkt, tenslotte termen van de grootte-orde $\beta_2 x$, $\beta_3 x$, enz.

Wij zijn hier opzettelijk wat uitvoerig geweest, om te doen zien, dat waar het de opgeloste electrolyt geldt en het water buiten spel blijft, de v. d. Waals'sche correctietermen niet van de orde $(1 - x)^2$, maar van de orde x zijn. Bij evenwichten als oplossing—damp, oplossing—ijs, speelt het water een rol, en komt er x^2 (zie § VI).

Substitueert men nu bovenstaande uitdrukkingen (4) in (3), dan komt er met $c_2 = n_2 : \Sigma n$, $c_3 = n_3 : \Sigma n$, enz., waarin $n_2 = (1 - \alpha)x$, $n_3 = n_4 = \alpha x$, $\Sigma n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = (1 - x) + (1 - \alpha)x + 2\alpha x = 1 + \alpha x$:

$$RT \log \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{x}{1 + \alpha x} = ((\mu_2)_0 - (\mu_3)_0 - (\mu_4)_0) + (\beta_2 - \beta_3 - \beta_4)x + 2\varphi_3(\alpha x)^{1/2},$$

daar bij binaire electrolyten $\varphi_4 = \varphi_3$ is, en voor $c_3 = c_4 = n_3 : \Sigma n = n_3 : n_1$ kan geschreven worden $\alpha x : (1 - x) = \alpha x$, daar wij (zie boven) termen met x^2 weglaten.

Met $((\mu_2)_0 - (\mu_3)_0 - (\mu_4)_0) : RT = \log K_0$:

$$(\beta_2 - \beta_3 - \beta_4) : RT = \beta; \quad 2\varphi_3 : RT = \varphi$$

verkrijgt men dus tenslotte:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{x}{1 + \alpha x} = K_0 e^{\beta x + \varphi(\alpha x)^{1/2}} \quad (5)$$

waarin (zie (2) van § II) numeriek $\varphi = 2\varphi_3 : RT = 2 \times 0.1890.10^{12} : (83.15.10^6 \times 273.1) : (1 + \gamma t)^{3/2} = 16.64 : (1 + \gamma t)^{3/2}$ is. Dit is dus de oude Ostwald'sche verdunningswet, met den v. d. Waals'schen beïnvloedingsterm βx , en den electrischen term $\varphi(\alpha x)^{1/2}$ volgens Debije of beter $(\alpha x)^{1/3}$ volgens Ghosh als correctietermen.

Of een electrolyt sterk of zwak is, hangt uitsluitend af van de waarde van K_0 . Is deze klein of zeer klein, dan is ook α klein of zeer klein, en is de electrolyt zwak. Dan is trouwens ook $(\alpha x)^{1/2}$ zeer gering en heeft de electrische term nagenoeg geen invloed. Is de waarde van K_0 daarentegen groot, dan is ook α groot, d.w.z. in de onmiddellijke nabijheid van 1, en is de electrolyt sterk. De electrische term met $x^{1/2}$ zal de waarde van α , die door K_0 reeds practisch = 1 is, nog iets dichter bij 1 brengen. Zooals ik in 1900 reeds constateerde, is bij sterke electrolyten, zelfs in geconcentreerde oplossingen, α steeds ~ 1 (zie § I van dit opstel¹⁰), en is de wet van Ostwald natuurlijk onverifieerbaar geworden.

Maar men meene vooral niet, dat de supplementaire electrische term een electrolyt sterk of zwak maakt. Dit hangt, als gezegd, alleen van de waarde van K_0 af. (Immers, men kan bij sterke electrolyten $(\alpha x)^{1/2}$ altijd van dezelfde grootte-orde maken als dezelfde grootheid bij zwakke electrolyten, als men x slechts klein genoeg neemt).

¹⁰ Later spraken Bjerrum (1918), en Richard Lorenz (1919) zich in denzelfden geest uit. (Zie ook Z. anorg. Chem. van 1924, 139, p. 118—119). In het Chem. Weekblad 21, 339—341 (1924) leidde ik uit de waarden der verhoogde valentie-aantrekkingen bij gesmolten metaalzouten af, dat het metaal ook daarin in geheel vrijen toestand moet voorkomen, en dat dus ook bij de gesmolten zouten de dissociatie volledig is ($\alpha = 1$).

Daar $RT \log K_0$ gegeven is door $(\mu_2)_0 - (\mu_3)_0 - (\mu_4)_0$, zoo zal (wanneer wij slechts met de energieën rekenen in pl. v. met de vrije energieën $e - Ts$) benaderd

bij K_0 klein (zwakke electrolyten)

$$(e_3)_0 + (e_4)_0 (\text{Ionen}) - (e_2)_0 (\text{ongediss. zout}),$$

bij K_0 groot (sterke electrolyten)

$$(e_3)_0 + (e_4)_0 (\text{Ionen}) - (e_2)_0 (\text{ongediss. zout})$$

zijn. Bij *zwakke* electrolyten bezitten dus de Ionen (afgescheiden van de correctietermen met β en $\alpha\varphi$ (door α zeer klein)) een *grootere* (vrije) energie dan het ongedissocieerde zout; bij *sterke* electrolyten heeft juist omgekeerd het ongedissocieerde zout de grootste (vrije) energie, en heeft dus een sterke neiging zich geheel in ionen te splitsen, welke een veel geringere energie representeren.

Volgens de theorie van Debije is bij 0° C $\varphi = 16.64$, en dus $= 15$ bij 20° ; zoodat bij een normale oplossing van bv. KCl ($\alpha = 1$) met $x = 1 : 55.6$, $\varphi x^{1/2} = 15 : 7.45 \approx 2$ is, en dus $e^{\varphi x^{1/2}} = 7.5$. Volgens Ghosh is $\varphi_1' : RT = 12/3$ (zie § VI) in pl. v. 5 (Debije), derhalve is $\varphi_3' : RT = 2 \varphi_1' : RT$ (zie § II) $= 10/3$. En daar $\varphi' = 2 \varphi_3' : RT$ is (zie boven), zoo zal bij Ghosh $\varphi' = 20/3$ zijn, in pl. v. 15 bij Debije, alzoo (met $x^{1/2} = 1 : 3.82$, $\varphi' x^{1/2} = 6.67 : 3.82 = 1.75$) $e^{\varphi' x^{1/2}} = 5.75$.

Is nu bv. $K_0 = 50$, dan zou *zonder* de correctietermen ($\alpha^2 : (1 - \alpha)x \approx 50$ zijn, d.w.z. $1 - \alpha \approx (1 : 55.6) : 50 = 1 : 2780$ bij een normale oplossing en dus $\alpha = 0.99963$. Met den electrischen correctieterm (die met β buiten beschouwing gelaten) wordt $K = 50 \times 7.5$ (of 5.75) $= 375$ (resp. 287), derhalve $1 - \alpha = 1 : 20800$ (resp. 16000), $\alpha = 0.99995$ (resp. 0.99994). Bij sterke electrolyten is alzoo de invloed van φ uiterst gering; α blijft practisch $= 1$, zelfs bij groote concentraties.

IV.

De wrijving der met den stroom meegevoerde Ionen, en de schijnverduunningswetten van Rudolphi-van 't Hoff.

Dat het ongeoorloofd is, en bij sterke electrolyten tot geheel onjuiste uitkomsten leidt, den dissociatiegraad α te berekenen uit $\alpha' = \lambda_c : \lambda_0$, is sinds 1900 bekend¹¹⁾. Het moleculaire geleidingsvermogen λ_0 werd nl. door mij, behalve van den *waren* dissociatiegraad α , ook afhankelijk gesteld van de *wrijving*, welke de ionen bij hunne beweging ondervinden, en wel volgens de betrekking

$$\lambda_c = \lambda_0 \alpha (1 - \Theta \sqrt{ac} + n \Theta^2 \alpha c \dots).$$

Hierin zijn dan Θ en $n \Theta^2$ de wrijvingscoëfficiënten, en is ac de Ionenconcentratie der Ionen, waarbij c b.v. gemeten wordt in gr.mol. van het totale opgeloste zout per l water. Mag $\alpha = 1$ gesteld worden, hetgeen bij sterke electrolyten immer het geval is, dan kan geschreven worden:

$$\lambda_c : \lambda_0 = 1 - \Theta \sqrt{c} + n \Theta^2 c \quad (\alpha = 1). \quad (6)$$

Ook Kohlrausch vond later (1907) bij sterke electrolyten afname van het geleidingsvermogen evenredig met $\sqrt{c}$.

¹¹⁾ Vgl. mijn Teylerstuk van 1900 (1897, zie § I), p. 14—19 en 37; Chem. Weekblad 22, 87—88 (1925); „boek” p. 231—234.

Maakt men de fout, den dissociatiegraad voor te stellen door $\lambda_c : \lambda_0$, dan vindt men voor den *valschen* dissociatiegraad α'

$$\alpha' = \lambda_c : \lambda_0 = 1 - \Theta \sqrt{c} + n \Theta^2 c,$$

hetgeen bij niet te groote waarden van c leidt tot

$$\frac{\alpha'^n}{1 - \alpha'} : \frac{1 - n \Theta \sqrt{c}}{\Theta \sqrt{c} (1 - n \Theta \sqrt{c})} = \frac{1}{\Theta \sqrt{c}},$$

zoodat

$$\frac{\alpha'^n}{1 - \alpha'} c^{1/2} = \frac{1}{\Theta} = K'$$

wordt. De *valsche* dissociatieconstante K' zou dus gelijk zijn aan de *reciproke* waarde van den hoofdwrijvingscoëfficiënt Θ . Is nu n bij den tweeden coëfficiënt toevallig $= 2$, dan heeft men de (valsche) verduunningswet van Rudolphi (Z. physik. Chem. 17, 385 (1895)), terwijl men met $n = 3/2$ de (eveneens valsche) verduunningswet van v. 't Hoff (Ibid. 18, 300 (1895)) verkrijgt. In werkelijkheid echter is bij deze z.g. schijnwetten n noch precies $= 2$, noch $= 3/2$. (Bij KCl is bv. $n = 1.71$). De wetten van Rudolphi-v. 't Hoff zijn dus niet anders dan *wrijvingswetten*, en hebben wat α' betreft, met den *werkelijken* dissociatiegraad α , welke ≈ 1 is, niets uitstaande.

Ter berekening van Θ en $n \Theta^2$ in (6), bv. bij KCl, heeft men volgens de tabellen (zie Teyler, p. 18, „boek”, p. 232—233) het volgende (18° C).

c	0.00002	0.00006	0.0001	0.0006	0.001	0.002
$\sqrt{c}$	0.00447	0.00775	0.01	0.0245	0.0316	0.0447
λ_c	121.7	121.2	120.9	119.9	119.3	118.5
$\alpha' = \lambda_c : \lambda_0$	0.9975	0.9934	0.991	0.983	0.978	0.971
c	0.006	0.01	0.03	0.05	0.1—normaal	
$\sqrt{c}$	0.0775	0.1	0.173	0.224	0.316	
λ_c	116.2	114.7	110.7	108.3	104.7	
$\alpha' = \lambda_c : \lambda_0$	0.952	0.940	0.907	0.888	0.858	

Voor λ_0 vindt men nl. door extrapolatie $\lambda_0 = 122.0$. Bereken men nu volgens (6) bv. bij $c = 0.002$ en 0.01 (bij grotere concentraties dan 0.01-normaal zou men nog een term met $c^{3/2}$ noodig hebben) de waarden der beide onbekenden Θ en $n \Theta^2$, dan vindt men $\Theta = 0.676$, $n \Theta^2 = 0.7815$, dus $n = 1.71$ (KCl 18°), zoodat

$$\alpha' = \lambda_c : \lambda_0 = 1 - 0.676 \sqrt{c} + 0.7815 c$$

wordt, of ook

$$\frac{\alpha'^{1.71}}{1 - \alpha'} \sqrt{c} = \frac{1}{0.676} = 1.48,$$

terwijl in werkelijkheid $\alpha \approx 1$ blijft. (de valsche α' zou bij 0.1-normaal reeds ≈ 0.86 zijn!).

