

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

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

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

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

**INHOUD:** Mededeelingen van het Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Tijdschriftenlijst. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies. — Gevraagde betrekkingen. — Verslag van het Symposium over „Oppervlaktespanning en spreiding”. (Dr. G. Th. Philippi, Spreiding en expansieverschijnselen van mono-moleculaire lagen. — Prof. Dr. Ir. F. K. Th. van Iterson, Scheiden door schuimen. — Prof. Dr. F. M. Jaeger, De meting der oppervlaktespanning van gesmolten zouten en metalen bij hooge temperaturen. — Dr. Ir. F. J. Nellensteyn, De kritische oppervlaktespanning van asfaltbitumen en teeroplossingen. — Ing. D. J. W. Kreulen, Temperatuur-oppervlaktespanningslijnen van steenkoolbitumina in verband met den inkolingsgraad en de wijze van ontstaan der kool. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER  
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING  
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,  
postrekening 7680).

#### Candidaat-leden:

- 164: Voorspuij (drs. A. J. Zwart), Groot-Amers, Kerkstraat B 14; voorgesteld door Dr. K. Piepenbroek en drs. J. de Wael, beiden te Utrecht.  
165: Beekes (L.), chem. stud., Amsterdam-Z., N. Amstellaan 189II; voorgesteld door Dr. J. Rinse te Overveen en Dr. W. P. Jorissen te Leiden.

#### Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1937.

- Blz. 36: Dazert (Ir. A. A. H. E.), Voorburg (Z.H.), Hoekwaterstraat 138.  
„ 45: Grotepass (Dr. W.), Utrecht, Merwedekade 261.  
„ 46: Heesterman (Ir. J. E.), Maastricht, Meersenerweg 366.  
„ 50: Horssen (Dr. W. B. van), Leiden, B. Roozeboomstraat 28, ing. b. d. Octrooiraad.  
„ 60: Lanzing (Mej. Dr. J. C.), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Djocjaweg 67 pav., scheik. geneesk. lab.  
„ 68: Nieuwenhuys (drs. R.), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Kramat 55.  
„ 72: Pohlmann (Dr. C. W.), Breda, Zandberglaan 40, leeraar K.M.A.  
„ 82: Stekelenburg (Dr. N. J.), Bandoeng, Java (N. O.-I.), Dagoweg 58 pav.  
„ 85: Tuenter (drs. J. P. A.), Amsterdam-Z., Achillesstraat 71II.

N.B. De adreswijzigingen in het Chem. Weekblad van 18 en 25 Sept. 1937 moeten eveneens in de ledenlijst 1937 worden aangebracht.

\* \* \*

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9—12 en van 1.30 tot 4.30 uur, des Woensdags en des Zaterdags van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,  
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.)

#### Tijdschriftenlijst.

De secretaris der Bibliotheekcommissie, Ir. A. Slingervoet Ramondt, den Helder, ontvangt van tijd tot tijd opmerkingen, aanvullingen en verbeteringen van de pas verschenen Tijdschriftenlijst. Van die opmerkingen wordt dankbaar nota genomen; de secretaris kan echter niet iedereen een bedankje sturen. Hij dankt echter allen bij dezen en doet bij voortduring een beroep op de medewerking van de gebruikers der Lijst, opdat in een later te publiceeren verbeterlijstje, resp. in een Supplement, alle fouten zullen kunnen worden weggewerkt.

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

Italiaansche firma zoekt een chemicus, gespecialiseerd in lijm-fabricatie uit aardappelmeele, dextrine en caseïne. Zie verder de adv. in No. 40.

\* \* \*

Gevraagd door een zeepfabriek een scheik. ing. Zie verder de adv. in No. 38.

\* \* \*

N.V. van Leer's Vereenigde Fabrieken vraagt voor spoedige indiensttreding in haar laboratorium een scheik. ing. of doctor in de scheikunde. Zie verder de adv. in No. 38.

\* \* \*

Octrooibureau te 's-Gravenhage vraagt een chem. ingenieur met ruime talenkennis. Zie verder de adv. in No. 40.

#### Gevraagde betrekkingen \*).

No. 336. Dr. Ir., anorg. en phys. chemicus, met langdurige wetenschappelijke en technische ervaring als laboratorium- en bedrijfs-leider, kennis van administratie en organisatie en veelzijdig onderlegd, zoekt passende betrekking in binnen- of buitenland.

No. 470. Scheik. ing., diploma Delft 1927, met laboratorium- en fabriekspractijk, 4 jaar i/d. petroleum, 1½ jaar in het gas-bedrijf en 4 jaar in de olie-, vet- en margarine-industrie, zoekt verandering van betrekking.

No. 477. Dr. in de scheik., anorg. en electro-chemicus, 35 jaar; ook mathem. en phys. goed onderlegd, 2½ jaar practijk Ver. St. (petroleum), research-werker (kunstzijde, gloeilampen, photographie), alg. bedrijfserv., op de hoogte van octrooizaken, vlot correspondent moderne talen, zoekt verandering van betrekking (binnen- of buitenland).

No. 504. Chem. doct., 25 jaar, physico-chem. (colloidchemie), ook org. en bact. goed onderlegd, zoekt werkkring, evt. commercieel en (of) buitenland. Kan zelfstandig werken; eenige ervaring in doceeren; kennis van octrooizaken, moderne talen; geen militaire verplichtingen hier te lande, goede gezondheid. Uitstekende referenties.

\*\*\*) Men raadplege ook steeds de advertenties.

\*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

532.6(08)

SYMPOSIUM OVER OPPERVLAKTE-  
SPANNING EN SPREIDING.

Gehouden op 21 en 22 Mei 1937 te Leiden.

## II.

Als laatste spreker op de morgenvergadering van den eersten dag hield Dr. G. Th. Philippi een lezing over „*Spreiding en expansieverschijnselen van monomoleculaire lagen*” \*).

1. Een apparaat wordt beschreven voor het onderzoek van monomoleculaire lagen, dat verschillende voordeelen heeft boven de in de literatuur beschreven apparaten.

2. Enkele eigenschappen van monomoleculaire vetzuurlagen worden kort vermeld.

3. De resultaten van een onderzoek van eiwitfilms worden beschreven. De onderzochte films moeten beschouwd worden als homogene monomoleculaire lagen van polypeptiden.

4. Uit de gemeten druk-oppervlakte- en potentiaal-oppervlaktekrommen wordt de algemeene structuur van de eiwitfilms en van de gespreide eiwit-moleculen afgeleid. De gespreide eiwit-moleculen kunnen beschouwd worden als kleine plaatjes van triplex film”.

5. Mechanische en elektrische eigenschappen van de films worden beschreven, het theoretisch verband tusschen deze twee soorten eigenschappen aangegeven en aan de experimentele resultaten getoetst.

6. Aan de hand van een beschouwing van de „dehydratatie” van gespreide eiwitfilms bij compressie wordt een verklaring gegeven van hun elastische eigenschappen.

1. *Inleiding.* Men noemt een stof capillairactief, wanneer deze geadsorbeerd wordt in een grensvlak.

In het algemeen is er een evenwicht tusschen de hoeveelheid geadsorbeerd materiaal in het grensvlak en de hoeveelheid van datzelfde materiaal in de aangrenzende fasen. De *mate* van capillairactiviteit wordt bepaald door de *mate* waarin het adsorptie-evenwicht ten gunste van de geadsorbeerde fase verschoven is.

Men kent nu stoffen, die zoo sterk capillairactief zijn, dat ze practisch quantitatief, als een één-molecuul dikke laag, in het grensvlak terecht komen, mits men maar van een voldoende kleine hoeveelheid uitgaat. Dergelijke stoffen noemt men *spreidend*.

De *spreidingsverschijnselen* zijn het best onderzocht aan het grensvlak tusschen lucht en een waterige oplossing en we zullen in het volgende daar alleen aandacht aan besteden. *Hoogere vetzuren* zijn voorbeelden van stoffen, die goed in zoo'n grensvlak spreiden. Bij *eiwitten* treedt gedurende het adsorptie-proces meestal een moleculaire verandering op, waardoor hun oplosbaarheid sterk afneemt. Om die reden hooren ook vele eiwitten tot de goede spreiders.

*Gespreide monomoleculaire lagen* kan men op verschillende wijzen onderzoeken. Een zeer goede methode is de bepaling van het verband tusschen het per molecuul gemiddeld ingenomen oppervlak en den twee-dimensionalen druk die de laag uitoefent. Verder ook de bepaling van de verandering van den

\*) De in dit artikel beschreven constructies, experimentele resultaten en de interpretatie daarvan zijn grotendeels ontleend aan het proefschrift van den schrijver, getiteld: „On the Nature of Proteins”. Uitgever: Noord-Hollandsche Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, 1936. Een uitvoeriger verslag zal de lezer daarin aantreffen.

potentiaal-sprong door het grensvlak tengevolge van het aanbrenge van de monomoleculaire laag.

Deze onderzoekingsmethoden zijn wel het beste te beschrijven aan de hand van een figuur van het gebruikte toestel.

Op drie voetschroeven *W* is horizontaal opgesteld de spreidingsbak *O*. De filmdrukken worden gemeten met een differentiaal-balans volgens het principe van *Langmuir* (1917), die constructief echter anders uitgevoerd is. De balans is zoo geconstrueerd, dat ze, zoo gewenscht, voor iedere meting geijkt kan worden en wel in dezelfde positie als waarbij ze bij het meten gebruikt wordt. De filmdrukken worden electrisch gecompenseerd wat het voordeel heeft, dat de balans gemakkelijk in een afgesloten ruimte gebruikt kan worden en dat een zeer groot meetbereik verkregen wordt.

De films worden gecomprimeerde met de gearaffineerde glasstaaf *P*, die in de richting van de balans kan bewogen worden met den knop *Q*.

Meting van de verandering van de grensvlak-potentiaal geschiedt volgens het principe van *Guyot* (1914, 1924) en *Frumkin* (1925). Hierbij wordt de lucht boven het grensvlak plaatselijk geleidend gemaakt met een polonium-preparaat. In de vloeistof staat een calomelelectrode. De potentiaalsprong tusschen polonium en calomelelectrode hangt af van de aanwezigheid van de gespreide monomoleculaire laag en haar compressietoestand; eveneens van de concentratie van ionen en andere stoffen in de vloeistof-phase. Hij kan gemeten worden met behulp van den electrometer (1) en een potentiometer-opstelling, die niet op de figuur aangegeven is. De polonium-electrode (9) is voorzien van een diafragma, om den bundel  $\alpha$ -stralen te begrenzen. Met behulp van de wagentjes *S* en *T*, die bediend worden met de knopjes *V*, kan deze elektrode (9) boven ieder punt van het wateroppervlak geplaatst worden. Dit is van belang om de homogeniteit van de films na te gaan en voor het uitmeten van coherente films.

Het meest onderzocht zijn gespreide lagen van hogere vetzuren en dergelijke verbindingen, voornamelijk door *Langmuir* (1917, 1933) en door *Adam* (1930) en *Rideal* (1930) en hun medewerkers.

Men heeft gevonden, dat in voldoende ver gecomprimeerde films de paraffinestaarten dicht gepakt, ongeveer loodrecht op het wateroppervlak staan, de polaire groepen in het water. In minder gecomprimeerde toestand staan de koolwaterstofketens niet meer loodrecht op het oppervlak, blijven echter tot bij een vrij groot oppervlak per molecuul geassocieerd. *Adam* heeft dezen toestand van de films „expanded” genoemd.

In het beschouwde compressiegebied kan men de films met *Langmuir* (1933) beschouwen als *duplex films*. Dat wil zeggen als films die bestaan uit twee lagen met duidelijk verschillende eigenschappen: een koolwaterstoflaag en een laag bestaande uit gehydrateerde polaire groepen. Met behulp van dit beeld kon *Langmuir* den vorm van de drukoppervlakte-krommen van vetzuur-films quantitatief verklaren, eveneens den invloed van de temperatuur daarop. Kort samengevat ziet het compressiebeeld van vetzuur-films er als volgt uit:

Bij zeer kleine oppervlakteconcentratie liggen de koolwaterstof-ketens plat op het water, de polaire

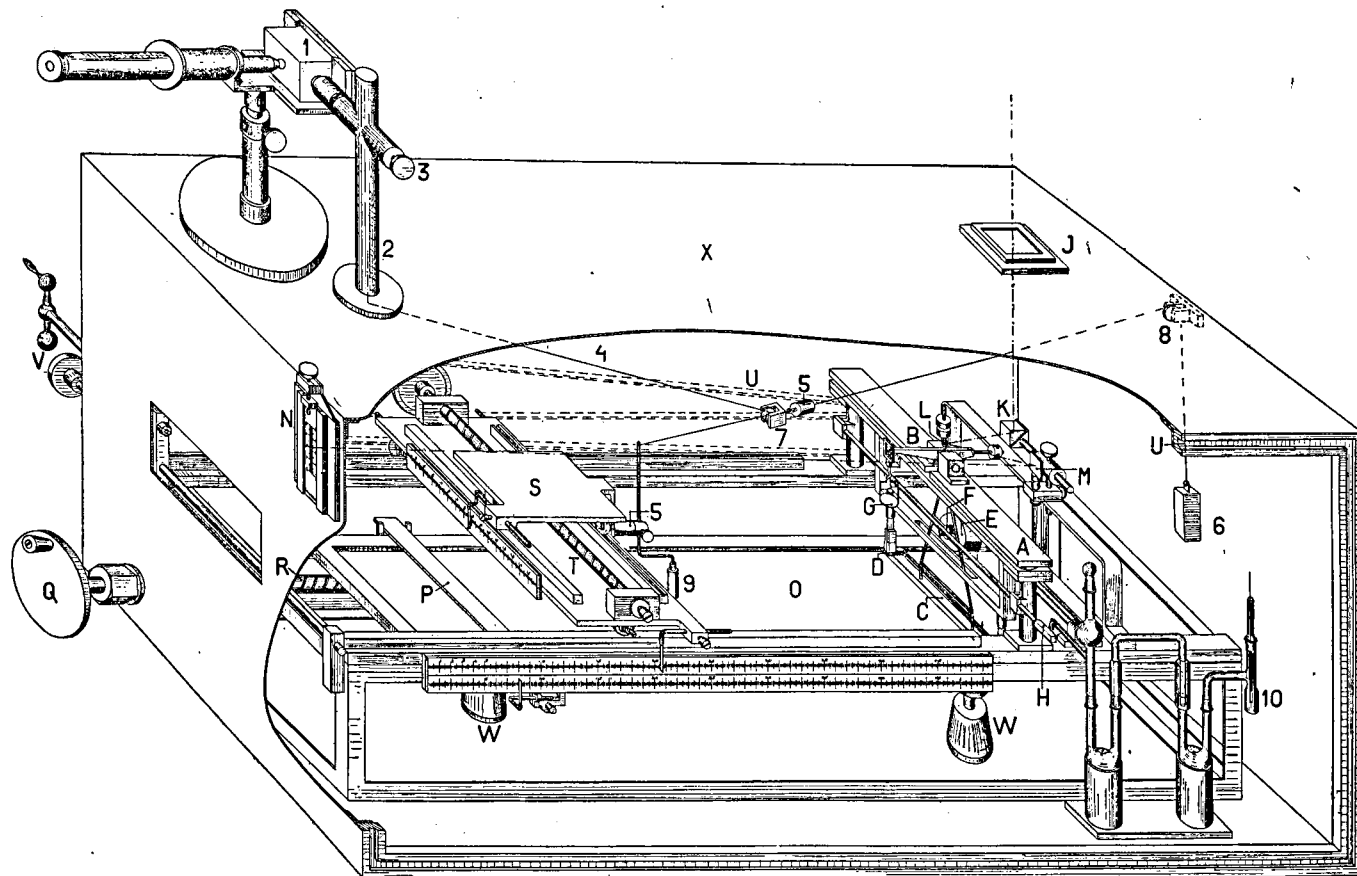


Fig. 1.

groepen erin. Bij compressie associeeren de lange staarten en richten zich op: er ontstaat een duplex-film. Bij nog sterkere compressie krijgt men de zogenoemde "condensed films", de koolwaterstofstaarten staan dan in het gelid en vormen een soort twee-dimensionaal kristal. In dit laatste stadium van de compressie wordt water tusschen de polaire groepen van de films uitgeperst.

Op de eigenschappen van de vetzuur-films zullen we nu niet verder ingaan, maar aandacht wijden aan films die schrijver dezes uitvoerig onderzocht heeft, n.l. eiwit-films.

2. *Spreiding en algemeene structuur van eiwit-films.* Zeer dunne eiwit-films kan men volgens de methode van Gorter en Grendel (1926) in een lucht-water-grensvlak spreiden door een verdunde eiwitoplossing (b.v. 0.5 %) uit een micropipet (b.v. 5 mm<sup>3</sup>) horizontaal over het wateroppervlak uit te blazen. Na eenigen tijd vormt zich dan een film, waarvan men een druk-opervlakte- en een potentiaal-opervlakte-kromme opnemen kan. Voorbeelden van zulke metingen zijn opgenomen in figuur 2.

Door extrapolatie van het rechte deel der druk-krommen naar druk nul vinden we een karakteristiek oppervlak dat we  $A_0$  kunnen noemen. In de volgende tabel is dit oppervlak voor verschillende eiwitten aangegeven. Uit de tabel blijkt, dat het oppervlak  $A_0$  voor verschillende eiwitten vrijwel hetzelfde is, en voor ieder eiwit op zichzelf, onafhankelijk van de  $p_H$  van het substraat. Dit resultaat bereikt men echter alleen, wanneer men de eiwitten den tijd geeft om te spreiden. Bij geringe ionenconcentraties

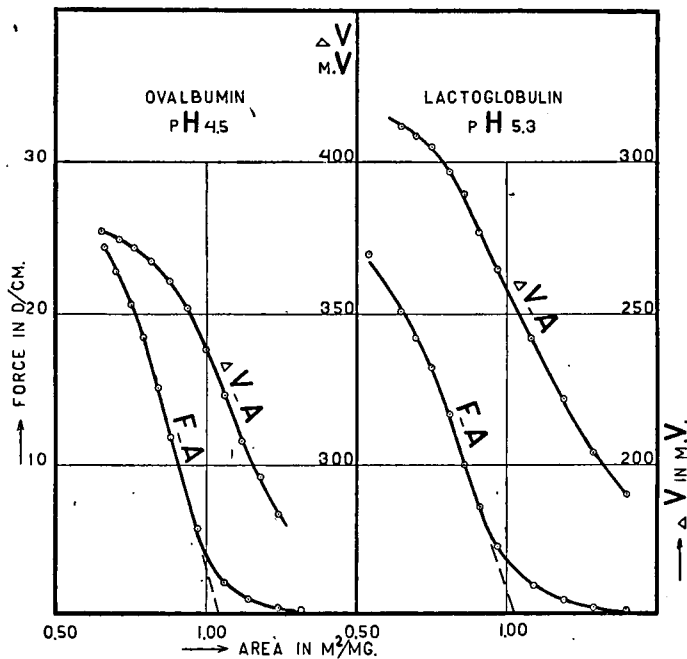


Fig. 2.

van het substraat is de spreidingstijd lang en vindt men kleinere oppervlakken  $A_0$  wanneer men de films na denzelfden tijd comprimeert.