Bij *zwakke* electrolyten ($\alpha \approx 0$) volgt uit $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c = K_c$

voor α de waarde $\alpha \approx \sqrt{K_c : c}$, dus $ac = \sqrt{K_c \cdot c}$. Nu is $\lambda_c : \lambda_0 = \alpha' = \alpha (1 - \Theta \sqrt{ac} + n \Theta^2 ac)$. Zet men daarin voor Θ en $n \Theta^2$ bij benadering dezelfde waarden als boven bij KCl gevonden werden (hetgeen waar zou zijn, wanneer de wrijvingscoëfficiënten slechts weinig van den aard der Ionen afhankelijk zijn; zie echter eenige regels verder), dan wordt bv. bij azijnzuur, waar $K_c = 1.86 \cdot 10^{-5}$ is, bij $c = 1$ (normale oplossingen):

$$\alpha' \approx \alpha (1 - 0.7 \times 0.0657 + 0.8 \times 0.00431),$$

daar alsdan $ac = \sqrt{(1.86 \cdot 10^{-5} \times 1)} = 0.00431$,

$\sqrt{\alpha c} = 0.0659$ is ¹²⁾). Wij hebben derhalve:

$$\alpha' \propto \alpha(1 - 0.0460 + 0.0034) = 0.957 \alpha,$$

zoodat de uit $\lambda_0 : \lambda_c$ valsche berekende waarde van α' bij een normale oplossing slechts weinig (ruim 4 %) van de ware waarde α zal verschillen. En bij 0.1-n. oplossingen nog minder.

Wij willen nog even terloops op de merkwaardige omstandigheid opmerkzaam maken, dat de schijndissociatieconstante $K' = 1 : \Theta$ evenredig aan de grenswaarde λ_0 van het moleculaire geleidingsvermogen schijnt te zijn. Zoo kan men b.v. uit de tabellen van Rudolphi-v. t Hoff bij 18° C (zie Teyler, l.c. p. 18—19) het volgende constateeren.

KCl	$\lambda_0 = 121.7$ ¹³⁾	$K' = 1.86$ ¹⁴⁾
HCl	$\lambda_0 = 346.0$ ¹³⁾	$K' = 5.29$ ¹⁴⁾
	Quotient = 2.84	Q = 2.84
NaCl	$\lambda_0 = 100.0$ ¹³⁾	$K' = 1.64$ ¹⁴⁾
KI	$\lambda_0 = 121.7$ ¹³⁾	$K' = 2.03$ ¹⁴⁾
	Q = 1.22	Q = 1.24

Derhalve $\lambda_0 : K'$ resp. = 65.4, 65.4, 61.0, 60.0 of hooger (zie Noot ¹⁴⁾).

Is alzo K' b.v. q-maal grooter, dus de wrijvingscoëfficiënt Θ q-maal kleiner, dan zal het grensgeleidingsvermogen λ_0 ook q-maal grooter zijn, hetgeen niet onmogelijk is. Deze kwestie verdient voorzeker een nadere beschouwing op grond van nauwkeurige berekeningen (volgens (6)) van Θ uit het geleidingsvermogen λ_c (uit de bekende tabellen) bij verschillende concentraties. (Bij twee willekeurige concentraties berekent men nl. (zie boven) Θ , $n\Theta^2$, n) ¹⁵⁾).

Wij zeiden boven, dat ook Kohlrausch (1907) proportionaliteit van $\lambda_0 - \lambda_c$ met $\sqrt{c}$ vond (nl. bij sterke electrolyten, waar $\alpha = 1$), en niet met $\sqrt[3]{c}$, zooals men vroeger wel meende. Maar hij voegde er de volgende waarschuwendende woorden aan toe (geciteerd bij Debije; zie ook mijn artikel in Z. anorg. Chem. 139, 117 (1924) en „boek” p. 233, waar ik die regels nog eens herhaalde):

„Wenn nun hiernach der Gang des Leitvermögens (cursivering v. L.) bei wächsender Verdünnung mit solcher Schärfe in ein so einfaches Verhalten übergeht, so halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass dieses Verhalten das Gesetz ^{15a)} darstellt. Freilich entspricht dasselbe nicht dem Wunsche, dass es sich aus der Theorie der Dissociation ableiten lässt.” (Cursiv. v. L.).

¹²⁾ Dit zijn eigenlijk de valsche waarden van $\alpha'c$ en $\sqrt{\alpha'c}$, daar K_c in $\alpha c = \sqrt{(K_c c)}$ berekend is uit eenige valsche waarden van $\alpha' = \mu_c : \mu_0$, maar aangezien α' en α tenslotte slechts weinig verschillen, kan men daar gerust, waar het een correctie op een correctie zou gelden, α' door α vervangen.

¹³⁾ Z. physik. Chem. 17, 394 en 406.

¹⁴⁾ Ibid. 18, 304 en 303. Deze waarden van K' , berekend met $n = 1.5$ volgens v. t Hoff, wijken af van die, welke met een van stof tot stof wisselende waarde van n berekend worden. Bij KCl b.v. 1.71 en niet 1.5, zoodat thans (met 1.5) $K' = 1.86$ gevonden wordt in plaats van 1.48 (zie boven).

¹⁵⁾ Daar ($\alpha = 1$) $\lambda_c = \lambda_0(1 - \Theta \sqrt{c} \dots)$ is, zoo is $(\lambda_0 - \lambda_c) : \lambda_0 = \Theta \sqrt{c}$. Is nu $\lambda_0 : K' = \text{const.} = \omega$, dan is ook $\lambda_0 \Theta = \omega$, vanwege $K' = 1 : \Theta$, en derhalve $\lambda_0 - \lambda_c = \omega \sqrt{c}$, waarin ω een voor iedere electrolyt ongeveer gelijke waarde (≈ 63 of hooger, zie Noot ¹⁴⁾) zou bezitten. Dit is uit de tabellen voor λ_c natuurlijk onmiddellijk te verifiëren.

^{15a)} Nl. $\lambda_c = \lambda_0(1 - \Theta \sqrt{c} \dots)$.

Na al het bovenstaande is dit laatste vanzelf sprekend, omdat de afhankelijkheid van het geleidingsvermogen van de wrijving in geen enkel verband staat met de werkelijke electrolytische dissociatiewet.

Kohlrausch heeft dit zeer goed begrepen, maar Debije schijnt de betrekking $\lambda_0 - \lambda_c = \lambda_0 \Theta \sqrt{c}$ ten onrechte als een steun voor zijne theorie te hebben aangezien, nl. dat nu ook de supplementaire termen in de potentiaaluitdrukkingen (4) (zie § III) van de orde $c^{1/2}$ zouden moeten wezen. Deze termen kunnen integendeel al naar de vooropgestelde onderstellingen aangaande de electrostatistische werkwijze der Ionen (Debije, Ghosh) evengoed van de orde $c^{1/3}$ of van welke andere ook, als van de orde $c^{1/2}$ zijn.

V.

Theoretische bezwaren tegen de theorie van Debije.

Wanneer men de grondslagen, waarop Debije zijne berekeningen aangaande den totalen thermodynamischen potentiaal van het electrostatische veld der ionen gebaseerd heeft, aandachtig nagaat, dan komt men (zie ook „boek”, p. 227—228) tot moeilijkheden van denzelfden aard als bv. bij de onjuiste, thans wel afgedane *gasachtige* opvatting van den osmotischen druk, waarbij de moleculen van het oplosmiddel eenvoudig als niet bestaande (lucht!) worden beschouwd, en de *vrije* „gasachtige” beweging der moleculen of ionen der opgeloste stof absoluut niet belemmeren, terwijl men weet, dat de osmotische druk uitgaat van het oplosmiddel (waardoor $-\log(1-x)$ ontstaat) en niet van de opgeloste stof (x).

De moleculen (ionen) der opgeloste stof maken deel uit van het vloeibare mengsel, en het gaat daarom ook niet aan van „ionenwolken” te spreken, welke zich om ieder ion zouden vormen! Is de oplossing *verdund*, en juist daarop hebben de berekeningen van Debije betrekking, dan kan men zich moeilijk voorstellen, dat de enkele ionen, welke zich tusschen de watermoleculen bevinden, ionenwolken om zich heen zouden kunnen verzamelen, waarop men dan de betrekking van Poisson zou kunnen toepassen. Bij een normale KCl-oplossing zijn bv. aanwezig 1 gr. ion K^+ en 1 gr. ion Cl^- op 1 l water = 55.6 mol. H_2O van 18 g, of daar de associatiefactor van het water bij 20° C = 1.64 is, op $55.6 : 1.64 = 34$ mol. $(H_2O)_2 + (H_2O)_1$. Er zijn dan — lineair gerekend — gemiddeld 3.24 watermoleculen tusschen telkens twee K^+ -ionen of twee Cl^- -ionen. En bij een 0.1-normale oplossing is dit aantal rond $3.24 \times 2.15 = 7.3$ mol. H_2O .

Nu zet zich dit alles in beweging. Botsing volgt op botsing, de H_2O -mol. tegen elkaar, de ionen tegen de watermoleculen en omgekeerd, een enkele keer ook eens een ion tegen een ion. Daarbij stooten de gelijknamige ionen elkaar af, en trekken de ongelijknamige elkaar aan, maar deze laatsten blijven toch niet al te lang in elkaars nabijheid, daar immers het feit van volledige dissociatie een blijvende terugvorming van niet-gedissocieerde zoutmoleculen buitensluit. Derhalve een kruip door-sluip door spel, waarbij geen *blijvende* opeenhoopingen of samenscholingen (ionenwolken), noch statistisch, noch dynamisch ¹⁶⁾

¹⁶⁾ Bij gasen kan men een dergelijke tijdelijke dynamische opeenhooping (dus geen „blijvende” wolk) als basis van berekening gebruiken, teneinde de afhankelijkheid te bepalen

beschouwd, om ieder der ionen zullen ontstaan.

Welk gevolg zou dat trouwens hebben? Ten eerste zou er bij opeenhoopingen, van bv. 10 ionen om elk ion heen, een reuzen-ion ontstaan, zoodat de concentratie van de oplossing 10-maal geringer zou worden, en vele berekeningen hopeloos in de war zouden geraken (bv. t.o. der dampdrukverlaging, zie § VI; enz.). Maar ten tweede zou elk lid van de ionenwolk om een centraal ion heen toch evenveel recht kunnen doen gelden op *zijn* wolk van aan *hem* onderworpen ionen, en zoo wordt dit alles een zeer vreemde geschiedenis, want er ontstaat tenslotte toch altijd slechts een *gemiddelde*, vrij regelmatige verdeling (denk slechts aan die bij de kristalroosters! (Bernal)).

En wanneer men dan de ionenwolk zou willen opbouwen uit dien *gemiddelden* stand der andere ionen, dan zijn deze bij verdunde oplossingen veel te ver van elkaar af, en komt er al heel weinig van een wolk terecht, waarop de Poisson'sche vergelijking zou kunnen toegepast worden, nog afgezien van het bijna zekere feit, dat de watermoleculen wel een *afschermende* werking zullen uitoefenen, zoodat er van de *resulteerende*, op dien afstand toch reeds geringe elektrische energie der ionen wel aardig wat zal afgaan!