Een vraag die men kan stellen is nu, of de films van tabel I homogene monomoleculaire lagen zijn. Met behulp van de eenvoudige formule:

$$a_k = \frac{m_r \cdot A_k \cdot 10^{23}}{N} \dots \dots \dots (1)$$

Tabel I.

Proteïne	Samenstelling van het medium	pH	Tijd tusschen spreiding en compressie	Oppervlakte $A_0$ in $m^2/mg$
ei-albumine .	HCl 0.1 n	0.98	10'	1.05
"	HCl 0.025 n KCl 0.1 n	2.78	20'	1.07
"	veronal buffer			
"	natrium veronal 0.0033 n			
"	natriumacetaat 0.0033 n			
"	KCl 0.1 n + HCl	3.16	10'	1.07
"	natriumacetaatbuffer (Walpole) 0.0033 n	4.33	10'	1.06
"	veronal buffer			
"	natrium veronal 0.0033 n			
"	natriumacetaat 0.0033 n			
"	KCl 0.1 n + HCl	5.04	10'	1.06
"	natriumacetaatbuffer (Walpole) 0.0033 n	5.31	10'	1.06
serum-albumine	veronal buffer			
"	natrium veronal 0.0033 n			
"	natriumacetaat 0.0033 n			
"	KCl 0.1 n + HCl	2.38	20'	1.15
"	"	4.36	20'	1.08
"	"	6.26	20'	1.09
lactoglobuline	veronal buffer			
"	natrium veronal 0.0033 n			
"	natriumacetaat 0.0033 n			
"	KCl 0.1 n + HCl	2.38	20'	1.04
"	"	4.36	20'	1.03
"	"	6.26	20'	1.04
insuline . .	HCl 0.1 n	1.04	20'	1.25
"	HCl 0.1 n	2.01	20'	1.12
"	veronal buffer			
"	natrium veronal 0.0033 n			
"	natriumacetaat 0.0033 n	3.09	20'	1.11
"	"	3.87	20'	1.12
"	"	5.44	20'	1.07
"	"	8.11	20'	1.09
pepsine (Northrop)	HCl 0.1 n	1.00	20'	1.07
"	HCl 0.1 n NaCl 0.01 n	2.00	20'	1.07
pepsine (Philpot)	HCl 0.1 n	1.00	20'	0.87
"	HCl 0.01 n KCl 0.01 n	1.98	20'	0.88
"	veronal buffer			
"	natrium veronal 0.0033 n			
"	natriumacetaat 0.0033 n			
"	KCl 0.01 n + HCl	2.80	20'	0.92
"	"	3.59	20'	0.88
"	"	4.36	20'	0.69
"	"	5.0	20'	0.3
"	"	6.19	20'	—
"	"	7.11	20'	0.68
"	"	7.58	20'	0.90
"	"	8.12	20'	0.93

waarin:  $\bar{m}_r$  = het gemiddelde moleculair-gewicht van de in het gespreide eiwit voorkomende aminozuur-residuën;  $A_k$  = het oppervlak van de film in  $m^2/mg$  in den compressie-toestand  $k$ ;  $a_k$  = het gemiddelde oppervlak per aminozuur-residu in Ångström-eenheden in den compressietoestand  $k$ ;  $N$  = het getal van Avogadro:  $6.06 \cdot 10^{23}$ , — kan men het oppervlak uitrekenen dat een aminozuur-residu in de films gemiddeld inneemt. Het resultaat is voor verschillende eiwitten gegeven in tabel II. De waarden van het oppervlak  $a_0$  blijken ongeveer 21—22 Å<sup>2</sup> per residu te zijn, waarden die niet veel verschillen van het oppervlak, dat een vetzuur in een gecompriëerde vetzuur-film inneemt.

Nu zijn de eiwitten volgens Hofmeister (1902) en Fischer (1906) uit aminozuren opgebouwd en zulke aminozuren lijken wat hun algemeenen vorm betreft zeer veel op vetzuren, wanneer men van de

Tabel II.

Proteïne	$A_0 (m^2/mg)$	$\bar{m}_r$	$a_0 (\text{Å}^2)$
ovalbumine . . . . .	1.06	125	21.8
lactoglobuline . . . . .	1.04	122	20.9
insuline . . . . .	1.07	122	21.5
serumalbumine . . . . .	1.08	125	22.3

gemidd.  $1.06 m^2/mg$  gemidd.  $21.6 \text{Å}^2$

lengte afziet. Deze overeenkomst en het feit, dat het oppervlak per residu bij verschillende eiwitten vrijwel hetzelfde is, toonen aan, dat de hier onderzochte eiwitten *quantitatief gespreid zijn tot homogene films*. Op dit laatste wijst ook het potentiaal-onderzoek: de films zijn binnen de waarnemingsfouten electrisch homogeen.

Wanneer de films matig gecompriëerd zijn, is water aanwezig tusschen de verschillende gespreide moleculen. De vraag is nu bij welk oppervlak de gespreide moleculen tegen elkaar aan liggen.

Het verloop (fig. 3) van het electrisch moment van lactoglobuline en serumalbumine films (evenredig met  $\Delta V.A$ ) met de compressie toont aan, dat daar tot een oppervlak van ca.  $1.0 m^2/mg$  de watermoleculen vrijelijk uit de films geperst worden.

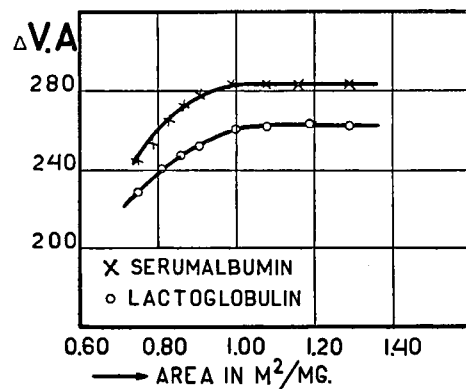


Fig. 3.

Verder blijkt uit de compressie-krommen, dat bij een oppervlak van  $0.9-1.0 m^2/mg$  de druk van de films sterk oploopt en het ligt voor de hand dit toe te schrijven aan het uitpersen van hydratie-water, dat tusschen de verschillende moleculen gebonden zit.

Dit uitpersen moet niet letterlijk opgevat worden als een volkomen verwijderen van hydratie-water van de randen der gespreide moleculen. Waarschijnlijk wordt het geadsorbeerde water alleen maar naar beneden en naar boven (of naar één kant) gereoriënteerd, wat een *elastische deformatie* van de randen der gespreide moleculen als secundair effect heeft.

Een verder vergelijk van de druk- en potentiaal-krommen van vetzuur- en eiwit-films leert, dat het water tusschen de moleculen uitgeperst is bij een oppervlak, dat voor de verschillende onderzochte eiwitten wisselt van  $0.72-0.81 m^2/mg$ , overeenkomend met een gemiddeld oppervlak per residu van  $14.5-15.9 \text{Å}^2$ . In dezen toestand hebben we de films „gedehydrateerd” genoemd, tusschen aanhalingstekens. Het „dehydratie”-traject ligt dus ongeveer tusschen  $0.95-0.75 m^2/mg$ .

Een eenvoudige berekening toont verder aan, dat de hoeveelheid „hydratie-water” die met dit traject

correspondeert, ongeveer overeenkomt met een één water-molecuul breede strook rondom ieder gespreid eiwit-molecuul.

Men kan zich afvragen, wat het gemiddeld oppervlak per residu is in een aantal uit glycine opgebouwde polypeptiden, waarvan de peptiedgroepen in een vlak gepakt zijn. Dit oppervlak is niet geheel onafhankelijk van de wijze, waarop de peptiden gevouwen en geassocieerd zijn, steeds vindt men echter oppervlakken, die niet veel verschillen van de experimenteel gevonden waarden van 14.5—15.9 Å<sup>2</sup>.

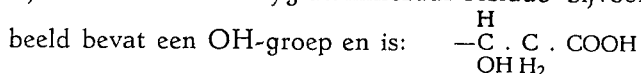
Deze overeenkomst toont aan, dat in de eiwitfilms de peptiedgroepen van het gespreide eiwit eveneens in een vlak (of beter een dunne laag) gepakt zijn, en tevens dat de films beschouwd kunnen worden als monomoleculaire lagen van polypeptiden. De spreidende eiwitten bestaan echter niet uit polypeptiden van glycine; dit aminozuur speelt slechts een zeer ondergeschikte rol. De in werkelijkheid voorkomende aminozuren zijn veel langer. Dit betekent dus dat er uit de zoeven besproken laag van peptiedgroepen naar één of naar twee kanten zijketens uitsteken.

*Oriëntatie van de zijketens.* Deze zijketens kunnen van niet-polair karakter zijn, zoals bij leucine

( $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ) of van polair karakter, zoals bij glutaminezuur ( $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ).

In het algemeen bestaan de zijketens uit korte koolwaterstof-staartjes met aan het eind een verdikking die van het formaat van een carboxylgroep kan zijn, zoals bij glutaminezuur, echter ook aanmerkelijk groter, zoals bij histidine. Ook de eindgroep  $-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  van een zijketen van het leucine-type is waarschijnlijk groter dan een carboxylgroep.

Een verdere bijzonderheid van sommige zijketens is, dat ze op zij nog een polaire groep hebben. De zijketen van een oxyglutaminezuur-residue bijvoorbeeld bevat een OH-groep en is:



De ruimte die deze zijketen inneemt is dus nog groter dan de zijketen van het glutaminezuur-residue.

Een duidelijke aanwijzing voor de ruimte die een zijketen van het glutaminezuur-type inneemt blijkt uit het onderzoek van monomoleculaire vetzuur-lagen. Daaruit volgt ongeveer 25 Å<sup>2</sup> voor het oppervlak van de doorsnede van de gehydrateerde carboxylgroep.

Deze overwegingen leiden tot de conclusie, dat de zijketens naar twee zijden van de „peptiedlaag” georiënteerd moeten zijn, omdat er aan één zijde niet voldoende plaats voor alle is. Immers het gemiddeld oppervlak per residu in de peptiedlaag is slechts ongeveer 14—16 Å<sup>2</sup>, terwijl de residuketens, waar ze uit de peptiedlaag treden, in het algemeen de dikte van een koolwaterstofketen hebben, dat wil zeggen ongeveer 19 Å<sup>2</sup>. Bovendien bevatten ze aan het eind vrijwel alle een dikke knop van 25 Å<sup>2</sup> of meer, sommige zelfs op zij nog een hydroxylgroep.

Of het aantal zijketens naar beide zijden van de peptiedlaag even groot is, valt moeilijk uit te maken, dit lijkt echter wel waarschijnlijk.

*De algemeene structuur van de gespreide eiwitfilms en van de gespreide eiwitmoleculen.* Uit figuur 3

blijkt, dat bij expansie van een film tot grotere oppervlakken dan 1.0 m<sup>2</sup>/mg geen verandering van het electrisch moment van de films optreedt. Hieruit volgt, dat de polaire groepen in de moleculen niet reoriënteeren bij die expansie. Voor de structuur van de films volgt hieruit, dat de peptiedgroepen in de peptiedlaag van de gespreide moleculen geassocieerd zijn. Immers ware dit niet het geval, dan zouden bij voldoende expansie, alle polaire groepen en waarschijnlijk ook de niet-polaire groepen van het eiwit plat op het water gaan liggen, evenals dat bij gespreide vezuren het geval is. Dat verschijnsel zou te merken zijn aan een verandering van het electrisch moment, die niet optreedt. Een beschouwing van de wisselwerking van de groepen, die in de eiwitten predomineren, voert tot hetzelfde resultaat. Daaruit volgt namelijk, dat de onderlinge affiniteit van de peptiedgroepen in eiwit groter is dan hun affiniteit tot water.

Rest nog de vraag hoe de verdeling van polaire en apolaire zijketens naar water en luchtzijde van de peptiedlaag is. Alle eigenschappen van de films (b.v. de onoplosbaarheid van de gespreide eiwitmoleculen) wijzen erop, dat de hydrophilititeit van de boveng- en ondervlak van een film niet gelijk is. Het ondervlak is meer hydrofiele. Voor de oriëntatie van de residuën volgt hieruit, dat de zijketens met polaire groepen hoofdzakelijk naar den waterkant, de apolaire groepen hoofdzakelijk naar den luchtkant georiënteerd zijn.

Voor de structuur van de hier beschouwde eiwitfilms komen we dus tot het volgende algemeene beeld:

De films bestaan uit drie lagen boven elkaar. Deze lagen behoeven niet vlak te zijn. De bovenste laag bestaat hoofdzakelijk uit niet-polaire groepen en heeft dus een koolwaterstof-karakter. De middelste laag bestaat uit peptiedgroepen, die in de moleculen geassocieerd zijn. De onderste laag bevat een groot aantal polaire groepen en is daardoor sterker gehydrateerd dan de bovenste laag.

Kort samengevat kan men de eiwitfilms dus als „triplex-films” beschouwen.

Iets dergelijks geldt voor de gespreide moleculen. Deze kan men beschouwen als kleine plaatjes van „triplex-film”, dus als „triplex-moleculen”.

Het lijkt waarschijnlijk, dat de associatie van de peptiedgroepen in de middelste peptiedlaag niet willekeurig is, maar volgens een bepaald patroon. Men kan dan spreken van het „associatie-patroon van de peptiedlaag”.

Verder geeft het resultaat van enzymatische onderzoekingen aanleiding te veronderstellen, dat de samenstellende aminozuren volgens een bepaalde volgorde in de peptiden voorkomen. Gesuperponeerd op het associatie-patroon van de peptiedlaag moet men zich dan denken „zijketen-patronen”, patronen die te zien zouden zijn, wanneer men boven- en onderkant van een gespreid molecuul in oogenschouw zou kunnen nemen.

3. *Eigenschappen van eiwitfilms.* De eigenschappen van de beschreven eiwitfilms zijn sterk afhankelijk van de samenstelling van de onderliggende vloeistof. Zoowel de grensvlakpotentialiaal als de filmdruk, gemeten bij constant oppervlak, veranderen sterk met de waterstofionen-concentratie en het zoutgehalte.

In figuur 4 is de variatie van de *potentiaal* met de  $p_H$  uitgezet, gemeten bij een oppervlak van

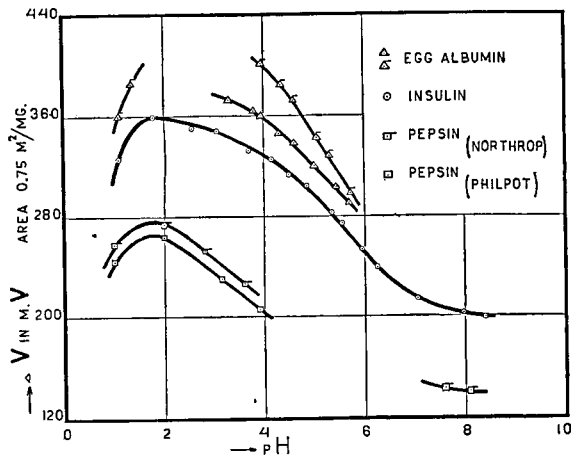


Fig. 4.

0.75 m<sup>2</sup>/mg. Bij alle eiwitten is er een zeer karakteristiek potentiaalverloop met de  $p_H$ . Het is slechts weinig afhankelijk van den compressietoestand van de films.

Voorbeelden van de verandering van den *filmdruk* met de waterstofionen-concentratie zijn gegeven in de volgende figuren 5 en 6.

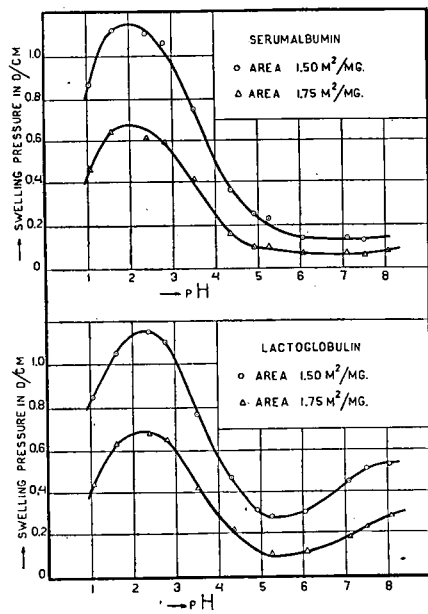


Fig. 5.

Om uit te maken wat de oorzaak van al deze veranderingen is, willen we allereerst de vraag onder de oogen zien of een reöriëntatie van de moleculen in het spel is, of dat veranderingen in de dubbellaag een rol spelen.

Zoowel bij isoelectrische als bij electrisch geladen films verandert het electrisch moment niet bij compressies tot ca 1.0 m<sup>2</sup>/mg. Uit tabel I blijkt verder, dat bij een bepaald eiwit de pakking van de moleculen onafhankelijk van de  $p_H$  is bij dat oppervlak. Uit een en ander volgt, dat in het beschouwde compressiegebied geen reöriëntatie van de gespreide moleculen als gevolg van  $p_H$ -verandering optreedt. De potentiaal- en drukveranderingen, die blijken uit de figuren 4, 5 en 6, kunnen dus niet aan moleculaire reöriëntatie toegeschreven worden, maar moeten verklaard worden door veranderingen in de dubbellaag.

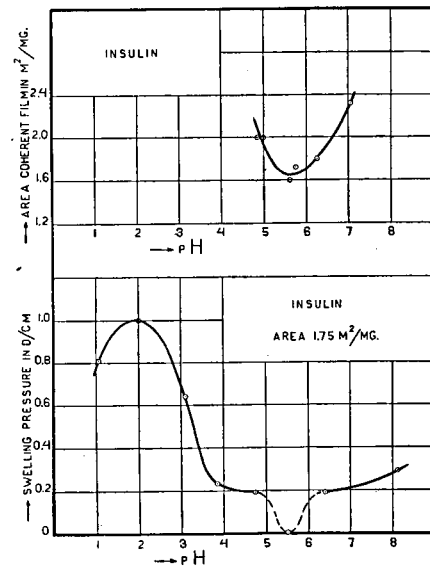


Fig. 6.

De eiwitten zijn ampholyten en kunnen als „Zwitterionen” beschouwd worden. Hun isoelectrisch punt ligt gewoonlijk in het  $p_H$ -gebied 4.5—6.5. Bij het isoelectrische punt zijn carboxyl- en ammoniumgroepen beide geïoniseerd. Door zuurtoevoeging worden de carboxylgroepen teruggetitreeerd en krijgt het eiwit een positieve lading. Door toevoeging van loog daarentegen worden de ammoniumgroepen ontladen.