Volgens mijne vaste overtuiging, welke de laatste jaren steeds meer is bevestigd, wankelen op grond van bovenstaande beschouwingen de theoretische *grondslagen* der theorie van Debye zeer, en zal men liever tot een gewone middelwaarde-theorie, als die van Ghosh, zijn toevlucht moeten nemen, waarbij voor de moleculaire potentialen (zie boek p. 228—229) bij het water evenredigheid met $c^{4/3}$ (in plaats van $c^{3/2}$ bij Debye) en bij de ionen evenredigheid met $c^{1/3}$ (in plaats van $c^{1/2}$ bij Debye) optreedt (zie vergelijking (49^{a, b}) op p. 228 van mijn boek). Temeer, daar in § VI zal blijken, dat de exponent $4/3$ bij het water de experimenteele uitkomsten der zeer nauwkeurige Amerikaansche bepalingen van de *dampdrukverlaging* bij in water opgeloste sterke electrolyten *veel beter* weergeeft dan de exponent $3/2$.

Het is zeker wenschelijk, dat dit *zeer moeilijke* probleem, nl. de exacte berekening van den *totalen* elektrischen potentiaal, en van de *moleculaire* elektrischen potentialen (natuurlijk zonder „osmotischen” druk, „activiteit” en hypothetische wolkformaties) eens opnieuw, van den grond af, zal worden ter hand genomen, met inachtneming van alles, wat daarbij in het spel mocht komen, zooals weglengte, duur der botsingen, afscherming, invloed van het bipoolmoment van het water, enz. Maar daarvoor is zeker een moderne Maxwell noodig! ¹⁷⁾

Voorshands echter voel ik er meer voor de zaak algemeen te laten, en of met Debye volgens (48^a) en (48^b) van mijn boek (zie ook (1) en (2) in § II van dit stuk) eenvoudig te schrijven $(\mu'_1)_{el} = \varphi_1 c_3^{3/2}$ (water), $(\mu'_3)_{el} = \varphi_3 c_3^{1/2}$ (ionen), of met Ghosh vol-

gens 49^{a, b} $(\mu'_1)_{el} = \varphi'_1 c_3^{1/3}$, resp. $(\mu'_3)_{el} = \varphi'_3 c_3^{1/3}$, waarbij dan de waarden der φ 's experimenteel moeten worden bepaald; evenals dit trouwens het geval is met de v. d. Waals'sche beïnvloedingscoëfficiënten $\alpha_1 x^2$, resp. $\alpha_2 (1-x)^2$ bij de twee componenten van een binair mengsel, wijl het in de meeste gevallen onmogelijk is, de α 's, die in α_1 en α_2 voorkomen, afzonderlijk te weten te komen.

VI.

Dampdrukverlaging bij waterige electrolyt-oplossingen.

Wij kiezen in dit laatste hoofdstuk, teneinde de uitdrukking voor de moleculaire elektrische potentialen te verifiëren, de *dampdrukverlaging* van electrolyt-oplossingen in water, en niet bv. de oplosbaarheidsbeïnvloeding door andere toegevoegde electrolyten e.d., omdat deze daarvoor niet nauwkeurig genoeg is. Van de dampdrukverlaging bestaan, als reeds in § V gezegd, *zeer nauwkeurige* bepalingen van verschillende Amerikaansche onderzoekers bij een groot aantal concentraties, vooral ook — daar het hier, ter beslissing of men *naast* den v. d. Waals'schen beïnvloedingsterm met x^2 , een elektrischen term heeft met $x^{4/3}$ dan wel $x^{3/2}$ — bij *zeer verdunde* oplossingen, waar de invloed van den term met x^2 t.o.v. den term met $x^{4/3}$ of $x^{3/2}$ (na deeling door x , van x t.o.v. $x^{1/3}$ of $x^{1/2}$) kleiner en kleiner wordt. Door het *niet* in acht nemen van dien sterken term met x^2 verliezen m. i. de toetsingen met de oplosbaarheidsbeïnvloeding zeer veel van hunne waarde. Het zou zelfs uitkomen zonder eenigen elektrischen term! (dus alleen met x^2).

Wij willen in het nu volgende de berekeningen ook eens uitstrekken tot den invloed, welke de *associatie* van het oplosmiddel (water) op de uitdrukking voor $p_0 - p$ heeft, waarbij het zal blijken, dat de associatiefactor slechts in den correctieterm met x^2 zal voorkomen, en niet in den hoofdtterm met ix , zooals men vroeger wel eens, verkeerd rekenend, heeft gemeend ¹⁸⁾.

Wanneer in het algemeen een ψ -voudig H_2O -molecuul in den damp overgaat, dan ontstaan in den damp (welke alleen den component H_2O bevat, daar het zout bij de gewone temperaturen absoluut niet vluchtig is) ψ *enkelvoudige* H_2O -moleculen. Wij hebben derhalve de evenwichtsconditie

$$\mu_1(\text{water in de oplossing}) = \psi \cdot \mu'_1(\text{waterdamp}).$$

Hierbij heeft dus μ_1 betrekking op 18ψ g H_2O , μ'_1 op 18 g waterdamp. (Zie voor het volgende ook p. 234—235, 257 en 278—281 van mijn boek).

Wat die grootheid ψ betreft heeft men het volgende. Zij 1 mol. $(H_2O)_2$ van 36 g gedeeltelijk gedissocieerd (dissociatiegraad γ) in $2(H_2O)_1$, dan zijn er $1-\gamma$ mol. $(H_2O)_2$, 2γ mol. $(H_2O)_1$, tezamen dus $1+\gamma$ gemengde moleculen $(H_2O)_2 + (H_2O)_1$. Op 18 g zijn er dus $(1+\gamma):2$ gemengde moleculen, d.w.z. men kan alle moleculen fictief als *gemiddeld* $2:(1+\gamma) = \psi$ -voudig beschouwen. Immers zijn er

¹⁸⁾ Zoo b.v. Goode, Bayliss and Rivett in J. Chem. Soc. 1928, p. 1950 ($H_2O + Mg$ acetaat; en Nakaya, Trans. Faraday Soc. 24, 543 (1928) ($H_2O + NaOH$ en KOH). Deze auteurs zagen blijkbaar over het hoofd, dat een ψ -voudig watermolecuul zich in den damp in ψ enkelvoudige splitst, en dat men dus niet heeft $(H_2O)_\psi$ vloeistof $\rightleftharpoons (H_2O)_1$ damp, maar $\text{ibid} \rightleftharpoons \psi(H_2O)_1$ damp, hetgeen in onderstaande evenwichtsconditie tot uitdrukking is gebracht.

der grootheden a en b van de toestandsvergelijking, volgens het theorema van Boltzmann (zie „boek”, p. 13—20, „Zustandsgleichung” (1924), p. 57—58), zooals reeds in 1901 Reinganum (†) deed. (Geciteerd op p. 59 l.c.).

¹⁷⁾ Ware het probleem zoo gemakkelijk geweest, dan zou ik het in 1900 (1897) wel hebben opgelost. Maar ik heb mij toen slechts tot de *algemeene gedaante* van den elektrischen potentiaal moeten beperken, en mij niet gewaagd aan de berekening van de mate zijner afhankelijkheid van de concentratie der ionen, welke vraag 18 jaar later Ghosh, en 23 jaar later Debye in verschillende zin hebben beantwoord.

op 18 g $(1+\gamma):2=1:\psi$ moleculen, dan representeert 18 ψ g 1 mol. Dit eene mol. is alzoo, als wegens 18 ψ g, ψ -voudig, en treedt alsnu in de plaats van het werkelijke mengsel van $(\text{H}_2\text{O})_2 + (\text{H}_2\text{O})_1$. Die grootheid ψ wordt de *associatiefactor* van het water genoemd (bij 20° is $\psi = 1.64$). Is $\gamma = 0$ (alle moleculen dubbel), dan is $\psi = 2$. En is $\gamma = 1$ (alle moleculen enkel), dan is $\psi = 1$.

Nu is $\mu_1 = (\mu_1) + RT \log c_1$, waarin μ_1 en (μ_1) op een gemiddeld ψ -voudig H_2O -mol. = 18 ψ g betrekking heeft, zoodat R hier de gewone op één mol. betrekking hebbende waarde (= 2 gr.kal. of 83.15.10⁶ ergs) heeft. (μ_1) , de z.g. „concentratievrije” potentiaal, is daarbij gegeven door (zie § II en III)

$$(\mu_1) = \psi [f(T) + \beta_1 x^2 + \varphi_1' (ax)^{1/3}]_{18g},$$

waarbij $\varphi_1' (ax)^{1/3}$ op de theorie van Ghosh betrekking heeft. (Bij Debye zou men $\varphi_1 (ax)^{3/2}$ hebben). Derhalve kan geschreven worden

$$\mu_1 = \psi [\text{ibid}]_{18g} + RT \log c_1.$$

(ψ -voudig H_2O mol in de oplossing = 18 ψ g).

Verder is

$$\mu_1' (\text{damp}) = f'(T) + RT \log p + RT \log (1-x') = f'(T) + RT \log p_1,$$

waarin p_1 den partiaaldruk van H_2O in den damp voorstelt, maar aangezien $x' = 0$ (geen zout in den damp), zoo is hier p_1 eenvoudig p , de door de zoutconcentratie x van de vloeibare oplossing *verlaagde* druk, welken wij door p_x zullen aanduiden. Men heeft derhalve

$$\mu_1' = f'(T) + RT \log p_x \text{ (enkelv. } \text{H}_2\text{O mol. in damp)}.$$

Onze bovenstaande evenwichtsvergelijking wordt derhalve, na deeling door ψ :

$$f(T) + \beta_1 x^2 + \varphi_1' (ax)^{1/3} + RT \cdot \frac{1}{\psi} \log c_1 = f'(T) + RT \log p_x \text{ (alles 18 g)}.$$

Is $x = 0$ (zuiver water), dan wordt dit ($c_1 = 1$):

$$f(T) = f'(T) + RT \log p_0,$$

derhalve, na aftrekking:

$$\beta_1 x^2 + \varphi_1 (ax)^{1/3} + RT \cdot \frac{1}{\psi} \log c_1 = RT \log \frac{p_x}{p_0} \dots (7)$$

waarin thans c_1 , de moleculaire concentratie van het water in de oplossing, in x moet uitgedrukt worden. Nu is

$$\log c_1 = \log \frac{n_1}{\sum n} = \log \frac{(1-x) \frac{1+\gamma}{2}}{(1-x) \frac{1+\gamma}{2} + ix}$$

Zijn er nl. *bruto* $1-x$ mol. hoeveelheden H_2O van 18 g en x gr.mol. zout, dan zijn er in werkelijkheid

(zie boven) op 18 g water $(1-x) \frac{1+\gamma}{2}$ mol. Verder

heeft men (bij binaire monovalente electrolyten) $n_2 = (1-\alpha)x$ ongedissocieerde zoutmoleculen en $n_3 + n_4 = 2\alpha x$ ionen, tezamen $(1+\alpha)x = ix$ mol. Derhalve wordt

$$\log c_1 = -\log \left(1 + \frac{2}{1+\gamma} \frac{ix}{1-x} \right) = -\log \left(1 + \psi \frac{ix}{1-x} \right).$$

Beperkt men zich bij de reeksontwikkeling tot termen met x^2 , dan verkrijgt men

$$\log c_1 = - \left[\psi \frac{ix}{1-x} - \frac{1}{2} \psi^2 i^2 x^2 \right] = -\psi (ix + ix^2) - \frac{1}{2} \psi^2 i^2 x^2 = -\psi [ix + (i - \frac{1}{2} \psi i^2) x^2].$$

Zet men nu in (7) $\frac{\beta_1}{RT} = \beta$, $\frac{\varphi_1'}{RT} = \varphi'$, dan wordt (7),

na deeling door RT (men ziet in $\frac{1}{\psi} \log c_1$ den voor-

factor ψ , welke bij verkeerde rekening naast ix zou komen (zie de noot in het begin dezer paragraaf) geheel verdwijnen):

$$-[ix + (i - \frac{1}{2} \psi i^2) x^2] + \beta x^2 + \varphi' (ax)^{1/3} = \log \frac{p_x}{p_0},$$

of, met $\beta + (\frac{1}{2} \psi i^2 - i) = \lambda$:

$$-[ix - \lambda x^2 - \varphi' (ax)^{1/3}] = \log \frac{p_x}{p_0} \dots (7a)$$

Wij maken er opmerkzaam op, dat het eerste lid dezer vergelijking niet anders is (zie boven) dan de grootheid $(\mu_1 - (\mu_1)_0) : RT$ (p. 234—236 „boek”). Deze zeer belangrijke grootheid komt overal voor, waar het oplosmiddel (water) in de oplossing in evenwicht is met het zuivere vloeibare water daarbuiten (door een semipermeabele membraan van de oplossing gescheiden): de (ware) *osmotische druk* („boek”, p. 223—234); of met den waterdamp boven de oplossing: *dampdrukverlaging* (p. 257, 278—281); of tenslotte met het vaste water (ijs): *vriespuntsverlaging* (p. 292—294), zoodat er dan ook een *uiterst eenvoudig* verband bestaat tusschen deze drie grootheden, *onafhankelijk* van de *samenstelling* der beide componenten van de oplossing (associatie van het water, electrolytische dissociatie van het zout).

Bij *niet-electrolyten* ($\alpha = 0$, $i = 1$) is $\mu_1 - (\mu_1)_0 = -(x - \lambda x^2) = -[x + \frac{1}{2} x^2] - (\lambda + \frac{1}{2}) x^2 = -\log (1-x) + (\lambda + \frac{1}{2}) x^2$, wanneer men wederom slechts tot x^2 gaat. De waarde $\lambda + \frac{1}{2}$ is dan ($i = 1$) $= \beta + \frac{1}{2} (\psi - 1)$.

Is, zooals wij hebben aangenomen, bij *sterke electrolyten* $\alpha = 1$, $i = 2$, dan gaat (7a) over in

$$-[2x - \lambda x^2 - \varphi' x^{1/3}] = \log \frac{p_x}{p_0} \dots (7b)$$

waarin $\lambda = \beta + 2(\psi - 1)$ is. Zooals men ziet, komt de associatiegraad van het water ψ alleen in den term met x^2 (en x^3 etc.) voor, en *niet* bij ix (x of $2x$). Bij water is (20°) $\psi = 1.64$, dus $\lambda = \beta + 1.28$, waarin $-\beta$ bijna altijd veel grooter is dan 1.3.

Voor practisch gebruik zullen wij (7b) nog iets vervormen. Men heeft nl.:

$$\frac{p_x}{p_0} = e^{-[2x - \lambda x^2 - \varphi' x^{1/3}]} =$$

$$1 - [2x - \lambda x^2 - \varphi' x^{1/3}] + \frac{1}{2} (4x^2 \dots),$$

waarbij weder hogere machten dan x^2 weggelaten zijn. Derhalve wordt met $\lambda = \beta + 2(\psi - 1)$:

$$\frac{p_0 - p_x}{p_0} = 2x - (\lambda + 2)x^2 - \varphi' x^{1/3} = 2x - (\beta + 2\psi)x^2 - \varphi'^{1/3}.$$

$$\text{Zet men nu } \frac{p_0 - p_x}{p_0 x} = \Delta,$$

dan wordt tenslotte

$$2 - \Delta = \varphi' x^{1/3} + (\beta + 2\psi)x, \dots (8)$$

welke betrekking wij in 1930 aan de dampdrukver-

laging van een aantal electrolyten hebben getoetst¹⁹⁾. Evenwel met $\varphi x^{1/2}$ volgens Debije, in pl. v. $\varphi' x^{1/3}$ volgens Ghosh. Er werd nog, naar Debije, een term met $x^{3/2}$ toegevoegd ($x^{3/2}$ vóór de deeling door x). Wij hadden dus $2 - \Delta = ax^{1/2} + bx + cx^{3/2}$, waarin bovendien voor a de theoretische waarde 5 van Debije (bij 20°) werd aangenomen, hetgeen dadelijk blijken zal niet geoorloofd te zijn.

Men heeft nl. volgens § II, verg. (1) voor φ_1 de waarde $0.1260 \cdot 10^{12} : (1 + \gamma t)^{1/2}$, zoodat $\varphi = \varphi_1 : RT = 0.1260 \cdot 10^{12} : (83.15 \cdot 10^6 \times 273.1) : (1 + \gamma t)^{3/2} = 5.55 : (1 + \gamma t)^{3/2}$ wordt. Bij 20° is $(1 + \gamma t)^{3/2} \times 20^{3/2} = (1.0732)^{3/2} = 1.11$, waardoor $a = \varphi = 5$ wordt. [Bij 25° (NaBr, KCl 25°, KI) is a iets geringer, nl. 4.87, daar dan $(1 + \gamma t)^{3/2} = 1.0915^{3/2} = 1.14$ is]. De waarde $5.55 = \varphi_1 : RT_0$ is blijkbaar $= \frac{2}{3} \times 8.32$, welke waarde 8.32 in § III beneden (5) voor $\varphi_3 : RT_0$ werd berekend, terwijl volgens § II beneden (1) $\varphi_1 = \frac{2}{3} \varphi_3$ is.

Evenwel — men ziet het uit de tabellen van het geciteerde stuk terstond, dat bij de meest-verdunde oplossingen der verschillende onderzochte electrolyten, waar de term x (x^2 vóór de deeling door x , zie boven) nog weinig invloed heeft, $2 - \Delta$ volstrekt niet evenredig is met $x^{1/2}$, zooals de theorie van Debije verlangt, maar veeleer met $x^{1/3}$ volgens Ghosh.

Zoo vindt men bv. bij KCl (20°, l.c. p. 1154) voor $(2 - \Delta) : \sqrt[3]{x}$ (er werd daar q geschreven voor Δ) bij de 6 grootste verdunningen tusschen $x = 0.001267$ en 0.008879 (met weglating van de grootste verdunning $x = 0.0008964$, waar de geringste fout in de experimenteele waarde van p_0 een grooten invloed op $p_0 - p_x$ heeft, waardoor de waarde van $2 - \Delta$ onnauwkeurig wordt) de volgende quotienten:

$(2 - \Delta) : \sqrt[3]{x} = 4.58, 4.17, 3.44, 2.97, 2.73, 2.35$, terwijl verder voor de grenswaarde bij $x = 0$ uit de 1e en 3e waarde van $2 - \Delta a = 6.23$ wordt berekend, en niet 5 volgens Debije. Voor b vindt men dan -46.35 ; zie aan het eind van deze paragraaf.

Die vermeende evenredigheid met $x^{1/2}$ brengt dan ook mede, dat de waarden van $(2 - \Delta)$ formule met $5 \sqrt[3]{x}$ en $(2 - \Delta)_{\text{exp.}}$ juist bij de grootere verdunningen het meest verschillen, en dat de enorme daling der waarden van $(2 - \Delta) : \sqrt[3]{x}$ moet worden goedgemaakt door het zwaar geschat der coëfficiënten b en c bij x en $x \sqrt[3]{x}$. Bij KCl — 36 en 75, waardoor de term met $-36x$ spoedig even groot wordt als die met $5 \sqrt[3]{x}$, en bij de hoogste concentraties bijna tweemaal zoo groot, zoodat de hoofdtterm geheel zou overwoerd worden door de correctietermen. Zoo is bv. bij dezelfde concentraties als boven

$$(2 - \Delta)_{\text{formule}} = 0.136 \ 0.153 \ 0.187 \ 0.202 \ 0.210 \ 0.215$$

$$(2 - \Delta)_{\text{exp.}} = 0.163 \ 0.177 \ 0.207 \ 0.217 \ 0.227 \ 0.221$$

$$\text{exp.} - \text{form.} = 0.027 \ 0.024 \ 0.020 \ 0.015 \ 0.017 \ 0.006$$

Het spreekt vanzelf, dat dergelijke afwijkingen (tot 16 %) tusschen de waarden van $2 - \Delta$ volgens de

¹⁹⁾ Proc. Acad. sci. Amsterdam 33, 1140—1160 (1930). Zie voor LiCl 20° (p. 1147 l.c.) ook „Tables Annuelles” VI, 170 (1923), coëff. x en $x \sqrt{x}$ — 49 en 75; NaCl 0° (p. 1151), — 38.4 en 51; NaBr 25° (p. 1152), T A VIII, 271 (1928), — 31 en 28; KCl 20° (p. 1154), T A V, 289 (1921), — 36 en 75; KCl 25° (p. 1155), T A VIII, 274 (1927), — 33 en 61; KI 25° (p. 1156), T A VIII, 271, (1928), — 24 en 25; KNO₃ 20° (p. 1158), T A VII, 227 (1926), — 12.5 en 27.5

het best aansluitende formule met $5 \sqrt[3]{x}$ (l.c. p. 1154) en de waargenomen waarden fnuikend is voor de theorie van Debije, en deze dus niet alleen op theoretische (§ V), maar ook op experimenteele gronden zal moeten worden verlaten.

Neemt men echter evenredigheid van $2 - \Delta$ met $\sqrt[3]{x}$ aan, dan wordt de zaak geheel anders, en verkrijgt men een veel geringere daling der waarden van $(2 - \Delta) : \sqrt[3]{x}$ welke ook niet meer met zulke reuzencoëfficiënten van x en x^2 (x^2 en x^3 vóór de deeling door x in (8)) bij de grootere concentraties behoeft goedgemaakt te worden. Men vindt dan nl. bij dezelfde concentraties als boven (zie ook „boek”, p. 281):

$(2 - \Delta) : \sqrt[3]{x} = 1.507, 1.457, 1.349, 1.241, 1.192, 1.067$, waarbij de verhouding tusschen bv. de 1e en 3e waarde slechts 1.12 bedraagt, tegen 1.33 bij $\sqrt{x}$.

[Wij merken nog even in verband met het volgende op, dat de verschillende Amerikaanse auteurs (zie T. A., l.c.) de concentraties hebben opgegeven in gr.mol. zout per kg water. Om daaruit x te berekenen in gr.mol. zout per 18 g water heeft men klaarblijkelijk, daar in 1 kg water 55.5 hoeveelheden van 18 g aanwezig zijn, $x : (1 - x) = c : 55.5$, derhalve $x = c : (55.5 + c)$].

Voeren wij de berekening bij KCl alleen uit voor bovengenoemde zes waarden van x , waarbij de correctieterm met x^2 kan worden weggelaten, dan vinden wij uit de 1e en 3e experimenteele waarde van $2 - \Delta = a \sqrt[3]{x} - bx$ voor a en b de waarden $a = 1.663$, $b = 13.345$, waarin dus 1.663 de grenswaarde is van $(2 - \Delta) : \sqrt[3]{x}$ bij $x = 0$. Deze is dus slechts weinig hooger dan 1.507 bij $x = 0.001267$ (zie boven), terwijl bij $\sqrt{x}$ de grenswaarde bij $x = 0$, nl. 6.23 veel hooger is dan 4.58 bij dezelfde waarde van x . Wij verkrijgen thans het volgende overzicht (zie voor c en x , p. 1154 l.c., en voor $\sqrt[3]{x}$ „boek”, p. 281).

KCl (20°²⁰⁾ met $\sqrt[3]{x}$.

c	x	$\sqrt[3]{x}$	$2 - \Delta = 1.663 \sqrt[3]{x} - 13.345 x$	$(2 - \Delta)_{\text{exp}}$	10 ³ Diff.
0.0704	0.001267	0.1082	0.1799 — 0.0169 = 0.163	0.163	0
0.0997	0.001793	0.1215	0.2021 — 0.0239 = 0.178	0.177	1
0.2013	0.003613	0.1534	0.2551 — 0.0482 = 0.207	0.207	0
0.2985	0.005349	0.1749	0.2908 — 0.0713 = 0.219	0.217	2
0.3855	0.006807	0.1904	0.3166 — 0.0920 = 0.225	0.227	—2
0.4973	0.008879	0.2071	0.3444 — 0.1185 = 0.226	(0.221)	—

Hierbij zij opgemerkt, dat de experimenteele waarden van $2 - \Delta$ bij $c = 0.4973$ (nl. 0.221) en de beide volgende concentraties vlak bij het maximum (0.226 à 0.227) blijkbaar niet nauwkeurig zijn, terwijl die bij de daaropvolgende concentraties weer nauwkeurig blijken te zijn, zooals de uitvoerige tabel in „boek”, p. 281, waar nog een correctieterm met x^2 is in rekening gebracht, laat zien.