Laten we aannemen, dat het gespreide eiwit positief geladen is. Onder de film is dan een negatief geladen diffuse laag aanwezig, zooals schematisch in figuur 7

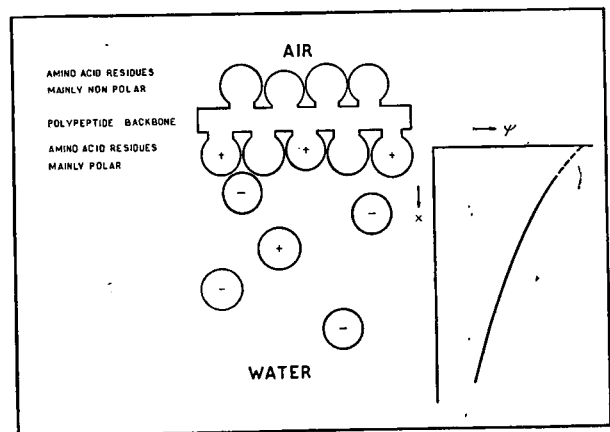


Fig. 7.

aangegeven is. Voor het gemak is in het schema het polypeptied gestrekt geteekend, dit is echter in het geheel niet noodzakelijk.

De diffuse dubbellaag heeft een potentiaal-verval tengevolge, dat in figuur 7 eveneens schematisch aangegeven is. Bij het isoelectrische punt van het eiwit is dat potentiaal-verval nul, aan weerszijden daarvan tegengesteld gericht, door de tegengestelde oplading van het eiwit.

De ladingsverandering van de eiwitfilm als functie van de waterstofionen-concentratie heeft de aanwezigheid van de diffuse laag als consequentie en is dus indirect de oorzaak van de verandering van den potentiaalsprong door de film.

Behalve dat brengt de aanwezigheid van de eiwit-

lading ook een verandering van filmdruk teweeg. Immers de gelijkgeladen eiwitmoleculen, zoowel als de gelijk, maar tegengesteld, geladen tegenionen stooten elkaar af. Bovendien is in de diffuse laag de totale ionen-concentratie grootter dan onder het filmvrije oppervlak, wat een twee-dimensionalen osmotischen druk tot gevolg heeft.

Baseerend op de dubbellaag-theorie van Gouy (1909, 1917), hebben Chapman (1913) en Herzfeld (1920) uit kunnen rekenen hoe de grensvlakspanning (dynes/cm) verandert tengevolge van oplading. Hun formule kunnen we als een eerste benadering op het geval van eiwitfilms toepassen en daartoe als volgt schrijven:

$$\Delta F = B \sqrt{c} \left[ \sinh. \frac{L\psi}{4RT} \right]^2 \dots (2)$$

Hierin is:  $\psi$  = de potentiaal-verandering in de dubbellaag vergeleken met een isoelectrische film;  $\Delta F$  = de verandering van den filmdruk vergeleken met een isoelectrische film;  $c$  = de ionen-concentratie in de oplossing;  $T$  = de absolute temperatuur;  $L$  = de lading van een gramaequivalent;  $B$  = een constante.

Met behulp van deze formule kunnen we veranderingen van den filmdruk uitrekenen uit gemeten variaties van de grensvlak-potentiaal met de  $p_H$ .

In figuur 8 zijn zulke berekende drukken uitgezet en vergeleken met de experimenteel gevonden waarden. In het  $p_H$ -gebied 2—6 bestaat er een zeer goede overeenstemming, daar buiten niet, wat komt omdat de onderstellingen, die in de theorie gemaakt zijn, dan niet meer opgaan.

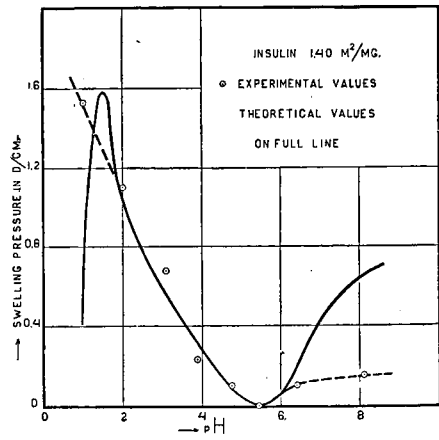


Fig. 8.

De afwijkingen bij  $p_H < 2$  zijn toe te schrijven aan het feit, dat dan de ionen-concentratie van het substraat zeer sterk oploopt, de theorie van Gouy is dan niet meer toepasselijk. De afwijkingen bij  $p_H > 6$  zijn te danken aan associatie der gespreide insuline-moleculen, hetgeen met een voorbeeld toegelicht moge worden: De grensvlakspanning van een kwik-electrolyt-grensvlak en de vorm van den kwikmeniscus veranderen aanmerkelijk, wanneer de electrolyt-concentratie veranderd wordt. Op dat feit berust de werking van den capillair-electrometer. Het verschijnsel is niet waarneembaar bij een grensvlak tusschen een electrolyt en een vast metaal, hoewel de electriche en osmotische krachten ook hier goed aanwezig zijn. Dit is het gevolg van de binding tusschen de metaalatomen in het vaste metaaloppervlak. Op dezelfde wijze moet het constant zijn van den film-

druk van insuline-films bij  $p_H > 6$  toegeschreven worden aan associatie van de gespreide insuline-moleculen. Bij ovalbumine is het associatieverschijnsel eveneens zeer uitgesproken aanwezig. De gespreide moleculen associeeren daar tot een macroscopische „coherente film”, waarvan het oppervlak met de beweegbare polonium-electrode uitgemaakt kan worden. Het resultaat van dergelijke metingen is te zien in figuur 9. In een begrens  $p_H$ -gebied bestaat een  $p_H$ -stabiliteits-traject van het filmoppervlak.

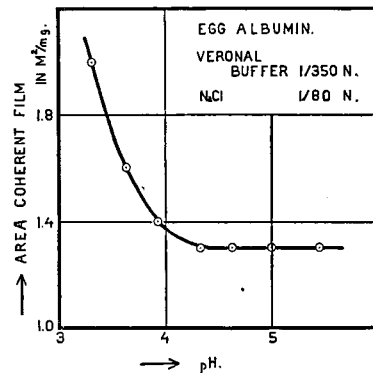


Fig. 9.

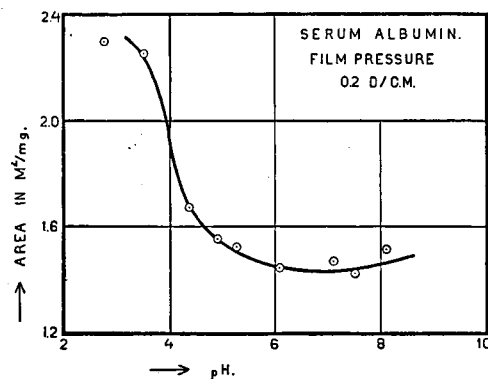


Fig. 10.

Zoals uit figuur 5 blijkt, associeert ook serumalbumine in het oppervlak. Dit eiwit vormt echter geen macroscopische „coherente film”. In zoo'n geval kan het  $p_H$ -stabiliteitstraject gevonden worden door den filmdruk, gemeten bij constant oppervlak, tegen de  $p_H$  uit te zetten, hetgeen is gedaan in figuur 10.

De elastische eigenschappen van de onderzochte eiwitfilms. De beschreven eiwitfilms zijn alle zeer elastisch en wel sterker naarmate de compressie grootter is. Het verschijnsel is voor het eerst vermeld door Hughes en Rideal (1932), die het waarnamen aan films van gliadine.

Het verschijnsel kan zichtbaar gemaakt worden door een weinig talkpoeder op het oppervlak te strooien en daartegen te blazen. Bij zeer lage filmdrukken verplaatsen de talkdeeltjes zich alsof ze vrij waren: de films zijn dan vloeibaar. Bij toenemenden druk worden de films steeds visceuser en tevens elastisch. De talkdeeltjes verplaatsen zich dan niet vrij meer over het oppervlak, maar veeren naar hun punt van uitgang terug, wanneer men ophoudt met blazen. De druk, waarbij de elasticiteit van de films waarneembaar wordt, hangt af van het eiwit en van de samenstelling van het substraat.

Om deze verschijnselen te begrijpen, moeten we

teruggrijpen op de „dehydratatie” van de films, die in de vorige paragraaf besproken werd.

In het algemeen wordt de elasticiteit van de films goed waarneembaar tegen het moment, dat bij de compressie het oppervlak  $A_0$  bereikt wordt, dus ongeveer bij het oppervlak, waar de gespreide moleculen met hun strooken van „hydratatie-water” tegen elkaar opgeperst worden. In verband met hetgeen reeds over de „dehydratatie” van de films gezegd is, worden de elastische eigenschappen van de eiwitfilms nu duidelijk: *De eiwitfilms zijn bij voldoende compressie in hun geheel elastisch, omdat de „hydratatie”-strooken en de randen der gespreide moleculen dan een elastische deformatie ondergaan.*

Een interessante bijzonderheid leveren ovalbumine-films in hun isoelectrisch gebied. De coherentie films, die in dat  $p_H$ -gebied gevormd worden, zijn reeds bij zeer geringe compressie elastisch. Tengevolge van de associatie vormen de gespreide moleculen een soort twee-dimensionaal netwerk met een zeer hoge viscositeit. Daardoor treedt de vermelde elastische deformatie reeds bij grootere oppervlakken op dan bij eiwitten, waar de oppervlakte-associatie ontbreekt of minder uitgesproken is. In goede overeenstemming hiermee neemt het elektrische moment van ovalbumine-films reeds een weinig af in het gebied van 1.3—1.0  $m^2/mg$ , in tegenstelling met bijvoorbeeld films van lactoglobuline (figuur 3).

Ook de invloed van de samenstelling van het substraat op de elasticiteit van de films, gemeten bij constant oppervlak, is nu duidelijk. Deze invloed is tweërlei: de intramoleculaire en intermoleculaire associatie-toestand der gespreide moleculen verandert, en tevens de druk in de films.

#### Literatuur.

- Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*. Oxford, Clarendon Press (1930).  
 Chapman, *Phil. Mag.* 25, 475 (1913).  
 Fischer, *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptiden und Proteine* (1906).  
 Frumkin, *Z. physik. Chem.* 116, 485 (1925).  
 Gorter en Grendel, *Trans. Faraday Soc.* 71, 477 (1926).  
 Gouy, *Compt. rend.* 149, 654 (1909).  
 Gouy, *Ann. Physik* 7, 129 (1917).  
 Guyot, *Compt. rend.* 159, 309 (1914).  
 Guyot, *Ann. phys.* 10, 2, 506 (1924).  
 Herzfeld, *Physik. Z.* 21, 28, 61 (1920).  
 Hofmeister, *Vortrag auf der Karlsbader Naturforschersammlung* (1902).  
 Hughes and Rideal, *Proc. Roy. Soc. London A* 137, 62 (1932).  
 Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 39, 1869 (1917).  
 Langmuir, *J. Chem. Physics* 1, 756 (1933).  
 Philippi, *On the Nature of Proteins*, Noord-Hollandsche Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, 1936.  
 Rideal, *An Introduction to Surface Chemistry*, Cambridge, University Press (1930).

*Discussie.* Dr. Andr. Voet vraagt in hoeverre uit het optisch onderzoek van de films volgens de methode van Zocher blijkt, dat eiwitfilms homogeen zijn?

Dr. Philippi antwoordt, dat met de methode van Zocher de homogeniteit van gespreide films ultramicroscopisch kan nagegaan worden. Hem bleek, dat de hier beschreven eiwitfilms, volgens deze methode onderzocht, homogeen zijn.

Dr. E. J. W. Verwey vraagt of bij de potentiaalmeting door middel van geleidend gemaakte lucht het evenwicht niet verstoord kan worden aan

het grensvlak. Hoe is het voorts mogelijk, dat men uit veranderingen van de grensvlakpotentiaal conclusies kan trekken ten aanzien van de ligging van de moleculen, aangezien toch door de eiwitmoleculen ook de oriëntatie van de waterdipolen, de scheiding van ionen enz. zal veranderen?

Dr. Philippi antwoordt op de eerste vraag, dat in 1933 door Yamins en Zisman filmpotentiaalmetingen met een condensatormethode zijn gedaan. Bij deze methode wordt geen radio-actief preparaat gebruikt en eventuele evenwichtsverstoringen tengevolge daarvan zijn uitgesloten. Daar Yamins en Zisman dezelfde resultaten verkrijgen als bij de ionisatiemethode, volgt daaruit, dat de laatste wel te vertrouwen is. Naar aanleiding van de tweede vraag merkt Dr. Philippi op, dat het niet mogelijk is om uitsluitend uit de veranderingen van de grensvlakpotentiaal met de compressie, conclusies over de ligging der moleculen te trekken. Dat gaat echter wel wanneer men dergelijke resultaten combineert met dezulke, die volgen uit drukmetingen en potentiaal- $p_H$ -metingen. Voor verdere details hieromtrent verwijst hij naar zijn proefschrift.

Dr. N. W. H. Addink vraagt of er een onderscheid bestaat tusschen de twee toestanden van een eiwitfilm, die in de literatuur bekend zijn als liquid expanded en liquid condensed state? Verder vraagt hij, of er metingen gedaan zijn om hysteresevervalselen te beïnvloeden door een dehydratatiemiddel?

Dr. Philippi antwoordt, dat de beschreven eiwitfilms in het compressiegebied 1.0—0.75  $m^2/mg$  vergelijkbaar zijn met „liquid condensed films”. Het lijkt hem niet juist den term „liquid expanded” voor eiwitfilms in te voeren, omdat het een beeld van de compressie zou suggereren, dat voor eiwitfilms niet opgaat.

Experimenten om de hysteresevervalselen te beïnvloeden door een dehydratatiemiddel zijn aan eiwitfilms niet gedaan.

Dr. L. W. Janssen vraagt hoe het in overeenstemming te brengen is, dat Langmuir en Wrinch tot een filmdikte van 20 Å, Dr. Philippi tot een dikte van 10 Å komt.

Dr. Philippi antwoordt, dat Langmuir, Schaefer en Wrinch tot een filmdikte van 20 Å komen bij een filmdruk van 30 dynes/cm. Uit zijn eigen onderzoek volgt, dat tot een druk van ongeveer 15 dynes/cm de filmdikte 10 Å is. Daar Langmuir tevens vermeldt, dat de films bij 30 dynes/cm tweemaal zoo dik zijn als bij 15 dynes/cm, zijn zijn resultaten geheel in overeenstemming met die van Dr. Philippi.

Dr. de Boer wil weten, of er wel eens spreidingsproeven en potentiaalverschilmetingen verricht zijn bij stoffen, die gespreid zijn op dipoolvrije oplosmiddelen? Zulks om den lastigen invloed van het dipoolmoment van de oplosmiddelmoleculen te elimineren? Natuurlijk zou er nog wel electrolytische geleiding noodig zijn, teneinde te kunnen meten.

Dr. Philippi zegt, dat zoover hem bekend is, spreidingsproeven op dipoolvrije stoffen nog niet zijn uitgevoerd. Dergelijke experimenten zouden echter ongetwijfeld van belang zijn.



De middagvergadering werd geleid door Dr. Ir. S. H. B e r t r a m, voorzitter der Sectie voor Bedrijfschemie.

Als eerste spreker hield Prof. Dr. Ir. F. K. T h. v a n I t e r s o n een voordracht over *Scheiden door schuimen*.

1. *Inleiding.*

Het soortelijk gewicht van steenkool is ongeveer 1.4. Men legge een stukje kool op den rand van een schoteltje met water. Het drijft, wanneer men den vloeistofspiegel laat opkomen. Leerzaam is de proef te herhalen met papierklemmetjes, speldeknoopen, stukjes sulfiden, om de schijnbare aantrekking der voorwerpen en de afstooting van wanden waar te nemen. Materialen die gemakkelijk drijven zijn die met metaalachtigen, harsachtigen glans of gevernist voorkomen; gemakkelijk zinken krijtachtige stoffen, silicaten, lei en aardachtige ganggesteenten.

Wanneer de naald of het stukje kool chemisch gereinigd zijn, zinken ze. Aanraking met de vingers, het gebruik van zuinig gesmeerde luchthamers in de mijn, maakt, dat de genoemde materialen kunnen drijven. Een beetje vettigheid op ganggesteenten en dergelijke materialen daarentegen belet niet, dat ze gemakkelijk bevochtigd worden.

Daar de mogelijkheid om te drijven bij materialen zwaarder, dan water aan de werking van de oppervlaktespanning is toe te schrijven en er dus slechts een kracht van 0.07 g per cm waterlijn of minder beschikbaar is, blijft het verschijnsel beperkt tot kleine voorwerpen.

Ofschoon steenkoolstukjes van 4 mm en zelfs platte stukjes van grooter afmetingen drijven, beschouwen wij bij de Staatsmijnen 2 mm als bovenste grens. Voor de sulfidische metaalertsen rekent men  $\frac{1}{3}$  à  $\frac{1}{2}$  mm als de uiterste maten.

2. *De meetkunde van het schuimen* <sup>1)</sup>.

Het zou nuttig zijn voor het verkrijgen van een goed inzicht in het doen drijven van deeltjes, zwaarder dan water, om een studie te maken van de werking der oppervlaktespanning op verschillend gevormde lichamen, doch wij moeten ons tot enkele voorbeelden beperken.

Fig. 1 laat zien, dat de contact-hoek of capillariteits-

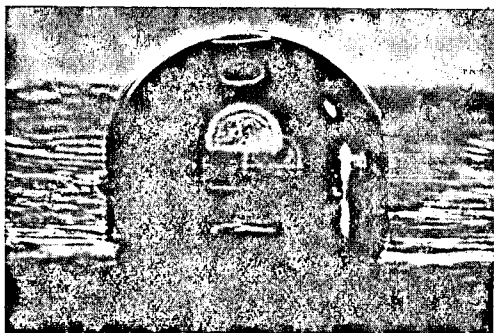


Fig. 1. Vergroote afbeelding van een luchtblaasje van 0.5 mm diameter, dat zich heeft vastgehecht aan een vettig staaloppervlak.

<sup>1)</sup> De lezer, die tegen' wiskundige beschouwingen opziet, kan deze paragraaf overslaan en met paragraaf 3 aanvangen, maar zijn inzicht in den natuurkundigen grondslag van het floteeren of schuimen blijft dan onvolledig.

hoek van het lucht-wateroppervlak met een vettig staaloppervlak is:  $\vartheta = 90^\circ$ . Wanneer wij er rekening mee houden, dat het wateroppervlak zich gedraagt als een gespannen vlies, kunnen wij de kromme construeeren volgens welke het wateroppervlak, dat de naald drijvende houdt, is gebogen.

Wij noemen de oppervlaktespanning  $\gamma$ , en gebruiken de notaties, aangegeven in fig. 3.

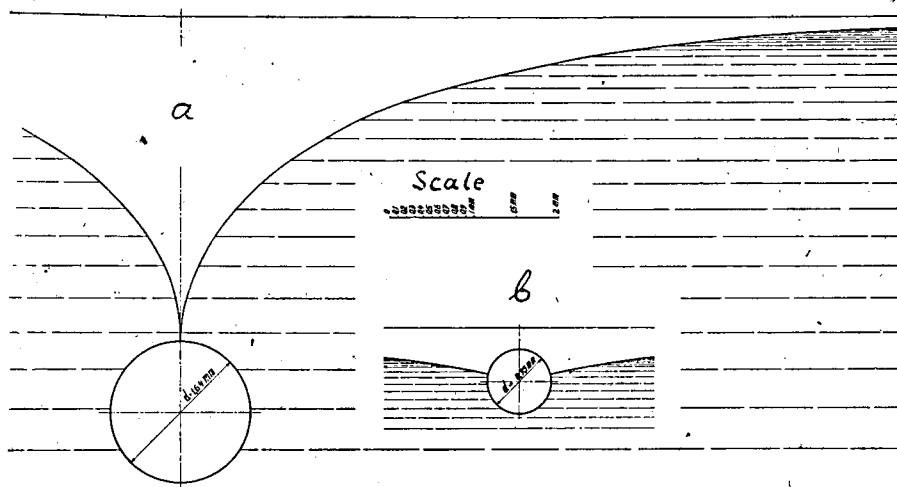


Fig. 2. Drijvende naalden.