Bij alle onderzochte zouten is experimenteel een maximum in de waarden van $2 - \Delta$ geconstateerd, hetgeen ook theoretisch noodzakelijk is, daar de v. d. Waals'sche beïnvloedingscoëfficiënt β in $(\beta + 2\psi)x$ (x^2 vóór de deeling door x in (8)) steeds negatief blijkt te zijn, hetgeen te verwachten was, en waarover dadelijk meer.

²⁰⁾ Lovelace, Fraser and Sease, J. Am. Chem. Soc. 43, 102 (1921); T A V, 289.

Dit maximum kan gemakkelijk uit $2-\Delta = ax^{1/3} - bx$ berekend worden. Want dan is $\frac{1}{3} ax^{-2/3} - b = 0$, derhalve $x^{2/3} = a : 3b$. Bij KCl is dus $x^{2/3} = 1.663 : 40.03 = 0.04154$, $x^{1/3} = 0.2038$, $x = 0.008465$. Het maximum ligt alzoo even voor de laatste concentratie 0.008879 der bovenstaande tabel. De waarde ervan is $2-\Delta = 1.663 \times 0.2038 - 13.345 \times 0.008465 = 0.3389 - 0.1130 = 0.226$, dezelfde waarde als bij $x = 0.008879$.

Bij LiCl wordt een maximum bij ongeveer $x = 0.0033$ gevonden; bij NaCl bij $x = 0.0081$; bij NaBr bij $x = 0.0072$; bij KI bij $x \approx 0.0018$ of zelfs lager; bij KNO_3 bij $x < 0.0018$.

Nu nog iets over de *negatieve* waarde van $b = \beta + 2\psi$, waarin $\beta \times RT = \beta_1$ (zie beneden (7)) de v. d. Waals'sche beïnvloedingscoëfficiënt is (ψ is bij $20^\circ = 1.64$). Nu is β , naar men weet, evenredig met $\alpha = a_1 v_2^2 - 2a_{12} v_1 v_2 + a_2 v_1^2$ („boek” p. 162). Bij chemisch indifferentie stoffen kan $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ gezet worden (betrekking van Berthelot) en is $\alpha = (v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})^2$, hetgeen altijd *positief* is, behalve wanneer $\sqrt{a_1} : v_1 = \sqrt{a_2} : v_2$, d.w.z. $a_1 : v_1^2 = a_2 : v_2^2$ of $a_1 : b_1^2 \propto a_2 : b_2^2$ is. Dan zijn dus de kritische drukken der beide componenten ongeveer gelijk, en in $\alpha = 0$. Men spreekt dan van „ideale” mengsels, waarvan er meerdere bij organische componenten voorkomen. Maar zijn de kritische drukken verschillend, dan is (als nl. $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ is) α steeds kleiner of groter positief.

Is echter $a_{12} > \sqrt{a_1 a_2}$, b.v. $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} + a'$, zooals het geval is bij componenten, welke elektrische of chemische attractie- of bindingsneigingen t.o.v. elkaar vertoonen, dan kan $\alpha = (v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})^2 - 2a' v_1 v_2$ *negatief* worden (zelfs vrij groot negatief), waarvan vele voorbeelden bekend zijn, zooals bv. $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \cdot \text{COOH}$, $\text{CO}(\text{CH}_3)_2 + \text{CHCl}_3$, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_7\text{H}_8$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{CHCl}_3$, $\text{CO}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, en alle oplossingen van *electrolyten* in water. (In al deze gevallen zal men derhalve z.g. „negatieve” damplijnen hebben). Er is dan altijd iets bijzonders bij een of beide der componenten, zooals associatie, aanwezigheid van chloor, enz., ionisatie van het zout, etc. Bij water + zout is het wel de *bipool* van het water, die door hare elektrische aantrekking op de ionen van het zout de groote waarde van a_{12} veroorzaakt — en tevens het zout nagenoeg volledig in zijne ionen uiteen doet vallen.

Wanneer nu door deze oorzaak in $2-\Delta = a\sqrt{x} - bx$ de waarde van b zooveel groter is dan die van a (bij KCl $b = 13.345$ tegen $a = 1.663$), dan begrijpt men eerst recht, hoe moeilijk het is, na te gaan of er in den elektrischen supplementairen term met $a\sqrt{x}$ evenredigheid met $\sqrt{x}$ dan wel met $\sqrt[3]{x}$ bestaat. Bij de zoo *gevoelige* methode door dampdrukverlaging lukt de toetsing bij de geringe concentraties, naar wij boven zagen, afdoende, maar bij de *grootere* concentraties wordt spoedig bx bijna even groot als $a\sqrt{x}$ of $a\sqrt[3]{x}$ (waar dit nog veel eerder geschiedt), zoodat daar van een *zekere* beslissing tusschen beide mogelijkheden nagenoeg geen sprake zal zijn. En à fortiori geldt dit t.o.v. oplosbaarheidsbeïnvloedingen e.d., waar ten eerste de nauwkeurigheid der experimentele bepalingen uit den aard der zaak minder groot is dan bij dampdrukbeïnvloedingen, en ten tweede de concentraties meestal aan den grooten kant liggen,

aangezien de oplossingen *verzadigd* zijn! Hier kan men desnoods *alleen* met den term, waarin de gewone v. d. Waals'sche beïnvloedingscoëfficiënt voorkomt, de afwijkingen van den grenstoestand berekenen. Vreemd genoeg wordt deze zeer gewichtige term door alle auteurs over dit onderwerp naast $\sqrt{x}$ (of $\sqrt[3]{x}$) gewoonweg over het hoofd gezien, terwijl zijn invloed bij de grootere concentraties praedominant is!

En hoe staat het nu met $\sqrt{x}$ (Debye) bij de *geringe* concentraties? Men vindt dan uit de 1e en 3e bepaling ($2-\Delta = 0.163$ en 0.207) $a = 6.230$, $b = 46.35$ (tegen 1.663 , resp. 13.345 bij $\sqrt[3]{x}$) de volgende waarden voor $(2-\Delta)$ *berekend*.

KCl (20°) met $\sqrt{x}$.

c	x	$\sqrt{x}$	$2-\Delta = 6.230 \sqrt{x} - 46.35 x$	$(2-\Delta)_{\text{exp}}$	10^3 Diff.
0.0704	0.001267	0.03559	0.2217—0.0587=0.163	0.163	0
0.0997	0.001793	0.04243	0.2643—0.0831=0.181	0.177	4
0.2013	0.003613	0.06011	0.3745—0.1675=0.207	0.207	0
0.2985	0.005349	0.07314	0.4557—0.2479=0.208	0.217	—9
0.3855	0.006807	0.08305	0.5174—0.3197=0.198	0.227	—29
0.4973	0.008879	0.09423	0.5871—0.4115=0.176	(0.221+)	—45+

Men heeft dit slechts te vergelijken met de voorgaande tabel met $\sqrt[3]{x}$, om in te zien, dat het hier een volkomen verloren zaak geldt (reeds de 2e waarde is al mis!). Men zou deze schijnbaar nog kunnen redden, door zelfs bij deze geringe concentraties een zwaren term met cx^2 toe te voegen (maar dan treedt er noodzakelijk bij hoge concentraties nog een minimum op, hetwelk in werkelijkheid niet bestaat. Zoo bv. bij KCl bij $c = 3.6$ -normaal! (l.c. p. 1154 en 1155)). Terwijl een dusdanige term met x^2 in het geval van $\sqrt[3]{x}$ (zie de tabel twee kolommen terug) bij die geringe concentraties nog volstrekt niet noodig is. Met $\sqrt[3]{x}$ is bovendien de term bx bij de grootste der bovenstaande concentraties ($\frac{1}{2}$ -n) nog slechts $\frac{1}{3}$ van $a\sqrt[3]{x}$; bij $\sqrt{x}$ echter reeds $\frac{2}{3}$! En het maximum zou met $\sqrt{x}$ zonder dien term met x^2 reeds vallen bij $x^{1/2} = a : 2b = 6.230 : 92.70 = 0.0672$, $x = 0.0045$ (max. = 0.207 à 0.208 inpl. v. 0.226), d.w.z. op een geheel verkeerde plaats, terwijl het in *werkelijkheid* bij $x = 0.0085$ ligt (zie de tabel met $\sqrt[3]{x}$), eveneens berekend zonder cx^2 , maar in overeenstemming met het experiment.

De aansluiting in het geciteerde stuk van 1930, waar de berekeningen nog gebaseerd waren op $\sqrt{x}$ met den theoretischen coëfficiënt 5 volgens Debye, is een geheel *kunstmatige*; die met $\sqrt[3]{x}$ („boek”, p. 281) is daarentegen een *natuurlijke* aansluiting, met *veel geringere* afwijkingen voor de experimentele waarden dan bij de kunstmatige aansluiting uit den aard der zaak het geval kon zijn.

[Met $\sqrt[3]{x}$ bestaat er een nog iets vollediger evenredigheid van $2-\Delta$ met $\sqrt[3]{x}$, dan met $\sqrt{x}$, en kan men bij de geringere concentraties natuurlijk eveneens met twee termen volstaan. Men berekent dan bij KCl uit de experimentele waarden van $2-\Delta = 0.163$ en 0.207 gemakkelijk $2-\Delta = 0.8802 \sqrt[3]{x} - 2.4436 x$, maar dan zou het maximum bij $x^{3/4} = a : 4b = 0.09005$, $x = 0.0404$ liggen, d.w.z. bij een veel te hoge concentratie (2.5 normaal!), hetgeen dus uitgesloten is].

Blijft derhalve *alleen* $\propto x$ volgens Ghosh, terwijl men $\propto x$ (Debije), zoowel om *theoretische* (zie § V) als om *experimentele* redenen, gerust kan terzijde stellen.

Zooals wij in § V reeds opmerkten, moet de theorie van Ghosh op eenigszins verbeterden grondslag nog eens ter hand worden genomen, want het staat m.i. reeds thans vast, dat de elektrische term door $ax^{1/3}$ zal moeten worden voorgesteld, en *niet* door $\phi \propto x$, waar zelfs van *ongeveer* evenredigheid van $2 - \Delta$ met $\propto x$ bij de *geringe* concentraties (zie boven voorbij (8)) geen sprake is.

Tavel sur Clarens, October 1936.

637.127.3 : 543.846

DE BEREKENING VAN HET EIWITGEHALTE VAN KOEMELK UIT DE HOEVEELHEID STIKSTOF, BEPAALD VOLGENS KJELDAHL

door

M. VAN DER WAARDEN.

1. In de bijlage, behorende bij het Melkbesluit 1929, S 43, wordt voor de bepaling van het eiwitgehalte in melk o.a. genoemd de methode door middel van de stikstofbepaling volgens Kjeldahl.

Om te komen tot het eiwitgehalte, wordt daarbij dan gegeven als factor, waarmee de melkstikstof volgens Kjeldahl vermenigvuldigd moet worden, het getal 7.

In de volgende beschouwing zal worden nagegaan, in hoeverre deze factor juist is.

Indien deze factor niet juist is, behoeft dit nog niet tot onjuiste conclusies te leiden bij het onderzoek van melk. Immers, indien de samenstelling van de stikstofhoudende stoffen nagenoeg constant is, en de minimumhoeveelheid eiwit vastgesteld is volgens analoge bepalingen als de nu voorgeschreven methode in het Melkbesluit, is er formeel geen enkel bezwaar tegen eventuele constante fouten in de berekening. Echter is in dat geval de term „eiwit” onjuist; daar toch over bepaling van eiwit gesproken wordt, moet in dit geval getracht worden het gehalte aan deze stof zoo nauwkeurig mogelijk te benaderen met een daartoe geschikten factor.

Aangezien de bijlagen van de Besluiten niet verwijzen naar de bron van hun ontstaan en er evenmin commentaren op zijn, is de herkomst van den factor 7 niet met zekerheid na te gaan. In de literatuur geeft Bonnema ¹⁾ den factor 6.99 voor de berekening van melkeiwit uit de eiwitstikstof; dit cijfer wordt alleen tot zekere hoogte gesteund door Vaubel ²⁾, die met handelscaseïne 6.7 vond.

2. Tegen genoemden factor zijn de volgende bezwaren aan te voeren:

1°. Coaguleerbaar eiwit bestaat voor 80 tot 90 % uit caseïne en voor 10 tot 20 % uit lactalbumine, terwijl de lactoglobuline misschien heelemaal niet of anders in zeer geringe hoeveelheid aanwezig is en dus verwaarloosd kan worden.

Het stikstofgehalte van de eerste twee eiwitten is door verschillende onderzoekers bepaald.

In caseïne vonden Hammarsten en Sebelien 15.65 % stikstof, overeenkomende met een factor van 6.37 voor caseïne uit caseïnestikstof. Bosworth ³⁾ vond 6.39; Pfyl en Turnau ⁴⁾ vonden 6.45, evenals Bleyer en Seidl ⁵⁾.

Sebelien vond als factor voor lactalbumine 6.34.

In den Codex Alimentarius No. 1 wordt blijkbaar uitgegaan van de gedachte, dat alle melkstikstof afkomstig is van eiwit en wordt als factor voor de berekening van eiwit uit melkstikstof opgegeven 6.37 (Codex No. 1 van 1907 en 1912; Schweizerisches Lebensmittelbuch van 1909). Codex No. 1 van 1920 geeft den factor 7, evenals het Melkbesluit.

Uit de geciteerde cijfers blijkt, dat de factor voor melkeiwit uit de eiwitstikstof hoogstwaarschijnlijk ± 6.40 zal zijn.

2°. De totale hoeveelheid stikstof, die in melk wordt gevonden volgens Kjeldahl, is niet alleen afkomstig van eiwit; immers melk bevat ook nog andere stikstofhoudende stoffen, als albumosen, peptonen en de stoffen, welke de z.g. reststikstof leveren, n.l. purinebasen, urinezuur, kreatinine, kreatine, aminozuren, ureum en ammoniak.

Nu staan de albumosen en peptonen als eerste splitsingsproducten wel in nauw verband met de eiwitten, maar zij zijn niet meer coaguleerbaar, terwijl de peptonen ook niet uitgezout kunnen worden; redenen, om ze niet tot de eiwitten te rekenen. Volgens Bleyer en Kallmann ⁶⁾, die de verschillende stikstofhoudende stoffen in melk quantitatief bepaald hebben, is $\pm 15\%$ van de totale hoeveelheid stikstof, gevonden volgens Kjeldahl, niet afkomstig van eiwit. Van deze $\pm 15\%$ is $\pm 2/3$ afkomstig van albumosen en peptonen en $1/3$, of nauwkeuriger 4.5% van het totaal, van de z.g. reststikstof.

De onderzoekingen van Bleyer en medewerkers zijn uitvoerig en diepgaand; zij maken een zeer betrouwbaaren indruk, zoodat het alleszins gerechtvaardigd lijkt, voorloopig deze cijfers over te nemen.

Rekening houdende met deze 15% , zou dus de factor voor melkeiwit uit melkstikstof ± 5.44 worden.

3°. Als de factor uit het Melkbesluit gebaseerd is op de onderzoekingen van Bonnema, is daarbij toch de onder 2°. genoemde invloed over het hoofd gezien. Bovendien vertoonen de onderzoekingen van Bonnema vele zwakke plekken.

Hij isoleerde en zuiverde het melkeiwit en bepaalde daarin het asch- en stikstofgehalte. Echter geeft hij geen enkel cijfer over de analyses van verschillende monsters. Alleen het gemiddelde uit „talrijke onderzoekingen” wordt gegeven, omdat „het lezen van een verhandeling onaangenaam wordt” door cijfers. Of de uitkomsten aan ieder monster reproduceerbaar waren en hoe groot de middelbare fouten van verschillende monsters gevonden werden, wordt niet aangegeven.

Bij de berekening van het eiwitgehalte van de melk uit een totale melkanalyse, ten einde daarmee de juistheid van den factor 6.99 aan te toonen, worden

³⁾ J. Biol. Chem. 19, 67 (1914).

⁴⁾ Arb. kais. Gesundh. 47, 437 (1914).

⁵⁾ Biochem. Z. 128, 48 (1922).

⁶⁾ Biochem. Z. 153, 459 (1924).

¹⁾ Pharm. Weekblad 45, 1254 (1908).

²⁾ Z. Untersuch. Lebensm. 18, 674 (1909).

zulke grove fouten gemaakt, dat eerder het tegendeel wordt bewezen.

Bij vergelijking van Bonnema's methode van eiwit-zuivering met methoden uit de literatuur (overzicht Biochem. Z. 128, 54 (1922)), wordt het wel zeer waarschijnlijk, dat zijn eiwit niet zuiver was.

3. Dit blijkt bovendien uit het volgende onderzoek.

Wanneer eiwit wordt neergeslagen uit melk, daarna uitgewasschen en gedroogd, geheel volgens de methode, die Bonnema aangeeft, dan wordt een hoornachtige massa verkregen, die moeilijk is fijn te wrijven en die ook na aether-extractie geelachtig blijft. De stof ziet er onzuiver uit; het aschgehalte bleek dan ook 0.65 % te zijn. Bonnema vond in zijn product een aschgehalte van 1.8 %, zoodat zijn product nog veel onzuiverder was. Het (onzuivere) eiwit had een stikstofgehalte (volgens Kjeldahl) van 14.75 %, overeenkomende met een factor van 6.8.

Inderdaad wordt op deze wijze dus een eiwit verkregen, dat een omrekenfactor geeft, die vrijwel overeenkomt met dien van Bonnema.

Vervolgens werd eveneens met azijnzuur neergeslagen eiwit onder verschillende voorzorgen intensief gezuiverd. Er werd als volgt te werk gegaan:

Melk werd met 4-maal zijn volumen gedestilleerd water verdund; hierbij werd 1 n azijnzuur gedruppeld, totdat een fijn, wit neerslag ontstond. De vloeistof werd door centrifugeeren verwijderd en het neerslag 3-maal met een oplossing van 25 cm³ 1 n azijnzuur per 1 water gewasschen, d.w.z. het neerslag werd weer zoo fijn mogelijk gedispergeerd in de waschvloeistof en gecentrifugeerd. Daarna werd 1-maal met alcohol en 2-maal met aether gewasschen. Bij enkele monsters werd het met azijnzuur neergeslagen eiwit weer met NaOH gepeptiseerd na centrifugeeren en daarna weer met azijnzuur neergeslagen (zie tabel I, no. I-1 en I-2), enz.

Tabel I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9 = 100/8	10 = 6/9	11 = 100.10/3	12 = 6/3
Mon-ster	No.	N-gehalte melk in %	gew.melk in g	gew.eiwit in g	% eiwit in melk	aschgeh. eiwit in %	N-geh. eiwit in %	factor uit 8	eiw.-N in % v. d. melk	teruggev.-N in % tot.-N	factor eiwit uit totaal N-geh. v. d. melk
I	1	0.518—0.520	10.2007	0.232	2.27	0.15	15.60—15.65	6.40	0.355	68.4	4.37
	2	id.	id.	0.236	2.31	id.	15.65—15.61	6.40	0.361	69.6	4.44
	3	id.	id.	0.230	2.25	id.	15.66—15.67	6.38	0.351	67.6	4.33
	4	id.	id.	0.242	2.37	id.	15.63—15.60	6.40	0.370	71.3	4.57
	5	id.	id.	0.245	2.40	id.	15.60	6.41	0.375	72.3	4.62
	6	id.	id.	—	—	id.	15.55—15.60	6.42	—	—	—
II	1	0.531—0.532	3.09.51	7.526	2.43	0.18	15.58—15.62	6.40	0.380	71.4	4.57
III	1	0.508—0.508	3.09.56	6.619	2.14	0.12	15.60—15.56	6.42	0.336	66.1	4.21
Bonnema vond gemiddeld						1.8	14.31	6.99			

Ten slotte werd het eiwit in een extractiehuls in een Soxhlet 10 uren met aether geëxtraheerd en het aldus verkregen product eerst op 40° C en daarna op 110° gedroogd tot constant gewicht. Het verkregen eiwit was een zuiver witte, meelachtige stof.

Hierin werd bepaald het aschgehalte en het stikstofgehalte volgens Kjeldahl. Voor het aschgehalte werd gevonden 0.15 %; voor het stikstofgehalte als gemiddelde uit 15 bepalingen 15.61 %, berekend op het aschvrije product, of een omrekenfactor van 6.4. Zie tabel I.

Wanneer eiwit wordt neergeslagen volgens de methode, hiervoor beschreven, nl. door bij de koude,

verdunde melk verdund azijnzuur te voegen tot een fijn, wit neerslag ontstaat, slaat alleen caseïne neer, onafhankelijk van het feit of gepasteuriseerde (zooals Bonnema gebruikte) of rauwe melk gebruikt wordt. Om dit aan te toonen werd in beide soorten melk eiwit, als boven beschreven, neergeslagen; het neerslag met water gewasschen en de totale hoeveelheid stikstof in het neerslag bepaald. Het bleek, dat 72—75 % van de totale hoeveelheid melkstikstof werd teruggevonden. Verderop zal worden bevestigd, dat de eiwitstikstof ± 85 % van de totale hoeveelheid melkstikstof bedraagt, zoodat bij de toegepaste methode ± 87 % van het eiwit neergeslagen wordt, overeenkomende met het caseïnegehalte. Zie tabel II.

Daarna werd bepaald, hoeveel stikstof de totale hoeveelheid melkeiwit bevat t.o.v. de totale hoeveelheid stikstof in melk.

De eiwitten werden geïsoleerd door aanzuren en coaguleeren volgens de methode van Bleyer en Kallmann.

Tabel II.

1.	2.	3.	4.	5 = 100.4/3
mon-ster	soort	N-gehalte melk in %	N in neerslag in % v. d. melk	teruggev.-N in eiwit in % tot.-N
I	gepast.	0.532	0.383	72.0
II	id.	0.514	0.385	75.0
III	rauw	0.514	0.373	72.6
IV	id.	0.511	0.375	73.4

10 cm³ melk werd tot 100 cm³ verdund en daarbij 2.5 cm³ 3 % azijnzuur in 500 cm³ water gevoegd. Na ruim 0.5 uur in een kokend waterbad verwarmd te zijn, werd nog 0.75 cm³ 3 % azijnzuur toegevoegd en op de vrije vlam tot koken verhit. Daarna werd heet gefiltreerd en met heet water goed uitgewas-

schen. In dit neerslag werd de stikstof bepaald. Uit tabel III blijkt, dat inderdaad ± 85 % van de totale hoeveelheid melkstikstof zich in het geïsoleerde eiwit bevindt.

Tabel III.

1	2	3	4 = 100.3/2
mon-ster	N-gehalte melk in %	eiwit-N in % v. d. melk	teruggev.-N in eiwit in % tot.-N
I	0.532—0.536	0.456—0.457	85.6
II	0.532—0.529	0.452—0.455	85.5

Tabel IV.