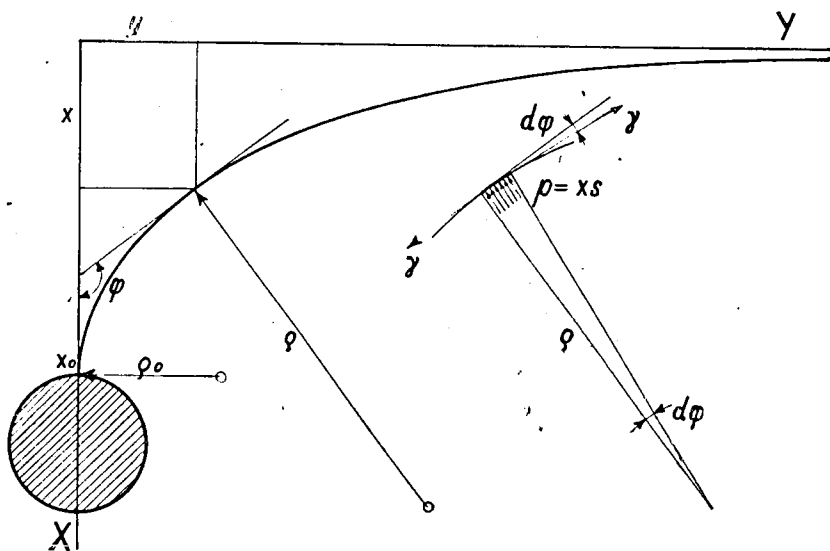


Fig. 3. Notaties voor de mathematische behandeling van het vraagstuk van de drijvende naald.

Uit de nevenfiguur kan men afleiden, dat de grondvergelijking, waaruit de vorm van de kromme volgt, gegeven is door het in evenwicht zijn van de oppervlaktespanning met den waterdruk  $p$  tegen een element  $p d\varphi$  (per eenheid van lengte). Op de diepte  $x$  is die druk  $x \times s$ , waarin  $s$  het soortelijk gewicht van de vloeistof (voor water is  $s = 1$ ) voorstelt.

$$xs \, p \, d\varphi = \gamma \, d\varphi$$

$$\frac{\gamma}{\rho} = xs \frac{dy^2}{dx^2} = \frac{s}{\gamma} x \pm \left\{ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right\}^{\frac{3}{2}}$$

Wij substitueeren om deze differentiaalvergelijking van de 2de orde in een van de 1ste orde over te brengen:

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \varphi = \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi} \quad \frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{d\varphi}{dx}$$

Daardoor wordt onze differentiaalvergelijking:

$$-\cos \varphi \cdot d\varphi = \frac{s}{\gamma} x dx,$$

Geïntegreerd en de constante bepaald uit de voorwaarde voor  $x = 0$ ,  $\varphi = 90^\circ$ :

$$1 - \sin \varphi = \frac{s}{\gamma} \frac{x^2}{2} \quad \sin \varphi = 1 - \frac{s}{\gamma} \frac{x^2}{2}.$$

Wij kunnen nu de diepte  $x_0$ , waarop de naald onder den waterspiegel drijft en de kromtestraal van het oppervlak bij de aanhechting berekenen. Immers wordt voor:

$$\varphi = 0 \quad x_0 = \sqrt{\frac{2\gamma}{s}} \quad \text{en omdat: } \rho = \frac{\gamma}{sx} \quad \rho_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{2s}}.$$

Wij gaan door en stellen:

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \varphi = \frac{\sin \varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \varphi}}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1 - \frac{s}{\gamma} \frac{x^2}{2}}{\sqrt{\frac{s}{\gamma} x^2 - \frac{s^2}{\gamma^2} \frac{x^4}{4}}}$$

Dit geeft een elliptische integraal voor  $y$ . In plaats van deze met behulp van een tabel uit te rekenen, verkrijgt de ingenieur veel gemakkelijker en sneller de kromme door graphische integratie volgens Solin. Op deze wijze is in fig. 2 het oppervlak geconstrueerd. De gebogen lijn is eenvoudig de kromme, waarvan in elk punt de kromtestraal omgekeerd evenredig is met de diepteligging  $x$ .

Men kan bij elk drijvend voorwerp nog de controle toepassen, dat waterverplaatsing vermeerderd met de inzinking in den waterspiegel, gelijk is aan het gewicht van het voorwerp.

Wij gaan thans over tot het vraagstuk van drijvende voorwerpen met cirkelvormige horizontale doorsnede, bijv. bolletjes (fig. 4).

De hydrostatische druk  $p = sx$  tegen een in twee hoofdrichtingen gekromd oppervlakte-element met de zijden  $odx$  en  $rd\varphi$  is in evenwicht met de oppervlaktetension, die aan de kanten trekt. Voor de notaties zie fig. 5.

$$sx^2 dx r d\beta = \gamma r d\beta dx - \gamma \rho dx d\beta$$

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{r} = \frac{s}{\gamma} x$$

Dit is dus de voorwaarde, waarmee het oppervlak berekend of geconstrueerd moet worden.

De straal van de omwentelingskromme gegeven door de doorsnede met het vlak van tekening is:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\frac{d^2y}{dx^2}}{\left\{ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right\}^{\frac{3}{2}}}$$

De andere hoofdkromtestraal, de kromtestraal, gelegen in een doorsnede van het oppervlak met een plat vlak loodrecht op het vlak van tekening en loodrecht op het raakvlak, is de beschrijvende lijn  $r$  van den kegel. Men ziet dat gemakkelijk in door te bedenken, dat het uiteinde van die beschrijvende lijn een cirkel doorloopt, gelegen in ons oppervlak en het

uiteinde van die beschrijvende lijn in het beschouwde oppervlakte-element loodrecht uit het vlak van tekening treedt. Nu is:

$$\frac{1}{r} = \frac{\cos \varphi}{y} = \frac{1}{y \left\{ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}}$$

Substitueert men de uitdrukkingen voor  $1/\rho$  en  $1/r$  in de voorwaarde, waaraan het oppervlak moet voldoen, dan verkrijgt men de differentiaalvergelijking voor de beschrijvende lijn:

$$y \frac{dy^2}{dx^2} = \left\{ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right\} - \frac{xy}{a^2} \left\{ 1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Hierin is genoemd:

$$\frac{\gamma}{s} = \frac{\text{oppervlaktetension}}{\text{soortelijkgewicht der vloeistof}} = a^2$$

Deze differentiaalvergelijking is echter onoplosbaar.

Benaderende oplossingen hebben het bezwaar, dat moeilijk is na te gaan in hoeverre de benadering geoorloofd is.

De ingenieur aan de teekenplank verkrijgt de kromme gemakkelijk en nauwkeurig, door ze uit cirkels op te bouwen. Het eenige bezwaar is, dat hij de constructie niet kan aanvagen, omdat de randvoorwaarden, de diepte van inzinking  $x_0$  en de beginkromtestraal  $\rho_0$ , niet bekend zijn.

Men moet beginnen deze en de middelpuntshoek te gissen of aan een foto op te meten, dan construeert men de kromme met behulp van de betrekking:  $a^2/p - a^2/r = x$  en als deze niet voldoet, begint men opnieuw.

Vraagstukken betreffende den hangenden waterdruppel, den liggenden kwikdruppel of luchtblaasjes onder water worden op deze wijze betrekkelijk snel opgelost.

Men extrapoleert de kromme met een vloeiend verloopenden teekenmal,  $r$  en  $x$  zijn dan bij benadering verkregen. Men construeert even zooals boven in figuur 4 is aangegeven met de hoofdbetrekking  $r_0$  en corrigeert de kromme als het niet uitkomt.

De vertikaal opwaarts werkende resultante van de oppervlaktetension, vermeerderd met het gearceerde volume in fig. 4, zijn in evenwicht met het gewicht van het drijvende kogeltje.

Gelijktijdig met de kromme van de inzinking van den waterspiegel verkrijgen wij de evolute of de meetkundige plaats van de krommingsmiddelpunten.

Wij gaan thans over tot de beantwoording van de opgave: Wanneer de contacthoek  $\vartheta$  gegeven is, hoe groot is dan de middelpuntshoek  $\varphi$  van de waterlijn van een drijvend kogeltje, waarvoor de opwaarts gerichte kracht  $P$ , resultante van de oppervlaktetension, maximaal wordt? Dit probleem is voor de techniek belangrijk.

De notaties voor de berekening zijn aangegeven in fig. 7.

Uit de figuur volgt:

$$P = 2\pi r \sin \varphi \gamma \cos (90^\circ + \varphi - \vartheta).$$

$$P = 2\pi r \sin \varphi \sin (\vartheta - \varphi).$$

$$P \text{ is maximaal voor: } dP/d\varphi = 0. \text{ Dit geeft: } \varphi = \frac{1}{2} \vartheta.$$

$$\left( \text{Voor steenkool } \vartheta = 60^\circ \text{ dus } \varphi = \frac{60^\circ}{2} = 30^\circ \right).$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \vartheta \text{ gesubstitueerd in de formule voor } P \text{ geeft:}$$

$$P_{\max} = \pi r \gamma (1 - \cos \vartheta).$$

$$\text{Bij steenkool is: } P_{\max} = \pi r \gamma (1 - \frac{1}{2} \sqrt{3}).$$

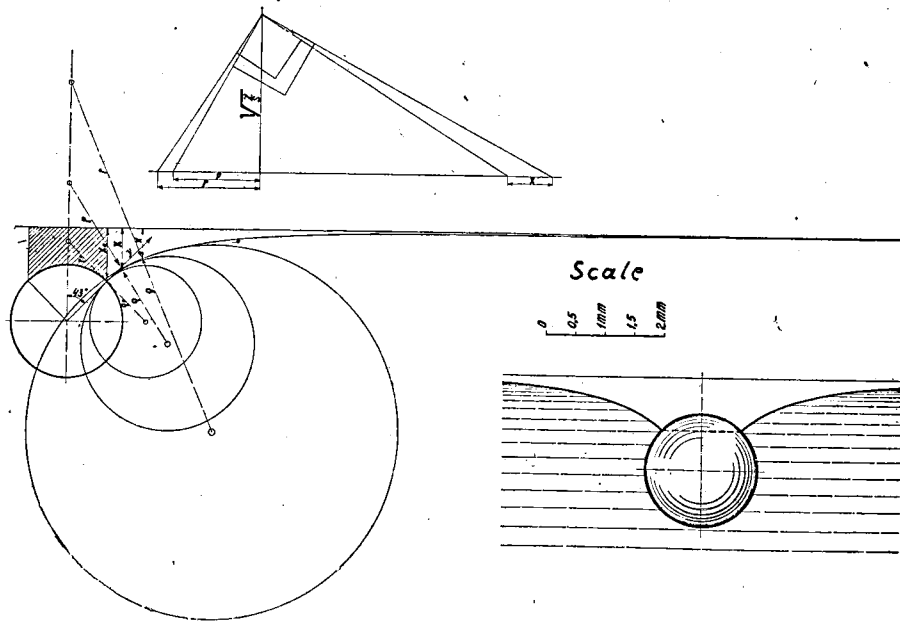


Fig. 4. Graphische constructie van de inzinking van den water-spiegel, veroorzaakt door een drijvend, vettig stalen kogeltje. Soortelijk gewicht staal 7.8. Contact- of capillariteitshoek  $\varphi = 90^\circ$ . Diameter van het grootste drijvende kogeltje 0.183 cm. Differentiaalvergelijking ter bepaling van het wateroppervlak:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{r} = \frac{s}{\gamma} x.$$

$s$  = soortelijk gewicht van de vloeistof = 1.

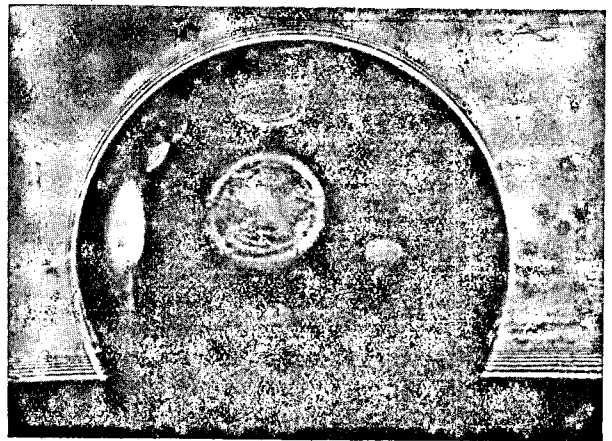


Fig. 6. Luchtbelletje gehecht aan een vettig steenkooloppervlak. Contacthoek  $\varphi = 60^\circ$ . Vergrooting 170-voudig.

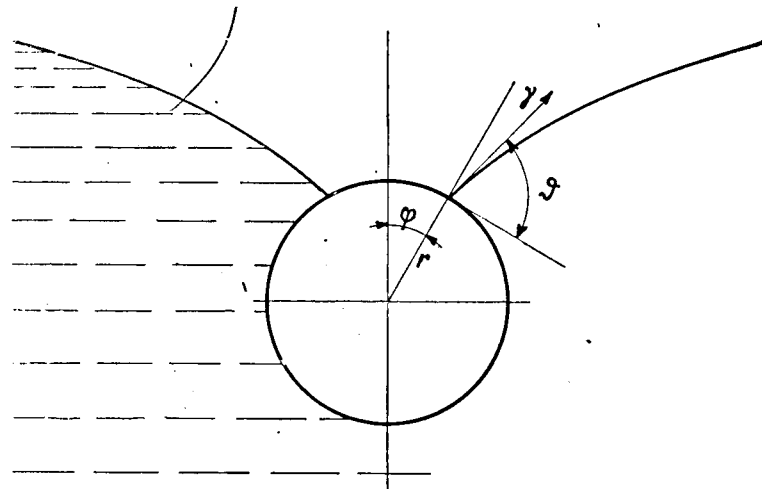


Fig. 7. Notaties voor de berekening van den grootsten opwaartschen trek, uitgeoefend door de oppervlaktenspanning op een gedeeltelijk ondergedompeld drijvend kogeltje, zwaarder dan water.

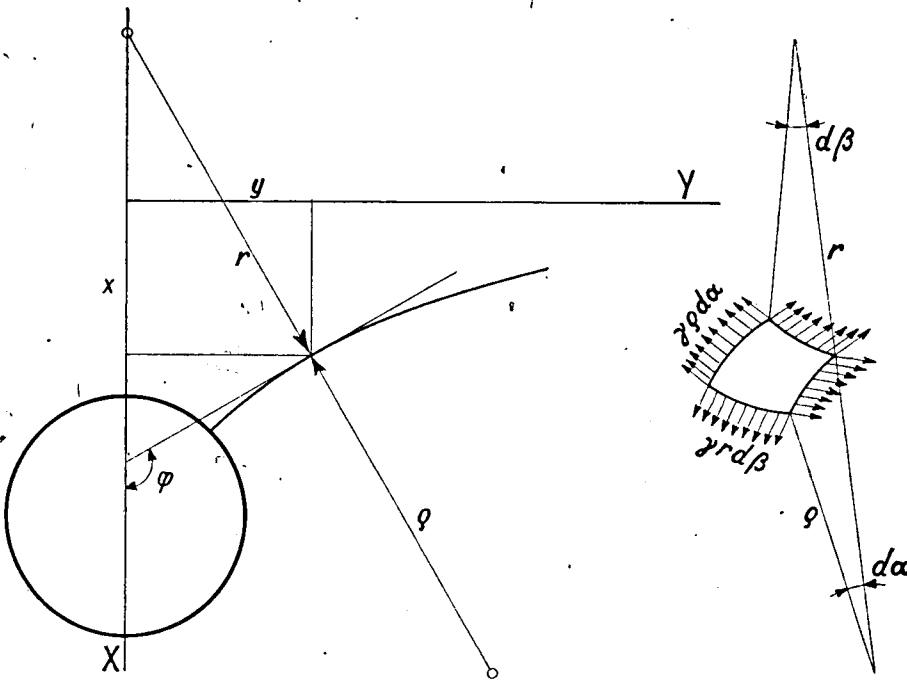


Fig. 5. Notaties voor de mathematische behandeling van het vraagstuk van het drijvende kogeltje.

Voor welke contacthoek  $\varphi$  bereikt  $P_{\max}$  de grootste waarde. Dit is  $\varphi = 180^\circ$ , dan wordt  $P_{\max} = 2\pi r \gamma$ .

Ook bij anders gevormde lichamen dan bolletjes zou bij een contacthoek  $\varphi = 180^\circ$  de drijfkraft de grootste waarde bereiken. Dit wordt duidelijk bij aanschouwing van fig. 8.

Een contacthoek van  $\varphi = 180^\circ$  komt weliswaar in werkelijkheid nooit voor, maar de gevolgtrekking uit

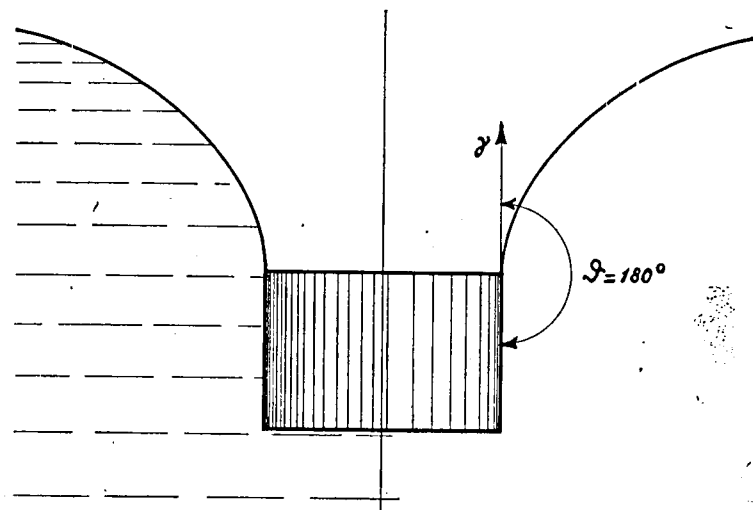


Fig. 8. Cylindertje of cubusje of plat stukje materiaal, zwaarder dan water, drijvende bij een contacthoek  $\varphi = 180^\circ$ .

onze berekening toegelicht door de figuren voor de praktijk is: hoe grooter de contacthoek  $\varphi$ , des te grooter is de kracht, die het materiaal doet drijven.

Het omgekeerde is evenzeer waar: Hoe kleiner de

contacthoek  $\vartheta$  is, des te grooter de kans, dat een stukje van een materiaal zinkt.

Geen materiaal met een contacthoek  $\vartheta = 0^\circ$ , dit wil zeggen, materiaal, dat door de vloeistof volkomen bevochtigd wordt, kan door oppervlaktespanning drijvende gehouden worden.

Kleine stofdeeltjes drijven, zelfs bij zeer kleine capillariteitshoek  $\vartheta$ .

Indien men twee materialen, voorkomende in een waterige suspensie, van elkaar wil scheiden door luchtblaasjes zich aan het eene materiaal te doen hechten, waardoor het naar de oppervlakte gevoerd wordt, terwijl het andere in de suspensie blijft zweven of bezinkt, moet de contacthoek voor een der materialen nul zijn. Dit wil zeggen, dat het oppervlak van dat materiaal zich volkomen laat bevochtigen, zooals schoon glas. Wanneer het andere materiaal een kleine contacthoek  $\vartheta$  tusschen water-luchtoppervlak en materiaal vertoont en als daarbij het soortelijk gewicht hoog is, moet het fijn gemalen worden om te kunnen drijven.

### 3. Eenige natuurkundige feiten met betrekking tot oppervlakte-spanning.

Aanstands zullen wij kennismaken met het feit, dat de moleculen van aan het water toegevoegde stoffen aan het vloeistofoppervlak een bepaalden stand innemen. De moleculen van zuiver water zijn niet georiënteerd, ook niet in het oppervlak. Wij weten dat moleculen, al is de warmtebeweging sterk, elkaar aantrekken, wanneer ze zeer dicht bij elkaar zijn. De moleculen, in het oppervlak gelegen, worden derhalve naar binnen getrokken en zijwaarts naar alle kanten door hun burens, maar er is geen aantrekking naar buiten, welke evenwicht maakt met de naar binnen gerichte aantrekking.

Hieruit volgt, dat er een sterke kracht loodrecht op het vloeistofoppervlak op elk molecuul wordt uitgeoefend.

Debye heeft een mooie verklaring van de aantrekking der moleculen gegeven<sup>2)</sup>, welke, eenigszins gewijzigd, thans algemeen aanvaard wordt. Dit wordt hier alleen vermeld om er den nadruk op te leggen, dat in werkelijkheid het oppervlak niet met een gespannen vlies te vergelijken is. Er bestaat geen samentrekkende spanning evenwijdig aan het vloeistofoppervlak. De hypothese, een oppervlakte-spanning, is ingevoerd, omdat de vervanging van de naar binnengerichte aantrekking door deze denkbeeldige spanning dezelfde mathematische uitdrukkingen voor de vrije energie per eenheid van oppervlak oplevert en daardoor alle er mee uitgevoerde berekeningen met de ervaring overeenstemmende uitkomsten opleveren.

Wij gaan nu over tot het berekenen van de oppervlakte-energie, welke vrijkomt, wanneer een in het water zwevend luchtbelletje zich op een plat steenkooloppervlak onder water vastzet.

De energie van een vloeistofoppervlak is  $\gamma F$ , waarin  $\gamma$  de oppervlaktespanning en  $F$  het oppervlak. Men ziet de juistheid onmiddellijk in, wanneer men een oppervlak van  $1 \text{ cm}^2$  door uitrekking in één of in meer richtingen tegen de samentrekkende kracht in, vergroot.

<sup>2)</sup> Die van der Waalschen Kohäsionskräfte, von P. Debye. Physik. Z. 21, 179 (1920).

In fig. 9 is de inhoud van het zwevende blaasje gelijk aan dien van het vastgehechte, dientengevolge kan men schrijven  $\frac{4}{3} \pi r_0^3 = \frac{9}{8} \pi r^3$  of  $r = 1.0584 r_0$ .

Ten einde bij onze berekeningen een eenvoudige notatie aan te houden, rekenen wij bij de vaste phase

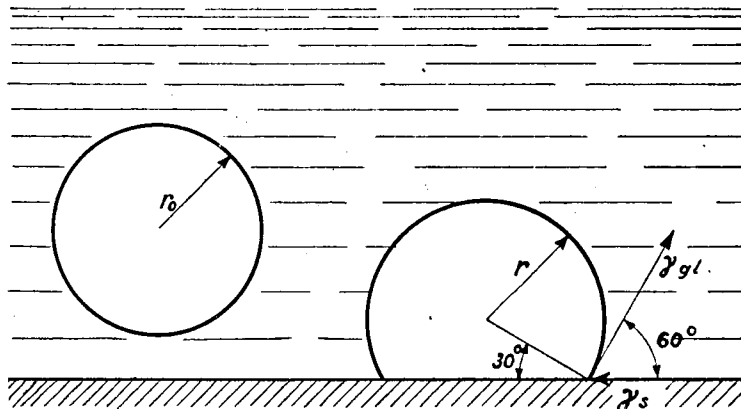


Fig. 9. Een luchtbelletje hecht zich vast aan een steenkooloppervlak. Contacthoek  $\vartheta = 60^\circ$ .

met het verschil in oppervlakte-spanning in het scheidingsvlak vloeistof-vaste stof en vaste stof-lucht, omdat deze twee vectors in elkanders verlenging liggen en alleen het verschil in aanmerking komt. Dit verschil noemen wij  $\gamma_s$ . Bij den contacthoek van  $60^\circ$  is, zooals de figuur laat zien, evenwicht alleen mogelijk als:

$$\gamma_s = -\frac{1}{2}\gamma_{sl}$$

Wanneer het blaasje zich aan de steenkool vasthecht, vermindert het boloppervlak, het scheidingsvlak water-lucht van  $4\pi r_0^2$  tot  $\frac{3}{4} \times 4\pi (1.0584 r_0)^2$  of met  $0.16 \times 4\pi r_0^2$ .

Hierbij komt van het natte steenkooloppervlak droog  $\frac{3}{4}\pi (1.0584 r_0)^2 = 0.84\pi r_0^2$ .

De totale oppervlakte-energie, welke vrij komt, wanneer een luchtbelletje zich aan het kooloppervlak vasthecht is:

$$0.64\pi r_0^2 \gamma_{sl} + 0.84\pi r_0^2 \gamma_s = (0.64 - 0.42)\pi r_0^2 \gamma_{sl}$$

Dit is positieve energie, waarmede de potentieele energie, opgehoopt in de beide oppervlakken, afneemt. Hiermede is dus bewezen, dat een luchtblaasje de neiging heeft zich aan het kooloppervlak vast te hechten, evenzoo dat lucht, die vrij komt uit het water, waarin zij bij overdruk was opgelost, bij voorkeur in belletjes op het steenkooloppervlak zal te voorschijn komen. Omdat twee luchtbelletjes, die zich vereenigen, bij denzelfden inhoud een kleiner oppervlak bezitten dan toen ze nog apart bestonden, zullen grootere belletjes aangroeien ten koste van de kleinere, totdat ze naar het oppervlak stijgen.

Uit deze natuurverschijnselen volgt, dat de schuimingenieurs op drie wijzen fijngemalen materialen zwaarder dan water met een positieven contacthoek naar de oppervlakte kunnen voeren:

1. Schuimen met overdruk. Lucht wordt onder overdruk in het water opgelost en de overdruk weggenomen;

2. Vacuum-schuimen. Water, bij atmosferischen druk met lucht verzadigd, waarin het te schuimen materiaal in fijn verdeelden toestand zweeft, wordt onder gedeeltelijk vacuum gebracht;

3. Schuimen door beluchting. Fijn verdeelde lucht wordt geblazen of gezogen door de suspensie van het te schuimen materiaal in water.

Zooals nog nader zal worden besproken, is het praktisch niet doenlijk om met zuiver water gemengde gemalen stoffen te scheiden.

Zuiver water vormt geen schuim, omdat de moleculen in het oppervlak gelijk zijn aan alle overige en de uitgestrektheid van den vloeistofspiegel zeer beperkt is. Om het oppervlak te vergrooten moeten schuimmiddelen aan het water worden toegevoegd. Men gebruikt als schuimvormers organische verbindingen, welke koolwaterstof-groepen bevatten. Men kan door het experiment gemakkelijk aantoonen, dat een zeer geringe toevoeging dezer chemicaliën de oppervlaktespanning verlaagt. De vloeibare koolwaterstoffen vertoonen een geringere oppervlaktespanning dan water en omdat de moleculen zich in de vloeistof vrijelijk kunnen verplaatsen, zullen, wanneer weinig van zoo'n schuimmiddel wordt toegevoegd, de moleculen daarvan zich in het vloeistofoppervlak begeven, waardoor de potentieele energie dier oppervlakken vermindert. Zooals wij nader zullen zien, hebben de moleculen der schuimmiddelen een bijzonderen bouw. Dientengevolge nemen zij, zooals Langmuir en anderen bewezen hebben, een bepaalden stand in het vloeistofoppervlak aan en het kost hun eenigen arbeid en eenigen tijd om zich juist te oriënteren. Men verwondert zich er daarom niet over, dat het eenigen tijd duurt, voordat dit verschijnsel zich volledig voltrekt. Hierdoor is te verklaren, dat bij uitdijende en slinkende belletjes een zeker achterblijven in gedaante en tijd ten opzichte van den definitieven vorm en grootte is waar te nemen.

In de figuren 10 en 11 is het verschijnsel, wat de

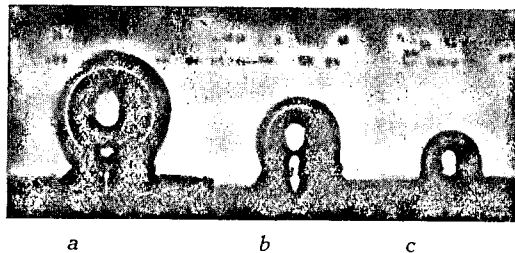


Fig. 10.

- Uitdijend luchtbelletje onder water op een gepolijst steenkooloppervlak, bevochtigd met een suspensie van een druppel teerolie in 100 cm<sup>3</sup> water.
- Hetzelfde luchtbelletje tot slinking gebracht.
- Hetzelfde in een verder stadium.

De voetstukjes, waarop de belletjes schijnbaar staan, zijn een gevolg van de weerspiegeling in het gepolijste steenkooloppervlak. Vergrooting 40-voudig.

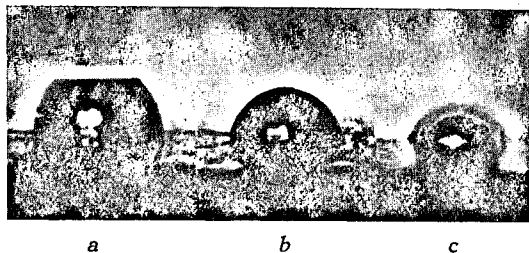


Fig. 11. a, b en c. Verschillende verder gevorderde stadia van een ander luchtbelletje onder overigens gelijke omstandigheden als bij opneming van de vorige foto. Vergrooting eveneens 40-voudig.

gedaante betreft, duidelijk zichtbaar. Uitdijen van het luchtbelletje werd verkregen, doordat koud leidingwater genomen werd, dat met lucht verzadigd was. Zooals ieder weet, komt lucht vrij en groeien de belletjes, wanneer dit water kamer-temperatuur aanneemt. De belletjes werden tot slinken gebracht door toevoeging van ijs aan het water.

Het verschil in contacthoek bij uitdijend en slinkend luchtbelletje wordt hysteresis genoemd en omdat de polair georiënteerde moleculen electromagnetische krachten op elkaar uitoefenen, geeft deze uitdrukking, welke ontleend is aan het magnetiseeren en ontmagnetiseeren van ijzer, het verschijnsel juist weer.

Wij lieten in het laboratorium op de mijn „Emma” het drukverschil in expandeerende en zich samen-trekkende zeepbellen van verschillenden diameter meten en constateerden een duidelijk achterblijven.

In de praktijk van het schuimen van kolenslik is de contacthoek van het uitdijende luchtbelletje (de drogingshoek) ongeveer 60° zooals te zien is in fig. 6, terwijl de contacthoek voor het slinkende luchtbelletje ongeveer 90° is. Het verschil, de hysteresishoek, is



Fig. 12. Foto van een schuimbel, beladen met steenkooldeeltjes. Vergrooting 270-voudig.

ongeveer 30°. Voor de praktijk van het schuimen rekent men veiligheidshalve met den kleinsten hoek. In de meetkundige theorie van het schuimen is aangetoond, dat de grootere hoek een grooter drijfvermogen geeft.

#### 4. De werking der schuimmiddelen.

Het is ondoenlijk in een klein bestek de verschillende groepen van chemicaliën, welke bij het scheiden van stoffen door schuimen gebezigd worden, te vermelden. Wij noemen slechts enkele groepen, waarvan wij de functie zullen trachten te beschrijven.

Daar dit procédé van Amerikaanschen oorsprong is en daar de grootste ontwikkeling heeft door-gemaakt, is de terminologie in de Vereenigde Staten ontstaan. De bij het schuimprocédé gebruikelijke Nederlandsche termen zooals „flotatie” voor het procédé zelf, lijken ons niet geheel juist. Voordat deze uitdrukkingen zich in onze taal inburgeren, stellen wij andere benamingen voor. De Amerikaansche termen hebben wij tusschen haakjes geplaatst.

### I. *Schuimhechters (collectors).*

Schuimhechters zijn olieachtige stoffen. In noemenswaardige hoeveelheid met water samengebracht, lijken zij onoplosbaar. Doch in de verhouding, waarin zij bij het schuimen worden toegepast (niet meer dan een vierduizendste tot een tachtigduizendste) lossen zij alle eenigszins in water op. Men kan vaststellen, dat, als zij in groote concentratie onder water met de te scheiden stoffen worden in aanraking gebracht, zij zich uitbreiden over 't materiaal, dat met lucht naar boven moet drijven, maar dat ze niet het water verdringen van het oppervlak van het materiaal, dat moet zinken.

Metalen, steenkool (grafiet, diamant), sulfiden worden gemakkelijk omhuld door deze vettige waterverdringende stoffen, waardoor op die oppervlakken luchtbelletjes bij voorkeur vrijkomen. De adsorptie van deze schuimhechters uit de oplossing in water wordt in de leerboeken over colloïde-chemie besproken.

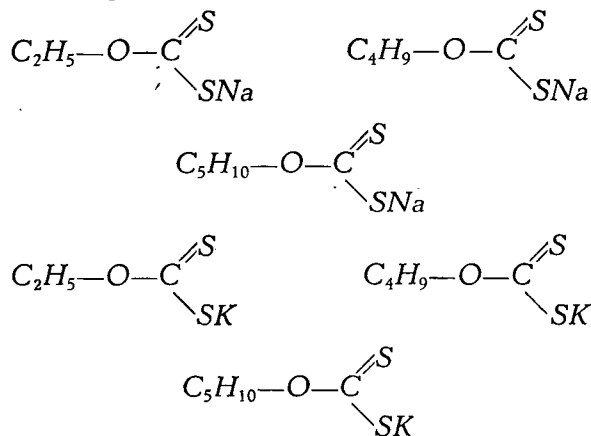
Voor de techniek van het scheiden door schuimen is het van belang eenige feiten te kennen. Hierdoor wordt tevens het inzicht in de fysisch-chemische werking dezer reagentia verhoogd.

1. De hoeveelheid van de schuimhechters, welke voldoende is voor een behoorlijk scheidingsrendement, is die, welke noodig is voor een mono-moleculaire bedekking van de stof, die naar boven moet komen. Zelfs kan veelal met minder worden volstaan. Zooals gezegd worden de schuimhechters uit het water geabsorbeerd door de stof, welke men wil laten drijven. Daar schuimhechters slechts in zeer geringe verhouding tot de slik (the pulp) behoeven te worden toegevoegd, worden zij vaak bijna volledig uit de vloeistof weggenomen.

2. De schuimhechters dienen om het te schuimen materiaal een vettig oppervlak te bezorgen. Het zijn zonder onderscheid organische verbindingen, welke een of meer alkyl-groepen bevatten ( $-C_nH_{2n+1}$  groepen). Hoe grooter de alkyl-groep des te beter, want met het aantal koolstofatomen, met de lengte van het molecuul, groeit de contacthoek  $\vartheta$ . Daar evenwel deze stoffen des te slechter oplossen naarmate men hooger in de reeks komt, kan men niet te ver opklimmen.

Tot voor kort werden de xanthogenaten als de meest gerenommeerde schuimhechters beschouwd.

De zes gebruikelijke xanthogenaten zijn:

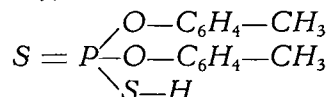


3. Kristallen kunnen naar hun bouw als een enkel groot molecuul worden beschouwd. Dat deze verbindingen kunnen groeien bewijst, dat kristallijne stoffen

nog vrije valenties bezitten. De krachtige schuimhechters zooals xanthogenaten, aerofloat en ook de talrijke ongeveer volmaakte hechters<sup>3)</sup>, die er in den laatsten tijd zijn bijgekomen, hechten zich polair georiënteerd op de kristallen, de groep met *S* verbindt zich met de stof, welke afgeschuimd moet worden, de alkyl-groepen staan naar buiten gericht en het oppervlak van de vaste stof is daardoor afkeerig van water.

Met dergelijke stoffen is het zelfs mogelijk phosphaten en carbonaten van *Ca*, *Mg*, *Fe*, *Mn*, enz. te schuimen.

De formule van aerofloat = *dicresyldithiophosphorzuur*, een typische schuimhechter is:



Door vergroting van den contacthoek wordt mogelijk gemaakt, zooals in de vorige paragrafen is verklaard, dat luchtblazen zich sterk aan het oppervlak van de te schuimen stof hechten, of dat de stof zich hecht aan het oppervlak der schuimbellen, wat hetzelfde is.

Voor het scheiden der kooldeeltjes van leesteen-deeltjes, wat zeer gemakkelijk gaat, is het niet noodig stoffen toe te voegen, die als het ware chemisch gebonden worden. Volstaan wordt met teerolie of petroleumproducten, bijv. gasolie, ofschoon verschillende mijnbedrijven de kostbare terpentijn (pine-oil) toepassen.

De bereiding van chemicaliën voor het scheiden door schuimen behoort in Amerika tot de belangrijkste takken van de chemische industrie. De onderzoekers, die voortdurend nieuwe en betere produkten op de markt brengen, worden goed bezoldigd<sup>4)</sup>.

### II. *Schuimvormers (Frothers).*

Om verschillende redenen is het niet mogelijk met rein water stoffen door selectieve luchtaanhechting te scheiden. Men beproeve drie naalden bij elkaar te laten drijven. De inzinkingen in den water-spiegel vereenigen zich. De contractie van het wateroppervlak geeft den indruk, dat de naalden elkaar aantrekken. Zij zinken te zamen. Maar bovendien is het wateroppervlak vereischt, om bijvoorbeeld een ton van een metaalerts te laten drijven, zoo groot, dat het procédé praktisch onuitvoerbaar zou zijn. Men verkrijgt een uitgestrekt vloeistof-oppervlak door schuimblazen te doen ontstaan.

Het schuim beladen met de te winnen stof verzamelt zich aan het oppervlak, waar het wordt afge-streken.

Uit de micro-foto van het schuim (fig. 12) blijkt, dat al de kooldeeltjes met hun grootste afmeting in het oppervlak geplaatst zijn.