1	2	3	4	5	6 = 100.5/3	7	8	9 = 76/100	10 = 100.9/4	11 = 6/4
mon-ster	No.	hoev. melk in g	N-geh. melk in %	tot. hoev. eiw. in g	eiw. geh. melk in %	N-geh. eiwit	aschgeh. eiwit	eiw.-N in % v.d. melk	eiw.-N in % tot.-N	factor eiw. uit tot.-N v. d. melk
I	1	—	—	—	—	1.557	0,2	—	—	—
II	1	10.085	0.531	0.2958	2.93	1.548	—	0.454	85.5	5.52
	2	10.050	0.531	0.2927	2.91	1.544	—	0.449	84.6	5.48

Getracht werd vervolgens om de gevonden cijfers nog langs een anderen, meer directen weg te bevestigen.

Tot dat doel werd het neergeslagen eiwit uit tabel I tevens quantitatief bepaald. Indien al het eiwit is neergeslagen, zal deze hoeveelheid met behulp van den factor ± 5.44 (zie 2.2°) uit het totaalstikstofgehalte van de melk berekend kunnen worden; wanneer alleen caseïne is neergeslagen, dus slechts 80 à 90 % van het eiwit, zal deze factor dalen tot ± 4.35 à ± 4.90 .

In kolom 12 van tabel I schommelen de gevonden waarden inderdaad tusschen deze grenzen.

Uit een serie parallelproeven van monster I blijkt, dat de geïsoleerde hoeveelheid caseïne constant is binnen de grenzen, die bij een dergelijke langdurige behandeling van betrekkelijk kleine hoeveelheden zijn te verwachten.

Ten slotte werd ook de totale hoeveelheid eiwit, neergeslagen volgens Bleyer en Kallmann, bepaald door filtreeren door een gedroogd en gewogen filter, wasschen met heet water, alcohol en aether en vervolgens 3 dagen laten staan met aether, welke herhaaldelijk ververscht werd. Daarna werd op 110° C gedroogd tot constant gewicht.

Uit het stikstofgehalte van het eiwit blijkt, dat dit voldoende zuiver is. Voor den factor voor eiwit uit melkstikstof wordt dan 5.50 gevonden. Zie tabel IV.

Conclusies. Aangetoond werd, dat voor melk de factor 7 voor de berekening van zuiver eiwit uit de eiwitstikstof, bepaald volgens Kjeldahl, niet juist is.

Gevonden werd, dat deze factor is ± 6.40 , zooals ook algemeen wordt aangenomen.

Verder werd aangetoond, dat, zooals uit de onderzoeken van Bleyer en Kallmann was te verwachten, de factor waarmee het totale stikstofgehalte van melk volgens Kjeldahl vermenigvuldigd moet worden om tot het zuivere eiwitgehalte te komen, 5.44 is.

Wanneer onder eiwit wordt verstaan de som van coaguleerbaar eiwit, albumosen en peptonen, welke tezamen volgens Bleyer en Kallmann ± 95.5 % van de totale hoeveelheid melkstikstof bevatten, dan wordt bovengenoemde omrekenfactor ± 6.11 .

Ten slotte wil ik mijn dank uitspreken aan Dr. W. J. de Mooy, die mij aanspoorde en in de gelegenheid stelde, dit werk te verrichten.

Nijmegen, Keuringsdienst van Waren, October 1936.

CHEMISCHE KRINGEN.

Bossche Chemische Kring. Op Vrijdag 27 November sprak Ir. M. Cohen uit Eindhoven voor den Kring over: *Beschouwingen over het internationaal chemisch octrooirecht.*

Uitgaande van een kort historisch overzicht, waarbij onder meer op de bijzondere beteekenis van het beroemde Engelsche Statute of Monopolies van 1623 voor de ontwikkeling van het octrooirecht werd gewezen, zette spreker uiteen, wat onder een octrooi technisch en juridisch moet worden verstaan. Nader werd gewezen op de rol, die octrooien voor uitvindingen in de samenleving spelen, waarbij verwezen werd naar de opvatting dienaangaande van Prof. Hermann Isay, een der grootste octrooirechtskundigen van dezen tijd, n.l., dat de cultuur op uitvindingen berust. Op het groote verschil, dat bestaat tusschen Engelsche en continentale rechtsopvattingen legde spreker veel nadruk, waarbij de z.g. uitlegging van octrooien ter sprake kwam. Vervolgens besprak hij de afzonderlijke plaats, die de chemische uitvindingen in het octrooirecht innemen en werden daarmede samenhangende problemen uit een technisch, juridisch en commercieel oogpunt nader bekeken. In het bijzonder werd daarbij de voor de praktijk zoo belangrijke vraag beschouwd van de keuze tusschen geheimhouden of octrooieeren eener nieuwe werkwijze en de risico's, daaraan verbonden.

Ter illustratie van de algemeene beschouwing ging spr. nader in op een groot octrooiproces, dat zich voor eenige jaren in Londen had afgespeeld tusschen de Imp. Chem. Industries en de I.G. Farben-Industrie A.G. over eenige kleurstofoctrooien. Daarbij kwam de formeele instelling van de Engelsche rechtsopvatting in het vonnis duidelijk tot uiting. Daartegenover werden gevallen uit de Duitsche jurisprudentie besproken, die van een totaal andere rechtsopvatting getuigen. Voorts kwam Amerikaansch en Nederlandsch octrooirecht ter sprake, en werden enkele gevallen van dwanglicentie bij chemische octrooien besproken. Spreker vestigde de aandacht er op, dat men octrooirechten behoort te respecteren en dat degeen, die daartegen zondigt, met den strafrechter in aanraking kan komen, hetgeen hij eveneens met een geval uit de praktijk illustreerde. Met een voorbeeld lichtte spreker toe, op welke wijze men trachten moet een octrooi-aanvraag voor een chemische uitvinding op te bouwen, waarbij het van essentieel belang is, dat men verder kijkt dan naar de proeven, door den uitvinder reeds met succes verricht, om aan de hand van den stand van de techniek te trachten tot een juist beeld ervan te komen, hoever de gedane uitvinding zich uitstrekt en diensgevolge behoort te worden beschermd.

Deze door vele actueele voorbeelden verlevendigde, goed gedocumenteerde, voordracht was aanleiding tot een geanimeerde discussie, waarbij spr. nog op talrijke octrooirechtelijke vragen op chemisch gebied nader inging. Tenslotte dankte de waarn. voorzitter den spreker zeer hartelijk voor zijn aangenamen en boeiende voordracht, waarmede hij op doeltreffende wijze een wensch van het Bestuur heeft vervuld.

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 21 December 1936. 's avonds om 8 uur in het Gebouw der H.B.S., 's-Gravendijkwal 58 b.

Dr. Ir. H. A. J. Schoutissen (Rotterdam) zal spreken over: „Experimenten bij het scheikunde-onderwijs”.

Den leden wordt verzocht hun contributie (f 3.—) vóór 1 Januari a.s. te storten op giro-rekening no. 128280 van den Kring. Na dien datum zal met verhooging van incassokosten daarover worden beschikt.

PERSONALIA, ENZ.

P. C. de Boer† en M. de Boer-Jongkees†. Bij de begrafenis zijn het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereniging en de Redacties van Chemisch Weekblad en Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas vertegenwoordigd geweest door Dr. W. P. Jorissen.

A. J. H. Maschmeyer†. Op 7 Dec. is de heer A. J. H. Maschmeyer op 58-jarigen leeftijd overleden. Geheel in het klein, op den zolder der woning van zijn vader, is hij met de fabricage van reukstoffen begonnen en thans, bij zijn overlijden, laat hij een fabriek achter (aan den Omval te Amsterdam) die aan zeventig menschen brood verschaft. Voor bijzonderheden verwijzen wij naar een artikel, dat Dr. I. J. Rinkes bij het 25-jarig jubileum van de fabriek in de Hollandsche Revue van Nov. 1925 schreef. Sedert dien tijd is, ondanks de ongunstige tijdsomstandigheden, de fabriek nog aanmerkelijk uitgebreid en is zelfs een dochteronderneming in Amerika gevestigd. Bij de uitvaart op Zorgvlied werd door verschillende leden van het personeel en door twee vroeger aan de fabriek verbonden scheikundigen op hartelijke en waardeerende wijze hulde aan de nagedachtenis van den heer Maschmeyer gebracht.

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „De bromering van eenige monohalogenbenzenen in de gasphase”, de heer M. van Loon, geboren te Franeker.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak Chemie de heeren H. J. Boorsma, J. C. van Eck en C. Vogelesang; voor het kandidaatsexamen wis- en natuurkunde L de dames G. Ammeraal en D. E. Vos en de heeren L. H. Bijl, H. B. J. van Rijn en M. A. van der Sluijs.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd: voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak Chemie, de heer J. Bakker; voor het kandidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heer J. de Miranda; voor het kandidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heeren E. G. van der Rest en N. J. van Sprengen.

Aan de Universiteit te Leiden zijn bevorderd tot apotheker de dames A. S. Drees en M. Schild en de heeren E. M. Braskamp, F. H. H. Künzel en A. Kruijsse.

Bij Kon. besluit van 2 December 1936 is met ingang van 1 Januari 1937:

- a. aan Dr. H. E. Th. van Sillevoldt op zijn verzoek eervol ontslag verleend als directeur van het Rijkszuivelstation te Leiden, onder dankbetuiging voor de door hem bewezen diensten;
- b. benoemd tot directeur van het Rijkszuivelstation te Leiden Dr. C. I. Kruisheer, thans directeur van den keuringsdienst van waren te Enschede.

In de vergadering der afdeling natuurkunde van de Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam spreken Prof. Dr. F. M. Jaeger over „Relatieve en absolute ruimtelijke configuratie van optisch-actieve metaalcomplexen” en Prof. Dr. W. H. Keesom over „Vloerbaar helium-II”.

Op Dinsdag 22 December a.s. ten 2. uur nam. houdt het Kon. Instituut van Ingenieurs een vergadering in den Dierentuin te 's-Gravenhage. Mr. J. Alingh Prins spreekt daar over „Octrooi-bescherming en techniek”. Deze voordracht is toegankelijk voor leden der Nederl. Chem. Vereeniging; zij kunnen zich ter plaatse (aan de zaal) doen introducereeren.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

Directory of Paper Makers of Great Britain & Ireland, 60th annual publication, 1936. Marchant Singer & Co., London, 1936, 305 pp., 5 s.

Vereeniging tot exploitatie eener proefzuivelboerderij te Hoorn, Verslag over het jaar 1935. A. Houdijk, Hoorn, 1936, 236 pp.

A. Sanfourche, Le contrôle analytique dans l'industrie chimique minérale. Masson & Cie., Paris, 548 pp., fr. 100.—, geb. fr. 120.—.

Handelingen van het Nederlandsch Congres voor Openbare Gezondheidsregeling 1936, gehouden te 's-Gravenhage. N.V. Drukkerij en Uitgeverij van de Erven J. J. Tijl, Zwolle, 1936, 259 pp., f 2.—.

H. Hlauschek, Naphthen- und Methanole, ihre geologische Verbreitung und Entstehung. Verlag F. Enke, Stuttgart, 1937, 147 pp., RM. 15.—.

J. F. H. Custers, Optica. N.V. Het Kompas, Antwerpen; N.V. De Spieghele, Amsterdam, 1936, 331 pp.

Max Planck, Das Weltbild der neuen Physik. 5. Aufl. Verlag J. Ambrosius Barth, Leipzig, 1936, 52 pp., RM. 2.70.

P. A. A. van der Beek, Overzicht der elementaire scheikunde, derde druk. N.V. Uitg.-Mij. W. E. J. Tjeenk Willink, Zwolle, 1936, 176 pp., f 2.20, geb. f 2.50.