Schuimvormers zijn organische verbindingen, bestaande uit een water-afstootende (hydrophobe) en een water-aantrekkende (hydrophile) groep. De water-bindende, de hydroxyl- ( $-OH$ ), de carboxyl-

<sup>3)</sup> New flotation reagents by R. S. Dean and A. B. Herberger. Technical publication no. 605, Cl an B. Milling, and Concentration no. 47 of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1935.

<sup>4)</sup> Tot de bekende firma's op dit gebied behoort de Great Western Electro-Chemical Co., San Francisco, California U.S.A., die de Bear Brand Flotation Reagents in den handel brengt.

(—COOH), de amine- (—NH<sub>2</sub>) enz. groep zal naar de zijde van het water zijn gericht, de water-afkeerige koolwaterstofgroep zal in de lucht steken, althans van het water af gericht zijn. Vliezen van dezen aard zijn, zooals men licht inziet, betrekkelijk stabiel. Immers zal, tengevolge van de viscositeit van het tusschen de schuimvormers opgesloten water, dit laatste langzamer er tusschen uit stroomen naarmate de vliezen dunner worden.

De scheidingswanden tusschen schuimblazen zijn met stof beladen en dit draagt er veel toe bij om het schuim te stabiliseeren. Het oppervlak van de bellen kan niet onbepaald samentrekken, wanneer het met stofdeeltjes is belegd. Wel wordt door de contractie de vloeistof er zoover tusschen uitgeperst, dat de deeltjes tegen elkaar liggen, zooals fig. 12 laat zien.

Het is verder duidelijk, dat op deze wijze de af te schuimen stof naar de oppervlakte stijgt.

De beste van alle schuimvormers, zeep, welke in de schuimtechniek ook wel eens gebruikt wordt, is onbruikbaar voor het schuimen van steenkoolslik.

Het is interessant om de proef met zeep te nemen, want men ziet dan, waarom deze stof in de wasscherij-techniek zulke goede diensten bewijst. Na een bezoek ondergronds zich oprispend in de badkuip, kan men het verschijnsel waarnemen en er over denken. Men ziet, dat de kooldeeltjes bij het gebruik van zeep loslaten en zich in de vloeistof begeven. De verklaring is, dat de oppervlaktespanning tusschen lucht en zeep-water zoo laag is, dat het kooloppervlak geheel door water wordt bedekt en dan gemakkelijk wordt weggespoeld.

Een blik op fig. 9 maakt duidelijk, wat er zal gebeuren, wanneer  $\gamma_{el}$  kleiner wordt dan  $\gamma_s$ .

En dat de oppervlaktespanning  $\gamma_{el}$  zeer sterk afneemt, leerde ons eens een eenvoudig proefje. Bij het meten van den druk binnen in zeepbellen vonden wij  $\gamma_{el} = 0.013$  g per cm tegenover 0.0722 voor schoon water.

Uit de opstijging van zeepwater in een capillaire glazen buis werd bepaald  $\gamma_{el} = 0.02$ . Een voorwaarde, die aan een goeden schuimvormer gesteld moet worden is derhalve, dat hij de oppervlaktespanning niet te veel verlaagt. Phenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) en de kresolen (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH) voldoen hieraan.

Bij de Staatsmijnen wordt het afvalwater van de ammoniak- en benzol-winnings-installaties der cokes-fabrieken gebruikt bij het schuimen van kolenslik. Dit water bevat de genoemde schuimvormers en bovendien eenige teerolie, welke als schuimhechter aldus tot zijn recht komt.

### III. Schuimbaarmakers (Activators).

Deze chemicaliën worden bij het schuimen van sommige mineralen gebruikt om het oppervlak te veranderen. Hun werking is zuiver chemisch. Voor het schuikbaar maken van zinkblende ZnS bijvoorbeeld wordt een weinig kopervitriool CuSO<sub>4</sub> toegevoegd. Zn-ionen treden in de oplossing en het mineraal wordt gedeeltelijk bedekt met CuS, welke stof behoort tot die, welke het gemakkelijkst schuikbaar zijn.

### IV. Onschuimbaarmakers (Depressants).

Deze dienen om tijdelijk of blijvend aanhechting aan het schuim te voorkomen van die stoffen in suspensie, welke niet naar de oppervlakte mogen komen.

De meest gebruikelijke onschuimbaarmaker is NaCN. Zooeven behandelden wij het voorbeeld, dat men zinkblende wilde winnen door schuimen en verklaarden, hoe men ZnS goed schuikbaar maakt. Nu bespreek ik, hoe dit mineraal met cyanide onschuikbaar gemaakt wordt.

Kortgeleden bezocht ik de Consolidated Mining and Smelting Company of Canada Ltd., British Columbia. Deze onderneming exploiteert in de Sullivan-mijn bij Kimberley een der grootste lood-zink-sulfide afzettingen van de wereld. Al dat erts is massief metaalsulfide, dat in hoofdzaak uit loodglans (PbS) met marmatiet (ZnS) vergroeid met pyrrhotiet, pyriet, magnetiet en jamesoniet (lood-antimoon-sulfide) en verder uit ganggesteente bestaat. Ik liet mij allereerst uitleggen hoe die mineralen gescheiden worden. Bij ons in de buurt, bij Moresnet (Bleiberg, Altenberg-Vieille Montagne) laat men vrouwen de stukjes mineraal uitzoeken. Natuurlijk geschiedt dit in Amerika door schuimen<sup>5</sup>). Nadat het erts fijn gemalen is, wordt allereerst het PbS afgeschuimd, daarbij moeten ZnS en FeS<sub>2</sub> in de suspensie blijven, deze mineralen moeten onschuikbaar worden gemaakt. Daarvoor gebruikt men de overal meest toegepaste onschuimbaarmaker cyaannatrium NaCN. Het cyaan-ion vormt met het Zn-ion het onoplosbare Zn(CN)<sub>2</sub>, hetwelk zich volledig laat bevochtigen. De ZnS-deeltjes krijgen dus een huidje, dat water aantrekt, geheel door water wordt bevochtigd, waardoor voorkomen wordt, dat zij zich aan het schuim hechten en omhoog gevoerd worden.

V. Sulfide-vormers, schuimcontrastversterkers, oxydatie-voorkomers, p<sub>H</sub>-verhoogers, uitvlokkers (sulphidisers, promotors, conserving agents, p<sub>H</sub>-regulators, dispersion agents).

Met uitzondering van de laatste, welke een colloidale fysisch-chemische werking, n.l. uitvlokking uit de suspensie, beoogt, brengen deze chemicaliën der schuimtechniek chemische veranderingen te weeg, welke wij in de door ons bedachte Nederlandsche benamingen hebben trachten uit te drukken. De Amerikaansche benamingen zijn deels oneigenlijk, deels zelfs onjuist.

Het chemisch inzicht en de praktische ervaring in de techniek van het schuimen zijn thans zoover gevorderd, dat een bekwaam schuim-ingenieur (flotation-engineer) in staat is elk mengsel van vaste stoffen te ontwarren.

Daar slechts een monomoleculaire laag of zelfs minder van het oppervlak der stukjes in den gewenschten toestand behoeft te worden gebracht om den contacthoek met het lucht-wateroppervlak te beïnvloeden, is schuimen de meest economische manier van scheiden.

### 5. De schuiminstallaties voor kolenslik van de Staatsmijnen in Limburg.

De Staatsmijnen hebben verreweg de grootste slik-schuim-installaties op de wereld in bedrijf. De dagelijksche hoeveelheid van geschuimde kool, berekend op droge stof, is 1500 t op Mijn Maurits, 900 t op Mijn Emma en 700 t op Mijn Hendrik. Sedert in

<sup>5</sup>) Selective lead-zinc flotation at Kimberley, B. C. by George J. Young, Engineering and Mining World 2, 229 May 1931.

1921 het slikschuimen werd ingevoerd, konden de Staatsmijnen renderen. Zonder schuimen zouden deze met verlies werken.

Dr. Ir. Chr. Th. Groothoff, onze hoofd-mijn-ingenieur\*), die met de toepassing van het schuim-procédé voor de scheiding van metaalsulfiden van hun ganggesteente bekend was, stimuleerde een grondig onderzoek naar de bruikbaarheid dezer methode voor de winning van zuivere kool uit de kolenslik onzer wasscherijen, welke ongeveer 20 % asch bevat en voorheen gedeeltelijk aan plaatselijke verbruikers als brandstof werd verkocht en gedeeltelijk in de beeken werd afgevoerd.

Het onderzoekswerk werd verricht door onze werktuigkundigen ingenieur, Ir. J. W. Kleinbentink, die er spoedig in slaagde de schuim-machine met luchtverdeling te ontwikkelen, die in de literatuur over het scheidingschuimen<sup>6)</sup> zijn naam draagt.

Het toestel is afgebeeld in fig. 13.

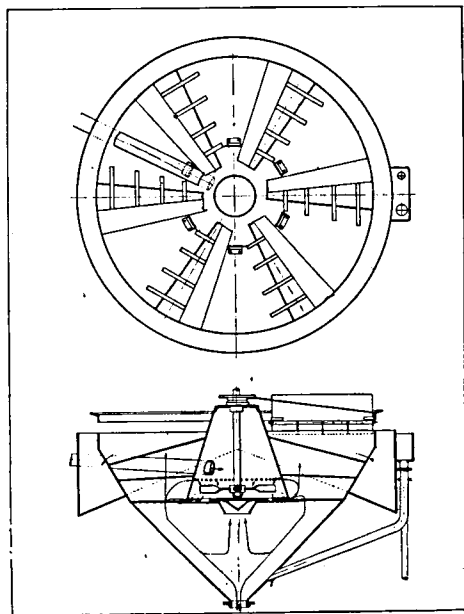


Fig. 13. Schuimachine, systeem Kleinbentink.

De suspensie met ongeveer 12 % vaste stof stroomt door de hellende invoerpijp naar den binnensten kegel. Behalve kooldeeltjes bevat de slijk in hoofdzaak leisteendeeltjes, grootendeels colloïdaal verdeeld.

De slijk uit de bezinktrecters van de kolenwasscherij wordt in suspensie gebracht met afvalwater van de fabrieken voor nevenproducten der cokesovens, welke phenol en kresolen bevatten en als schuimvormers dienst doen.

Als schuimhechter wordt ongeveer 1/2 liter teerolie per ton vaste stof aan de suspensie toegevoegd. Deze brandstof wordt bijna volledig door de kool geadsorbeerd.

Op Mijn Maurits is het afvalwater van de cokes-fabriek voldoende verontreinigd met teerolie, zoodat

<sup>6)</sup> Scheidingschuimachine in overeenstemming met scheidingschakelaar, scheidingsmuur, uithoudingsvermogen, of moet het zijn scheidingschuimachine als scheidrecter, hefwerktuig, kiesdeeler, snijbrander?

\*) Sinds 16 April 1937 Directeur der Staatsmijnen.

geen extra schuimhechtingsmiddel behoeft te worden toegevoegd<sup>7)</sup>.

De schroeven in onze schuimachines maken 350 omwentelingen per minuut en veroorzaken een diepe draaikolk in den binnensten kegel. In het cavitatiegebied achter den intreekant van de schroefbladen, waar groote onderdruk heerscht, worden de lucht-

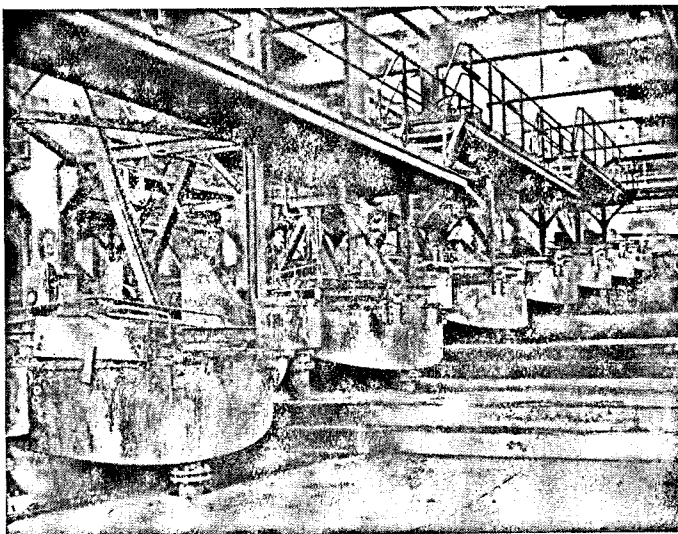


Fig. 15. Een aantal schuimachines voor kolenslik, in serie werkende op mijn Maurits.

belletjes aan de kooldeeltjes gehecht. De schuimende suspensie stroomt door een ringvormige spleet naar een eenigszins rustiger ruimte van den buitenkegel. De steenslik daalt door de onderste geperforeerde plaat en stroomt gedeeltelijk uit het toestel weg. Zoo-

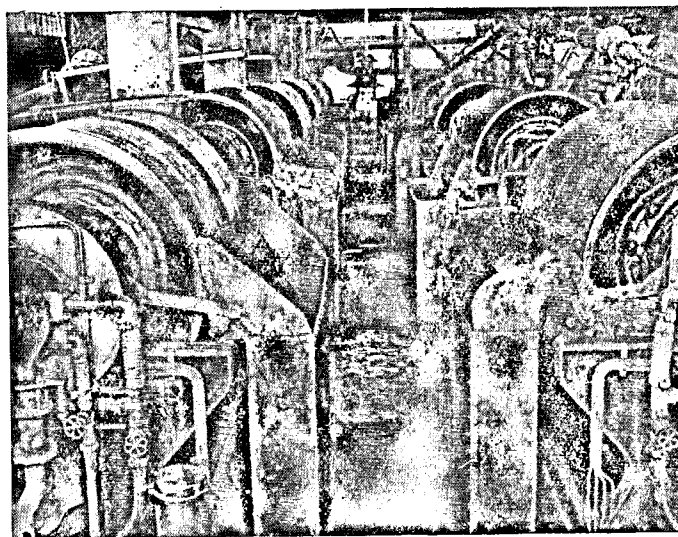


Fig. 15. Zuigfilters voor het ontwateren van geschuimde steenkool.

als aangeduid, circuleert de steenslik opnieuw, om de overblijvende kool te verwijderen. De met zuivere kool beladen schuim stijgt op door de bovenste geperforeerde plaat.

<sup>7)</sup> Op de Champion Mine van de Pittsburgh Coal Company, waar men met Fahrenwald-schuimachines werkt, deelde de vriendelijke hoofd-ingenieur Mr. Morrow mij mede, dat gerekend per ton droge stof aan de kolenslik 1/2 lb „cresolic acid" als „frothing agent" en 1/8 lb „fuel oil" als „collecting agent" werd toegevoegd.



Zes plaatijzeren schuimspanen, opgehangen aan draaiende armen, schuiven de schuim in zes radiaal geplaatste goten. Ten einde met de minst mogelijke hoeveelheid chemicaliën uit te komen, werken een groot aantal apparaten in serie. Een blik op een klein deel van de schuimininstallatie op Mijn Maurits wordt gegeven in fig. 14.

De volgende fig. 15, is een afbeelding van een stel zuigfilters, geplaatst op de verdieping onder de schuimzaal, welke op Mijn Maurits dienen om het vochtgehalte van 65 % tot 24 % te verminderen. Op Mijn Emma, waar geen drooginrichting is, wordt gekookt aardappelmeel aan de geschuimde kool toegevoegd, waardoor het mogelijk is het water tot een vochtgehalte van 21 % af te zuigen.

De oorzaak, waardoor onze pioniers-installatie, niettegenstaande de talrijke bezoeken uit het buitenland, zoo langzaam navolging vindt, is te zoeken in het bezwaar, dat dergelijke natte fijne steenkool in cokesovens oplevert<sup>8)</sup>.

De door afzuiging ontwaterde geschuimde kool wordt in een afzonderlijk gebouw in groote met gas gestookte droogtrommels gedroogd, alvorens met de overige cokeskolen te worden gemengd. Zoo'n kolen-drogerij is kostbaar in aanleg en bedrijf. Maar nog duurder en omvangrijker zijn de inrichtingen voor het transporteren en mengen. Voor dit laatste zijn bij de Staatsmijnen eenige tientallen zware hamermolens met een gezamenlijk aandrijfvermogen van een paar duizend paardekrachten in bedrijf.

De behandeling van het steenslikwater, een zwarte vloeistof, bevattende ongeveer 3 % vaste stof, welke in hoofdzaak colloïdaal verdeeld is, dus als een sol beschouwd kan worden, is een onderwerp, te belangrijk om incidenteel te worden aangeroerd.

#### 6. De economische vooruitzichten van het scheiden door schuimen.

Elk Amerikaansch boek en tijdschrift over mijnbouw en ertsbereiding doet de overwegende betekenis zien van het schuimen voor de scheiding der nuttige mineralen van hun ganggesteente. In 1936 werden meer dan 120 miljoen t ertsen geschuimd. Met uitzondering van ijzererts, dat meestal zuiver gewonnen wordt, worden 85 % van de metaalertsen door schuimen geconcentreerd.

In het bijzonder wordt goud door schuimen uit het gemalen gesteente afgezonderd. De bedrijfskosten van een schuimininstallatie zijn zooveel lager dan van een cyanisatie of amalgamatie-inrichting, er behoeft zooveel minder fijn gemalen te worden, het rendement is zooveel hoger, dat op de nieuwe goudmijnen meestal het schuimprocédé verkozen wordt. De productie van Canada en van Rusland, waar Amerikaanse schuimmachines worden toegepast, zal spoedig die van Zuid-Afrika overvleugelen, tenzij ook daar wordt gemoderniseerd. Ook kleine goudexploitaties kunnen, dank zij de lage kosten der schuimininstallaties, thans met voordeel werken.

Het goudschuimen zal het algemeen prijsniveau doen stijgen.

Maar niet alleen edele metalen, metaalertsen, zwavel, grafiet, diamant, kunnen gemakkelijk van verontreinigingen worden afgeschuimd.

<sup>8)</sup> Men zie: Bericht E 1 des Reichskohlenrats. Die Trocknung und Entwässerung von Kohle, 1936. Hierin wordt op blz. 3 vermeld, dat het gunstigste vochtgehalte voor cokeskool ongeveer 8 % bedraagt, hetgeen juist is.

In Amerika passeert elk materiaal, dat geconcentreerd moet worden, de schuimmachine.

Bevat de kalksteen van een cementfabriek te veel silicaten, dan wordt een deel van het gemalen materiaal geschuimd.

In Florida verdienen verschillende fosphaatmijnen thans meer door het schuimen van hun afvalbergen dan vroeger door de winning en verwerking van de rijke fosphaat-afzetting.

De Duitse kali-industrie, nog werkende met de tabellen van van't Hoff bij het gefractioneerd uitloogen van sylviniet voor de scheiding van KCl van NaCl, staart met verbazing naar de vorderingen te Karlsbad in Nieuw-Mexico, waar voor de scheiding van schuimmachines wordt gebruikt gemaakt.

Dezelfde schuimhechter, als voor KCl gebezigd wordt, kan ook worden gebruikt voor het afscheiden van langbeinet ( $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ) van het keukenzout, waarmede dit kalizout in de natuur is uitgekristalliseerd.