Enzymologia, Vol. I, Fasc. 3. Den Haag, Junk, 1936, 48 pp., f 15.— per 6 afl.

L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, II. Band: Organischer Teil, 3. Aufl. Verlag F. Enke, 1937, 887 pp., RM. 45.—, geb. RM. 48.—.

Design and construction of building exits. U. S. Dep. of Commerce, Nat. Bureau of Standards, Washington, 1935, 76 pp., \$0.10. Publicaties van het Centraal Bureau voor de Statistiek, den Haag, 1936, 40 pp.

H. Biltz, Die neuere Harnsäurechemie. J. A. Barth Verlag, Leipzig, 1936, 164 pp., RM. 5.80.

Sectie voor Analytische Chemie en Microchemie.

Vergadering op Dinsdag 29 December 1936 in het gebouw van den Keuringsdienst van waren, Keizersgracht 732 te Amsterdam.

Programma.

- 2 u. Verkiezing van een bestuurslid (de voorzitter treedt af). Het bestuur stelt als kandidaat Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg.
- 2 u. 05 Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg, Acidimetrische waterbepaling met behulp van zuurchloriden.
- 2 u. 20 Prof. Dr. A. H. W. Aten, Het principe van polarografische metingen (met demonstratie).
- 3 u. 05 Pauze.
- 3 u. 30 Dr. C. P. A. Kappelmeier, Een automatisch toestel voor stoomdestillatie in het laboratorium (tevens geschikt voor waterbepaling).
- 3 u. 50 Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Het onderzoek van motorbrandstoffen.
- 4 u. 20 Rondvraag.

De Secretaris Ir. R. MALOTAUX,
Okeghemstraat 19u, Amsterdam.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

B. te S. Met de uitdrukking „oud-landgenoot” op blz. 703, 1e kolom, is niet bedoeld, dat Prof. Debije niet meer Nederlander zou zijn, maar alleen, dat hij niet meer in ons land woont.

De N.V. Agfa-Photo (adres voor Nederland: Arnhem, Amsterdamsche weg 25) geeft sedert het begin van 1936 elke drie maanden de „Photo Illustrierte” uit, als aanvulling van de „Photoblätter”.

Nadere bijzonderheden verkrijgt men aan bovengenoemd adres

DRINGEND VERZOEK AAN DE SCHRIJVERS.

Men make de verhandelingen zoo kort als mogelijk is, zonder aan de duidelijkheid te kort te doen. Men bespaart daarmede werk aan de beoordeelende redacteuren en voorkomt de terugzending van het handschrift met het verzoek der Redactie de door haar aangegeven bekortingen aan te brengen. De leesbaarheid van lange verhandelingen wordt vergroot door splitsing in een paar korte.

Aan den tekst late men voorafgaan een beknopte inleidende samenvatting of overzicht van den inhoud, welke het den lezer mogelijk maakt het essentiele der publicatie te leeren kennen, alvorens haar te lezen (deze inleiding wordt gezet met kleine letters). Door dit overzicht wordt een eventuele samenvatting der resultaten aan het einde der verhandeling niet uitgesloten.

Men gebruike de door de commissie uit de Union internationale de chimie vastgestelde regels voor de organisch-chemische nomenclatuur.

Men type of schrijve slechts op ééne zijde van het papier en late links een marge van ten minste 2 cm onbescreven.

Chemische benamingen en uitdrukkingen, die den zetter vermoedelijk niet bekend zijn, schrijve men zeer duidelijk.

Chemische en mathematische formules (welke laatste cursief worden gezet) schrijve men, op een afzonderlijken regel, zoo nauwkeurig mogelijk (men mag niet verwachten, dat de zetter

chemisch en mathematisch geschoold is), opdat den zetter duidelijk is, op welke wijze men de formules gezet wenscht te zien. In structuurformules geve men *nauwkeurig* de plaats der streepjes aan.

Voor breuken, in den tekst geplaatst, gebruike men geen horizontale strepen; men schrijft dus $(a+b)/(c+d)$. Indices mogen niet zelf weer indices dragen.

De namen der schrijvers worden (voorzien van hun voorletters) in de noten herhaald. Zij worden gespatieerd gezet.

De namen der tijdschriften korte men af, zooals dit geschiedt in de Chemical Abstracts (zie de List of Periodicals Abstracted). Deze afkortingen zijn in 1922 aangenomen in een vergadering van de Union internat. de chimie te Lyon. De voornaamste zijn opgenomen in tabel 3 op blz. 12—14 van deel II van het Chemisch Jaarboekje. Men nummere de noten doorlopend.

Voor de symbolen gebruike men die, aangegeven in normaalblad 333, verkrijgbaar (tegen betaling van f 0.15 + porto) bij het Centraal Normalisatie-Bureau, Willem Witsenplein 6, Den Haag. Men vindt deze symbolen ook in tabel 9 op blz. 22 en 23 van deel II van het Chem. Jaarboekje.

Men teekene de figuren op ongeveer drie-of viermaal de gewenschte grootte met zwarten inkt op wit papier, op zoodanige wijze, dat de figuren zonder overteekenen fotografisch kunnen worden gereproduceerd. Men schrijve de letters en cijfers met potlood op de teekeningen.

Alle figuren en tabellen moeten worden voorzien van verklarende bijschriften. Die voor de figuren worden op een afzonderlijk stuk papier ingezonden.

Korte verhandelingen en voorloopige mededeelingen worden zeer snel geplaatst, indien zij persklaar worden ingezonden (getypt in triplo).

Bij de correctie van drukproeven gebruike men de teekens, aangegeven in normaalblad 632, verkrijgbaar op dezelfde wijze, als aangegeven voor de symbolen. Zie ook Chem. Weekblad 28, 58, 59 (1931).

Bovenstaand „dringend verzoek aan de schrijvers” geldt zowel voor het Recueil als voor het Chemisch Weekblad.

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

Jonge schak. ing. gevraagd voor het laboratorium eener industriele onderneming te Amsterdam. Zie verder de adv. in No. 49.

* * *

Burgemeester en wethouders der gemeente Enschede roepen sollicitanten op naar de betrekking van directeur van den keuringsdienst van waren in het keuringsgebied Enschede. Salaris volgens de geldende regeling f 5500.— tot f 7000.— (tijdelijke korting 17%, pensioensbijdrage inbegrepen). Zie verder de adv. in No. 50.

* * *

Bij den Octrooiraad kan geplaatst worden een scheikundig ingenieur; aanstelling voorloopig op tijdelijken voet doch met vooruitzicht op vaste aanstelling. Bezoldiging volgens bestaande Rijksregeling (f 2050.— tot f 5130.—). In aanmerking komen mannelijke personen met Universiteits- of Hooogeschoolopleiding (dus doctorandi of doctoren in de scheikunde en scheikundig ingenieurs). Zie veracr. de adv. in No. 50.

* * *

Pharmaceutische fabriek vraagt een jongen energieken apotheker, die in staat is de leiding der afdeeling fabricatie op zich te nemen. Uitvoerige sollicitaties met opgaaf van verlangd salaris, te zenden aan D. B. Centen's Uitv.-Mij., 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam, onder letter 50 A.

* * *

Voor de scheikundige afdeeling van het Rijkslandbouwproefstation te Hoorn wordt gevraagd een scheikundige met ervaring in research-werk, bevoegd op fysisch-chemisch en kolloïd-chemisch gebied. Salarijschaal f 1970.— tot f 4925.—. Zie verder de adv. in No. 50.

VERZAAK EN AANBOD.

Correspondentie wordt op deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven voor, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd: De Jong, Bereiding van etherische oliën.

*) Men raadplege ook reeds de advertenties.

De dissertaties van H. G. de Jong (1921), H. J. Edelman (1931), A. B. Boelman (1929), P. C. van der Willigen (1927); H. Lier (1924), L. W. Janssen (1933), J. H. A. ter Heerdt (1923), L. C. J. te Boekhorst (1933), H. G. J. Snijder (1934), H. J. C. Tendeloo (1926), G. J. de Kadt (1929), J. E. M. van der Made (1922), J. R. de Boer (1927), H. A. Boekenooien (1930), D. B. Spoelstra (1927), P. H. J. Simonis (1932), H. Goedhart (1932), J. W. A. van Hengel (1931), J. Kooy (1928), H. R. Bruins (1922), W. J. D. van Dobbenburgh (1928), J. G. Modderman (1928), J. J. Huizing (1928), J. L. van der Minne (1928), W. A. T. de Meester (1928), K. Douwes Dekker (1927), E. Bos (1933), P. F. J. A. Julien (1933), J. C. Röhner (1929), H. J. Groenewegen (1935), H. L. Bredée (1928), N. W. H. Addink (1933), P. F. M. de Pauw (1922), C. F. Vester (1935), F. Th. van Voorst (1928), J. B. Buys (1930), J. A. van der Hoeve (1930), P. T. Boekestein (1933), J. I. Petrus Blumberger (1929), P. Honig (1925).

Ionometer met lyometer.

Commentaar op de Nederl. Pharmacopee, Ed. V, 1, 2, 3, 4.

v. Itallie en Bijlsma, Toxicologie en gerechtelijke scheikunde.

Karsten en Bemke, Lehrbuch der Pharmacognosie.

Sommerfeld, Atombau & Spektrallinien, liefst met Ergänzungs.

Rot. vac. pomp 0.1 mm, kracht ca. 0.25 p.k.

Chem. Abstracts 1928, 1929 en 1930.

Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers.

Gerrits, Leerboek der Natuurkunde, deel I.

Analytische balans.

Droogstoof voor verwarming met gas.

Veiligheidswaterbad voor twee of drie vetextractietoestellen.

Twee gewone waterbaden.

Driepooten, statieven met klemmen, titreerstatief, Bunsenbranders.

Soxhlettoestellen, koelers, Erlenmeyers maatkolven, enz

Ter overneming aangeboden:

Droogstoof voor gas 30×30×45, met 12 roodkoperen bakjes.

Electr. aangedreven luchtpompje.

Achatsen mortieren, doorsn. 15 cm.

Werktafel voor 4 personen.

Electr. aangedreven schudmachine met bijbeh. zeven.

Ongebruikt Jenaglaswerk.

Goudbalansje volgens Bunge.

Balans voor het uitwegen van maatkolven.

Zeissmicroscop met toebehooren.

Rec. trav. chim. 1929 tot en met 1933.

Treadwell, Anal. Chemie I en II (1930).

Van Arkel en de Boer, Chem. binding, 1930.

Rev. Modern Physics 1929 t/m. 1932.

Bauer, Geschichte der Chemie I, II.

Junker, Höhere Analysis I (Diff. rechn.), II (Integr. rechn.).

Junker, Repetitorium und Aufgabensammlung zu I und II.

Brühaus—Ramdohr, Kristallographie.

Buchwald, Einführung in die Kristalloptik.

Lorentz, Beginselen der natuurkunde, 9e druk.

Lorentz, Thermodynamica, 2e druk.

De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.

VERBETERING.

In mijn publicatie: „De colorimetrische bepaling van lecithinephosphorzuur in eierbakwaren en advocaat” [No. 29, pag. 459 (1936)] is bij de berekening van P_2O_5 in % de blanco abusievelijk tot het volle bedrag in mindering gebracht. Professor Schoorl was zoo vriendelijk mijn aandacht er op te vestigen, dat dit slechts één derde moet zijn, aangezien 300 mg stof in bewerking is genomen.

De totale correctie wordt dientengevolge voor eierkoeken $0.0126 + 0.0029 = 0.0155$ inplaats van 0.0212; voor advocaat 0.0029, waardoor de colorimetrisch gevonden uitkomsten dus eenigszins hooger uitvallen, echter zonder aan de bruikbaarheid der methode afbreuk te doen.

Tabel II (p. 460) ondergaat natuurlijk een wijziging.

W. SCHUT.

Rotterdam, Keuringsdienst van waren, 8 Dec. 1936.