Dr. Ir. H. A. J. Pieters, chef van het centraal laboratorium op Staatsmijn Emma, wien eens de opgave gesteld werd een methode te vinden voor de scheiding van  $KNO_3$  en  $NH_4Cl$ , had spoedig een geschikte schuimhechter en schuimvormer daarvoor gevonden.

Talrijk zijn de beambten en werklieden bij de Staatsmijnen, welke hebben bijgedragen tot de ontwikkeling van het slikschuimen in ons bedrijf, het is niet mogelijk hen allen te noemen.

Aan Dr. Ir. H. A. J. Pieters, Dr. Ir. H. Koopmans en aan Ir. O. F. H. H. van de Loo ben ik in het bijzonder dank verschuldigd voor de gedachtenwisseling met hen, waardoor mijn inzicht in het scheiden door schuimen werd verhelderd.

*Discussie.* Dr. J. Hoekstra vraagt of de genoemde stoffen dus specifiek de grensvlakenergie vast-vloeistof beïnvloeden, zonder de oppervlaktespanning van het water belangrijk te veranderen.

Prof. v. I t e r s o n antwoordt: Ik beschouw den contacthoek (in de vloeistof gemeten) als maatgevend voor de schuimbaarheid. Deze hoek wordt door de gekozen schuimmiddelen vergroot. Men kan, zooals U zegt, dit verklaren, doordat het verschil in grensvlakenergie vast-vloeistof en vast-lucht afneemt, terwijl die van het wateroppervlak weinig verminderd wordt. Uit de evenwichtsvoorwaarde  $\gamma_s = \gamma_{vg} \cos \theta$  volgt, dat als  $\gamma_{vg}$  weinig beïnvloed wordt  $\theta$  grooter wordt als  $\gamma_s$  afneemt.

Ir. R. L o m a n vraagt daarna of de randhoek van 60° van water op kool een gemiddelde is van uiteenlopende waarden?

Prof. v. I t e r s o n antwoordt op deze vraag, dat de randhoek van 60° die is, waarbij de luchtbel het water verdringt. Ze varieert bij het schuimproces van 60° tot 90° en 60° is dus als een minimum te beschouwen.

Vervolgens sprak Prof. Dr. F. M. J a e g e r over *De meting der oppervlaktespanning van gesmolten zouten en metalen bij hoge temperaturen.*

§ 1. De nauwkeurige bepaling der vrije moleculaire oppervlakte-energie van gesmolten zouten en metalen bij hoge temperaturen stuit op groote moeilijkheden, in hoofdzaak als gevolg van het feit, dat

eenerzijds de reaktiesnelheid der onderzochte vloeistoffen met de vaatwanden onder die omstandigheden bijzonder groot en anderzijds de invloed van de aldus intredende verontreiniging der vloeistoffen op de te meten grootheid van zeer ingrijpenden aard is. Overigens bieden exakte metingen bij zulke hoogere temperaturen alle verdere bezwaren, welke, — vooral bij temperaturen, die 1100° tot 1200° C overschrijden, — in het algemeen zich steeds plegen voor te doen; die echter, — door eene lange ervaring aan het licht gebracht, — met de hulp eener doelmatige techniek, heden ten dage grootendeels ondervangen kunnen worden.

Zonder op de experimenteele eischen hier nader in te gaan, moge slechts de door ons in de jaren 1914 tot 1916 ontwikkelde methode voor de nauwkeurige meting der oppervlaktespanning van vloeistoffen in haar afhankelijkheid van de temperatuur tusschen —100° en +1625° C nogmaals kortelijks worden uiteengezet. Zij berust op de meting van den *maximalen druk*  $H$  (in dynes), welke in een gasblaasje, hetwelk zich aan den vlijmscherpen rand van een in de vloeistof gedompelde capillair met straal  $r$  (in cm) bij gestadig vergrooten van den gasdruk zeer langzaam vormt, — moet heerschen, opdat het gasblaasje juist uiteenspat of loslaat. Daarbij is  $H$  de maximale druk, na correctie voor den hydrostatischen druk  $p$ , welke beantwoordt aan de indompelingsdiepte van den capillair-rand beneden het oppervlak der onderzochte vloeistof. Volgens eene door M. C a n t o r gegeven en in 1915 door E. S c h r ö d i n g e r meer volmaakte theorie, is de oppervlakte-energie  $\gamma$  der vloeistof (in ergs per cm<sup>2</sup>) dan met  $H$  verbonden door de betrekking:

$$\gamma = \frac{r \cdot H}{2} - \frac{1}{3} \cdot d \cdot r^2 - \frac{1}{12} \cdot \frac{d^2 \cdot r^3}{H}$$

waarin  $d$  het specifiek gewicht der vloeistof is bij de waarnemingstemperatuur. H. A. L o r e n t z toonde later aan, dat de aldus berekende waarden van  $\gamma$  nog iets te groot zijn, omdat het gasblaasje met den rand der capillair een hoek  $\Theta$  maakt, die — hoewel uiterst weinig, — toch iets van 90° verschilt. De theorie leert dan, dat de bovengenoemde betrekking alleen streng geldig is tusschen  $\Theta = 90^\circ$  en 89°.5, doch de correcties voor  $\gamma$ , die uit de grootte van den randhoek voortvloeien, blijken steeds slechts gering te zijn; nochtans werden de waarden van  $\gamma$  altijd voor dezen invloed gecorrigeerd. Die correcties blijken, zonder den vorm der  $\gamma$ - $t$ -kromme te wijzigen, alleen het resultaat te hebben, dat deze over een kleinen afstand parallel aan zich zelve verplaatst verschijnt. De methode is toepasselijk zoowel voor vloeistoffen, die het materiaal van de capillair bevochtigen (*gesmolten zouten*), als voor zulke, zooals de meeste *metalen*, die dit niét doen, — indien slechts de rand der capillair *oneindig dun*, d. w. z. *vlijmscherp* geslepen is. Bij onze proefnemingen werden steeds capillairen uit zuiver, iridiumvrij platina gebezigd; ook de vaten en alle andere deelen der elektrische weerstandsovens waren uit hetzelfde materiaal vervaardigd. Als gas kan men zuivere stikstof, argon, enz. bezigen. De temperatuurmeting geschiedde, tot 1650° C toten, met behulp van Pt—Pt-Rho (10 %)-thermoelenten en een thermokrachtvrije compensator-inrichting; desgewenscht kan, door aanslachten van een draad uit Pt-Rho aan de Pt-capillair, de laatste combinatie als

thermoelement gebezigd worden, mits men er in slaagt de capillair elektrisch volledig te isoleeren, — wat zeer moeilijk blijkt. De methode biedt bovendien het voordeel, dat bij eene serie van achtereenvolgende metingen de oppervlakte der vloeistof voortdurend ververscht wordt. De ervaring, aan een groot aantal vloeistoffen tusschen —100° en +200° C opgedaan, leerde, dat deze wijze van meting bij lagere temperaturen resultaten van ongeveer dezelfde nauwkeurigheid levert als de methode der capillaire stijghoogte en dat die nauwkeurigheid bij de hoge en hoogste temperaturen dezelfde blijft als bij de lagere.

§ 2. Uit de formule voor  $\gamma$  blijkt, dat behalve  $H$ , ook  $d$  en  $r$  bij elke temperatuur bekend moeten zijn. Wat  $r$  betreft, deze grootheid is uit de bij gewone temperatuur mikroskopisch gemeten waarde  $r_0$  en uit de nauwkeurig bekende thermische dilatatie van zuiver platina gemakkelijk af te leiden.

Het specifiek gewicht  $d$  der vloeistoffen bij elke temperatuur werd bepaald met behulp eener hydrostatische methode, waarbij een, aan de ééne schaal eener gevoelige analytische balans door middel van een zeer dunnen platinadraad opgehangen indompelingslichaam uit platina, — in den vorm van een dubbel-conus, — in de vloeistof gedompeld was en de opdrijvende kracht, bij elke temperatuur onder alle noodige voorzorgen en na alle noodige kleine correcties, bepaald werd; de verkregen waarden kunnen als tot in de derde decimaal nauwkeurig geacht worden. Als immer, werden ook deze metingen alleen uitgevoerd in dat deel van den elektrischen oven, waarin de temperatuurgradient praktisch *nul* was; in dit gedeelte van de cilindervormige oven-ruimte, welks ligging natuurlijk vóór elke serie bepalingen telkens opnieuw vastgelegd moet worden, — kan de oven praktisch als een „thermostaat” beschouwd worden, welks temperatuur, bij voldoende oefening, op enkele tienden van een graad constant gehouden kan worden.

Voor de bepaling van den maximalen gasdruk  $H$  in het blaasje werd een, in een glycerine-thermostaat ingebouwde manometer gebezigd, die kwik en normaal octaan bevatte, en van een gecalibreerde, glazen schaal (der *Compagnie généroise*) voorzien was. Eene parallaxe-vrije aflezing, met behulp van een van een mikrometertrommel voorziene telescoop, veroorloofde een 0.01 mm hoogteverschil der octaanzuil met zekerheid te meten. Voor de correctie van  $H$  moet de indompelingsdiepte  $h$  van de capillair worden vastgesteld. Daartoe wordt de capillair met behulp eener justeer-inrichting nauwkeurig loodrecht op het vloeistofoppervlak geplaatst en de diepte der indompeling bepaald door middel van den schroefmikrometer, waaraan zij bevestigd is. Deze laatste bepaling is, op welke wijze ook uitgevoerd, bij de metingen steeds de voornaamste bron van onzekerheid, die, bij deze wijze van werken, op geene wijze geëlimineerd kan worden<sup>1)</sup>. De onzekerheid in den maximalen druk

<sup>1)</sup> S u g d e n heeft later eene wijziging der methode aangegeven, waarbij twee capillairen, met stralen  $r_1$  en  $r_2$ , die tot dezelfde diepte  $h$  in de vloeistof gedompeld zijn, gelijktijdig en naast elkaar gebezigd worden, zoodat in het verschil:  $H_1 - H_2$ , de grootte  $h$  wegvalt. Echter sluit de dan volgende berekening van  $\gamma$ , die door eene reeks van achtereenvolgende benaderingen moet geschieden, toch weer correcties in, welke het finale resultaat niet nauwkeuriger maken dan boven.

$H$  wordt daardoor circa 0.007 mm kwikdruk, wat, — bij de bij gesmolten zouten voorkomende maximale gasdrukken tusschen 3 en 5 mm kwik, — een onzekerheid van 0.14 tot 0.25 % der waarde meebrengt. Deze nauwkeurigheidsgrens kan, — vooral bij de zeer hoge temperaturen, — met de thans ten dienste staande inrichtingen voorloopig wel niet verbeterd worden.

§ 3. Ik zal thans van verdere technische bijzonderheden afzien en een en ander over de langs den beschreven weg beoogde en verkregen resultaten mededeelen.

Hoofdzaak was daarbij, om een inzicht te verkrijgen omtrent de grootte van den *temperatuur-coëfficiënt der specifieke vrije oppervlakte-energie*  $\gamma$  en van dien der door E ö t v ö s destijds ingevoerde *moleculaire vrije oppervlakte-energie*:

$$\mu = \gamma \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3},$$

welke laatste toch, volgens zijn beschouwingen, van bijzondere beteekenis zou zijn ter beoordeeling van den „graad van associatie” der onderzochte vloeistof. Zoowel  $\partial\gamma/\partial T$ , als  $\partial\mu/\partial T$ , zijn voor tal van eigenschappen der vloeistoffen, — meer in het bijzonder voor die der vloeistofoppervlakte — van fundamenteel belang.

Voor zoverre het  $\partial\gamma/\partial T$  betreft, kan er aan herinnerd worden, dat als  $c$  de soortelijke warmte van de vloeistof bij de temperatuur  $T$  en  $S$  de grootte van het vloeistofoppervlak zijn, voor de isothermische vergrooing van  $S$  met de oppervlakte-eenheid, de betrekkingen gelden:

$$W_s = -\frac{T}{J} \cdot \frac{\partial\gamma}{\partial T} \text{ en } \frac{\partial e}{\partial s} = -\frac{T}{J} \cdot \frac{\partial^2\gamma}{\partial T^2},$$

waarin  $W_s$  de aan de verandering der gebonden energie (latente) aequivalente hoeveelheid warmte en  $J$  het mechanisch warmte-equivalent beduidt. De ervaring leert, dat  $\partial\gamma/\partial T$  altijd negatief<sup>2)</sup> is, dat wil zeggen:  $W_s$ , dat is de toegevoegde warmte, is steeds positief; eene adiabatische vergrooing van het oppervlak doet m. a. w. de temperatuur dalen. Voorts volgt uit de tweede betrekking, dat alleen als  $\partial^2\gamma/\partial T^2 = 0$  is, de soortelijke warmte *geen* functie van de grootte van het vloeistofoppervlak is; in alle andere gevallen moet het vloeistofoppervlak een *andere* soortelijke warmte hebben dan de rest der vloeistof. Aan de zoeven genoemde voorwaarde wordt echter alleen voldaan als  $\partial\gamma/\partial T = \text{konstante}$  is; d. w. z., als  $\gamma$  een *lineaire* functie van  $T$  is en dus de  $\gamma$ - $T$ -lijnen recht zijn. Krommen zij zich, dan beteekent dit dus blijkbaar, dat de oppervlakte-energie naar haar aard niet slechts *potentieel*, maar gedeeltelijk ook *kinetisch* is. Stelt men dit laatste *a priori* als zeker of waarschijnlijk voorop, dan is het te verwachten, dat  $\gamma$  dus in het algemeen *niet* lineair met de temperatuur zal blijken te veranderen.

Wat  $\partial\mu/\partial T$  betreft, toonde E ö t v ö s aan, dat

<sup>2)</sup> Uitzonderingen hierop schijnen alleen bij enkele gesmolten metalen voor te komen, b.v. bij cadmium en bij koper, waar  $\gamma$  met de temperatuur, vanaf het smeltpunt, eerst schijnt te stijgen tot een vlak maximum en vervolgens normaal gaat afnemen. Ook bij eenige onzuivere (Mn-, P- en Si-houdende) ijzersoorten is zoiets waargenomen. Geheel zeker is dit alles nog niet, daar de effecten klein en de waarnemingsfouten vrij aanzienlijk blijken te zijn.

voor niet-geassocieerde vloeistoffen met molekulgewicht  $M$ , voor welke de wet der corresponderende toestanden geldig is, eene betrekking bestaat van den vorm:

$$\mu = \gamma \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k \cdot (T_0 - T) \text{ en dus } \frac{\partial\mu}{\partial T} = -k,$$

waarin  $k$  eene universele, d. w. z. van den aard der vloeistof onafhankelijke, konstante is ( $\infty$  2.12—2.24 voor normale vloeistoffen) en  $T_0$  eene van de kritische temperatuur  $T_{kr}$  der vloeistof slechts weinig verschillende temperatuurgrens voorstelt.

Inderdaad is dit feit door R a m s a y, Y o u n g, G u y e en tal van andere onderzoekers met behulp der stijghoogte-methode voor vele organische vloeistoffen bewaarheid gevonden en ook met behulp der hier gebezigde methode werd het, althans binnen enge temperatuurintervallen, opnieuw bevestigd. Daarentegen is  $k$  bij niet-normale vloeistoffen van dien aard steeds kleiner dan 2.2; uit de aldus gevonden afwijkingen heeft men gemeend, den „graad” van associatie van zulke vloeistoffen te kunnen aangeven.

§ 4. In verband met dit alles zal het dus in elk geval duidelijk zijn, dat de kennis der grootheden  $\partial\gamma/\partial T$ , resp.  $\partial\mu/\partial T$ , voorts de vraag, of  $\partial^2\gamma/\partial T^2 = \text{nul}$  dan wel positief of negatief is, van het grootste belang is en dat het, om daartoe te geraken, noodig is, om de oppervlakte-energie in een zoo ruim mogelijk temperatuur-traject te onderzoeken.

Laat ons nu thans zien, wat de hier bedoelde experimenten geleerd hebben. Vooreerst dit, dat inderdaad bij alle onderzochte vloeistoffen tusschen  $-100^\circ$  en  $+1650^\circ$  C, óók bij de uit ionen opgebouwde gesmolten zouten,  $\partial\gamma/\partial T$  steeds<sup>2)</sup> negatief is, d. w. z. dat eene isotherme verkleining van het vloeistofoppervlak steeds gepaard gaat met eene warmte-ontwikkeling en omgekeerd.

Voorts bestaat er blijkbaar in het algemeen *geene lineaire betrekking tusschen  $\gamma$  en  $T$  of tusschen  $\mu$  en  $T$* . In verband met dit laatste feit rees de vraag, of de hier beschreven methode werkelijk in staat stelt om  $\gamma$  *onafhankelijk van de viscositeit der vloeistof* te bepalen? Het resultaat van talrijke proefnemingen met vloeistoffen van sterk uiteenlopende viscositeiten heeft ons tot de overtuiging gevoerd, dat, afgezien van gevallen, waarin de viscositeit buitengewoon hoge waarden vertoont, bij *genoegzaam langzame* evenwichtsinstellingen tusschen gasblaasje en vloeistof (50 tot 200 seconden), de bepaling van  $\gamma$  inderdaad *onafhankelijk van de viscositeit* kan geschieden; en dat dus de afwijking der  $\gamma$ - $T$ -, resp. der  $\mu$ - $T$ -lijnen van een lineair verloop reëel is en tot de slotsom moet voeren, dat de soortelijke warmte van het vloeistofoppervlak *niet* gelijk is aan die van de rest der vloeistof. Alle drie mogelijke typen der  $\gamma$ - $T$ -, resp.  $\mu$ - $T$ -lijnen, inclusief de praktisch-rechte lijn, schijnen over genoegzaam breede temperatuurintervallen te kunnen voorkomen, zonder dat het feit, dat  $\partial^2\gamma/\partial T^2$  positief, negatief of nul is, in eenig rechtstreeksch verband schijnt te staan met de absolute grootte der oppervlakte-energie of van haar temperatuur-coëfficiënt. Daaruit is dan verder af te leiden, dat de kinetische toestand in het grensoppervlak eener vloeistof in het algemeen *verschilt* van die in de rest der vloeistof, hetzij doordat de vloeistofoppervlakte eene andere structuur of eene speciale

oriëntering der molekulen bezit, of om andere redenen. Een en ander doet ook vermoeden, dat de berekening van den „associatie-factor”

$$x = \left( \frac{2.24}{\frac{\partial \mu}{\partial T}} \right)^{3/2}$$

eener vloeistof uit de waargenomen afwijkingen van E ö t v ö s' regel weinig zin heeft; hoogstens zou deze berekening eenige betekenis kunnen hebben voor den toestand in het grensoppervlak zelve, daar toch de experimenteele gegevens alleen dááaraan ontleend werden. Maar zelfs dan leert de studie van den vorm der  $\gamma$ - $T$ -, en  $\mu$ - $T$ -lijnen van vloeistoffen, omtrent wier associatie of dissociatie bij verandering der temperatuur wij uit anderen hoofde beter ingelicht zijn, dat de gevolgtrekkingen op grond van den berekenden „associatie-graad” veelal in direkte tegenpraak zijn met de wet van het bewegelijk evenwicht.

§ 5. Bij de gesmolten, electrolytisch-geleidende zouten, zijn drie feiten op den voorgrond te stellen: 1°. de heer hooge, absolute waarden van  $\gamma$  en  $\mu$ , zelfs bij hooge temperaturen; 2°. de opvallend kleine temperatuur-coëfficiënten van  $\gamma$  en  $\mu$ , die slechts  $1/7$  tot  $1/2$  van die der organische vloeistoffen bedragen; 3°. de in het algemeen slechts geringe afwijkingen der  $\gamma$ - $T$ -, resp.  $\mu$ - $T$ -functies van rechte lijnen; m. a. w. de klaarblijkelijk slechts geringe verschillen tusschen den toestand in het vloeistofoppervlak en in de rest der smelt bij deze, uit positieve en negatieve ionen opgebouwde vloeistoffen. Het maakt den indruk, dat bij deze gesmolten zouten het toch wel in hoofdzaak de *electrostatische* krachten tusschen de ionen zijn, die hier den innerlijken toestand bepalen. Als men bovendien onderstelt, dat de electrolytische dissociatie hier practisch volledig is, dan laten zich alle drie de bovengenoemde eigenaardigheden dier zoutsmelten gereedelijk begrijpen. In geen geval echter is het geoorloofd, om uit de kleine waarden van  $\partial\mu/\partial T$  hier te besluiten tot een „hoogen associatie-graad” dezer vloeistoffen, zooals vroegere onderzoekers dat gedaan hebben; al ware het alleen maar, omdat deze electrolyten toch wel niet zonder meer tot de vloeistoffen gerekend mogen worden, voor welke de wet der corresponderende toestanden geldigheid heeft.

§ 6. Er is echter nog een ander belangrijk feit, dat het verschil tusschen de organische vloeistoffen en deze gesmolten zouten scherp in het licht stelt. Het best laat zich dit verduidelijken met behulp van een aantal lichtbeelden, welke eenerzijds de  $\gamma$ - $T$ -krommen voor seriën van vloeistoffen als bijv. chloorbenzol, broombenzol en joodbenzol of  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  en  $\text{PJ}_3$ , en anderzijds voor gesmolten zouten, zooals bijv.  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  en  $\text{NaJ}$  of dergelijke reeksen als  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$  en  $\text{CsCl}$ , weergeven.

Bij de eerstgenoemde vloeistoffen liggen de  $\gamma$ - $T$ -lijnen ten opzichte van elkaar zóó, dat over het geheele temperatuurtraject de kromme voor bijv.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  beneden die voor  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  en deze weer beneden die van  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  gelegen is; evenzoo ligt de  $\gamma$ - $T$ -lijn voor  $\text{PCl}_3$  geheel beneden die van  $\text{PBr}_3$ , en deze weder beneden die van  $\text{PJ}_3$ , enz. Daarentegen ligt de  $\gamma$ - $T$ -lijn voor  $\text{NaF}$  veel *hooger* dan die voor

$\text{NaCl}$ , deze weer *hooger* dan die voor  $\text{NaBr}$  en de laatste boven die voor  $\text{NaJ}$ ; zoo ook bij de halogeniden van  $K$ ,  $Rb$  en  $Cs$ . De  $\gamma$ - $T$ -lijn voor  $\text{LiCl}$  ligt hooger dan die voor  $\text{NaCl}$ , deze hooger dan die voor  $\text{KCl}$ , deze laatste hooger dan die voor  $\text{RbCl}$  en deze weer hooger dan die voor  $\text{CsCl}$ , enz.

Deze feiten zijn gansch algemeen. Het radikale contrast tusschen deze twee klassen van vloeistoffen nu houdt zonder twijfel verband met de veel sterkere electrochemische tegenstelling tusschen de negatief-geladen halogeën- en de positief-geladen alkali-ionen in de gesmolten zouten, dan die, welke er tusschen de samenstellende elementen in de verbindingen der eerste groep van vloeistoffen bestaat. De totale oppervlakte-energie  $U_0 = (\gamma - T \cdot \partial\gamma/\partial T)$  eener stof kan, bij benadering, gelijk gesteld worden aan de vrije oppervlakte-energie bij het absolute nulpunt en is daar als maat te beschouwen voor de potentieele energie der de afzonderlijke atomen omringende, electromagnetische krachtvelden.

In de gesmolten zouten nu hebben de ionen de electronenconfiguratie der edelgassen, zoodat, grosso modo, de negatieve ladingen der verplaatste electronen grootendeels verantwoordelijk zijn voor de energie van de electrostatische velden rondom de, de smelt opbouwende, atomen. Dan moet dus de vrije oppervlakte-energie dezer gesmolten zouten hoofdzakelijk bepaald worden door de electrostatische energie der in het vloeistof-oppervlak gelegen ionen. De tusschen hen werkende electrostatische krachten zijn dan, overeenkomstig Coulomb's wet, omgekeerd evenredig met het kwadraat van hun onderlinge afstanden. Hoe grooter dus de ruimte (het „volume”) van het ion is, des te zwakker zullen de electrostatische krachten zijn voor elke eenheid van de oppervlakte-laag, die met zulke ionen is opgevuld. Als dus bijv.  $\text{NaJ}$  in gesmolten toestand, ceteris paribus, eene kleinere oppervlakte-energie blijkt te bezitten dan gesmolten  $\text{NaF}$ , dan is dit een logisch gevolg van het feit, dat in de oppervlakte-laag van het gesmolten  $\text{NaJ}$ , tengevolge van het grooter volume der  $J$ -ionen, de electrostatische aantrekkingen en afstootingen zwakker zijn, dan in het geval van het  $\text{NaF}$ .

Echter is een ander deel der bovengenoemde totale energie  $U_0$  afkomstig van de electromagnetische strooi-velden rondom de atomen, welke in verband staan met de bijzondere configuratie en verdeling der electronen in hunne buitenste electronenschalen. Deze buitenste electronen worden bij de atomen eener homologe reeks van elementen in de atomen met grooter atoomgewicht in het algemeen minder sterk gebonden gehouden dan in die met lager atoomgewicht, zoodat de eerstgenoemde gemakkelijker deformeëbaar en polariseëbaar zijn dan de laatste. Hoe *hooger dus het atoomgewicht* der elementen eener homologe reeks is, des te *sterker* zullen de aan die strooivelden beantwoordende aantrekkingskrachten op den voorgrond treden. De molekulen der vloeistoffen der eerste groep nu zullen niet of slechts in geringe mate inter-ionische aantrekkingen manifesteren; daarentegen zullen bij hen de aantrekkingskrachten der tweede genoemde soort sterk overwegen, zoo bijv. tusschen  $C$ - en  $Cl$ -, of tusschen  $P$ - en  $Cl$ -atomen. Hier wordt het omringende krachtveld dus haast niet bepaald door eene lading van de ionen der atomen, maar door de onsymmetrische electronenverdeling in de buitenste electronenschalen der

atomen, — welke verdeling dus hun strooi-velden en hunne aantrekkende werkingen beheerscht.

Deze, hier thans op den voorgrond tredende krachtwerkingen, zijn het, die in eene homologe reeks van verbindingen van elementen, met stijgend atoomgewicht, steeds sterker zullen worden; daarom zal ook de oppervlakte-energie dier vloeistoffen met stijgend atoomgewicht grooter worden, omdat bij hen de aantrekkende krachten en de potentieele energie in die oppervlakte-lagen in hoofdzaak, of zelfs uitsluitend, door de bedoelde strooivelden zal bepaald worden.

§ 7. De hier besproken methode ter meting van de vrije oppervlakte-energie van vloeistoffen bij hogere temperaturen is, sinds deze onderzoeken bij gesmolten zouten plaats vonden, in de laatste decennien ook met succes toegepast voor de bepaling der oppervlakte-spanning van gesmolten metalen, o.a. door Sauerwald en zijne medewerkers, door Hogness (inverse methode: bepaling van den minimalen vloeistofdruk, noodig om een vloeistofdruppel juist uit eene capillair te persen) en vooral door Bircumshaw.

Aldus werd in de eerste plaats  $\gamma$  voor kwikzilver tusschen  $-39^\circ$  en  $+354^\circ$  C bepaald, waarbij eene naar de  $T$ -as duidelijk concave  $\gamma$ - $T$ -lijn werd gevonden:

$$\gamma = 467 - 0.043 \cdot (t + 39) - 0.000386 (t + 39)^2$$

erg/cm<sup>2</sup>; voorts voor de metalen: lood, tin, cadmium, antimoon, bismuth, zink, koper, zilver, goud en ijzer, benevens enkele hunner legeringen, zoowel tegenover waterstof als tegenover koolzuurgas. Concave  $\gamma$ - $T$ -lijnen vindt men ook bij antimoon en bismuth.

In het algemeen is ten aanzien dezer metalen op te merken, dat hierbij, evenals bij de gesmolten zouten, de waarden van  $\gamma$  hoog en die van  $\partial\gamma/\partial T$  zeer klein zijn, nóg kleiner, dan bij de zouten<sup>3)</sup>. Ook de constante van Eötvs is zeer laag, bij de meeste onderzoekers wordt daaruit dan weer de gevolgtrekking gemaakt, dat die gesmolten metalen „sterk geassocieerde” vloeistoffen zouden zijn.

Duidelijk is ook veelal weer een verband aantoonbaar tusschen de grootte van  $\gamma$  dier metalen bij eene zelfde temperatuur  $T$  en hun atoomgewicht, en wel in dier voege, dat in vergelijkbare gevallen  $\gamma$  des te kleiner is, naarmate het atoomgewicht hooger is. Zoo bijv. bij  $450^\circ$  C:

Bi	at. gew.: 208.0	$\gamma = 367$ ergs/cm <sup>2</sup>	$\frac{\partial\gamma}{\partial T} = -0.27$
Pb	207.1	438	-0.22
Sn	119.0	514	-0.10
Cd	112.4	622	-0.20
Zn	65.4	755	-0.24

Bij koper, zilver en goud echter ontbreekt die regelmaat; b.v. bij  $1150^\circ$  C:

Cu	A = 63.6	$\gamma = 1115$ ergs/cm <sup>2</sup>	$\frac{\partial\gamma}{\partial T} = +0.74$ (?)
Ag	107.9	908	-0.13
Au	197.2	1126	-0.10

In de grootte van  $\partial\gamma/\partial T$  is geen eenvoudig verband met het atoomgewicht  $A$  te constateeren; op-

<sup>3)</sup> Bij kwik:  $-0.10$  tot  $-0.30$ ; bij natrium zelfs:  $-0.05$ .

<sup>4)</sup> Ook bij Cu-Sn-, Cu-Sb- en Cu-Ag-legeringen werden, binnen bepaalde concentratiegrenzen, positieve temperatuurcoëfficiënten van  $\gamma$  waargenomen.

merkelijk is, dat bij Cd een maximum van  $\gamma$  bij ca.  $400^\circ$  C schijnt te worden gevonden, terwijl bij Cu de temperatuur-coëfficiënt tot  $1215^\circ$  positief werd gevonden; zoodat  $\gamma$  bij nóg hogere temperatuur stellig ergens eveneens een maximum moet bereiken, om daarna weer af te nemen, zoodat  $\partial\gamma/\partial T$  dan normaal negatief zal worden, evenals bij Cd. Eene afhankelijkheid van  $\gamma$  van den aard van het gas werd niet gevonden.

Bij legeringen ligt  $\gamma$  in het algemeen tusschen de waarden daarvan bij de zuivere componenten: tin en lood verhoogt bijv. de waarde van  $\gamma$  bij bismuth; koper verhoogt de waarde van  $\gamma$  zoowel bij tin als bij antimonium, enz. Die veranderingen van  $\gamma$  geschieden echter wel nimmer lineair met de samenstelling der legeringen, — soms zelfs volgens eene van eene lineaire functie opvallend sterk afwijkende manier.

De enkele, volgens andere methoden (capillaire depressie, druppelgewicht in vacuo, druppel-afplating, enz.) bepaalde oppervlakte-spanningen van gesmolten metalen, hebben resultaten opgeleverd, die meerendeels in goede, of redelijk-goede, overeenstemming zijn met die, welke volgens den bovenbeschreven weg verkregen werden.

Discussie. De heer M. D. Rozenbroek vraagt: Heeft er werkelijk uiteenspatten plaats van de gasbel, dus vorming van eenige belletjes, of een loslaten van de bel?

Prof. Jaeger antwoordt, dat meestal het plotseling loslaten van de gasbel van de capillair wordt waargenomen. Als echter  $r$  zeer klein en de vloeistof, bij hooge waarde van  $H$ , ook viskeus is, wordt een werkelijk uiteenspatten van het blaasje in talrijke zeer kleine belletjes somtijds waargenomen.

Dr. Merckel merkt op, dat de volgorde der  $\gamma$ -waarden bij gesmolten alkalizouten dezelfde is als die van de mol.-gewichten. Het blijkt echter, dat er een evenredigheid bestaat tusschen  $\gamma$  en de reciproke ionenstralen, n.l.

$$\gamma = a \cdot 1/R + b.$$

Hoe moet dit verklaard worden, daar  $\gamma$  de energie per cm<sup>2</sup> is en per cm<sup>2</sup> niet evenveel ionen aanwezig zijn?

Prof. Jaeger antwoordt: Inderdaad bestaan de betrokken regelmatigheden alleen voor de  $\gamma$ - $T$ -lijnen, niet voor de  $\mu$ - $T$ -lijnen (zie Z. anorg. Chem. 101, 199, 202, 203 (1917)). Later werd hetzelfde feit geconstateerd (Z. anorg. Chem. 113, 56 (1920)); fig. 109 en 110 op pag. 321 en 322 van mijn „Methods, Researches and Problems of Prec. Measurements at High Temperatures, Cornell Lectures, Mc. Graw Hill Book Comp., New-York (1930), etc.) voor de afhankelijkheid van den specifiekelektrischen weerstand van de temperatuur, in tegenstelling tot den moleculairen elektrischen weerstand. Blijkbaar heeft bij gesmolten zouten een vermenigvuldiging met:

$$M/d \text{ of met } (M/d)^{2/3}$$

geen zin. Waarom niet, is duister; waarschijnlijk heeft het invoeren der uit de dampdichtheid afgeleide waarde van  $M$  voor het „molekuulgewicht” geen zin bij deze, wellicht verregaand gedissocieerde verbindingen, evenmin als bij het, uit ionen opgebouwde, vaste zout.

Prof. Dr. J. E. Verschaffelt merkt vervolgens op: In verband met de opmerking van Prof. Jaeger, dat er metalen zijn, waarvoor de temperatuurcoëfficiënt der oppervlaktespanning positief is, wil ik er op wijzen, dat dit ook voor enkele gevallen met interfaciale spanningen het geval is, die dan door een maximum heengaan. Dit heeft tengevolge, dat er gevallen zijn, waarin de oppervlakte-energie negatief is, wat niet beteekent, dat de oppervlaktespanning negatief is, zooals wel eens wordt gezegd. De oppervlaktespanning is immers de vrije oppervlakte-energie en die is steeds positief, evenals de oppervlaktespanning zelve.

Prof. Jaeger gaat hiermede accoord:

$$U = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}$$

en als  $\partial \gamma / \partial T$  positief is, blijft  $U$  positief, zoolang  $T \partial \gamma / \partial T < \gamma$ ; echter kan, bij positieve  $\gamma$ ,  $U$  dus ook wel degelijk negatief worden in het geval dat  $T$  zeer hoog is. Het geval is analoog aan dat der exotherme en endotherme reacties, bij welke de vrije energie  $A$  positief blijft, ook al is  $Q$  positief of negatief.

De heer J. v. d. Hoeven vraagt nog: Zijn metingen verricht aan mengsels van zouten?

Prof. Jaeger antwoordt: Zoover mij bekend is, zijn geen metingen van  $\gamma$  aan mengsels van gesmolten zouten verricht, en zeker niet volgens de geschetste methode. Waarschijnlijk zullen de waarden van  $\gamma$  bij zulke zoutmengsels blijken te liggen tusschen die voor de zuivere componenten, doch niet lineair met de samenstelling veranderen; zoiets is o.a. bij mengsels van gesmolten metalen waargenomen. Een nader onderzoek is zeker gewenscht.

Na een korte pauze, waarin gelegenheid bestond in het laboratorium een kop thee te gebruiken, werden de lezingen voortgezet met een voordracht van Dr. Ir. F. J. Nellensteyn over: *De kritische oppervlaktespanning van asfaltbitumen en teeropselingen*.

Van-het begin af, toen men zich bezig hield met asfalt en aanverwante stoffen, hebben de oplosbaarheidsverschijnselen, o.a. het gedeeltelijk oplosbaar zijn in benzine en aether, de aandacht getrokken. Zoolang dit gebied hoofdzakelijk door organisch-chemisch georiënteerde onderzoekers<sup>1)</sup> werd onderzocht, werden deze oplosbaarheidsverschillen eenvoudig als een empirisch gegeven beschouwd. Bij het colloïd-chemisch onderzoek<sup>1)</sup> bleek, dat het verschijnsel niet als een eenvoudige onoplosbaarheidskwestie moest worden opgevat. Wanneer men n.l. asfalt-bitumina ultramicroscopisch onderzoekt, dan blijkt, dat deze oplossingen reeds een tweefasig systeem zijn. De toevoeging van benzine en aether heeft tot gevolg, dat de disperse fase zich vereenigt; men heeft dus hier niet te doen met een gewone oplosbaarheid, maar met een uitvlokkingsverschijnsel. Deze uitvlokkingsverschijnselen zijn uitvoerig bestudeerd bij een ander colloïdaal systeem, dat met het asfaltbitumen vele punten van overeenkomst vertoont, n.l. de emulsie. Weliswaar gaat het hier om veel grovere deeltjes, maar overigens zijn er vele punten van overeenkomst. Bij de emulsies heeft

<sup>1)</sup> F. J. Nellensteyn & R. Loman, *Asphaltbitumen en Teer*, A'dam 1932.

men ook een ten opzichte van het medium lyophobe kern, welke door beschermende lichamen omgeven is.

Bij de bestudeering van de uitvlokkingsverschijnselen van emulsies door H. Limburg<sup>2)</sup> heeft deze onderzoeker gevonden, dat de stabiliteit van deze emulsies door verschillende factoren bepaald werd, waarvan de deeltjes-lading en de geleidbaarheid voor de asfaltbitumenoplossing van minder belang zijn, evenals de huidjes om de deeltjes. Het was dus waarschijnlijk te achten, dat de grensvlakspanning micel-medium de stabiliteit van het stelsel zou bepalen. Deze grensvlakspanning is niet bekend, doch de toepassing van den regel van Antonow<sup>3)</sup> geeft toch aanwijzing in welke richting men de uitvlokkende of de peptiseerende werking van verschillende reagentia zou hebben te zoeken.

Noemt men  $\gamma_{f_1g}$  en  $\gamma_{f_2g}$  de oppervlaktespanning der beide fasen, dan is de grensvlakspanning

$$\gamma_{f_1f_2} = \gamma_{f_1g} - \gamma_{f_2g}$$

Door  $\gamma_{f_2g}$  te verlagen, verhoogt men de grensvlakspanning, dus vermindert men de stabiliteit; dit heeft plaats bij het uitlokken van asfaltbitumenoplossingen. Het uitvlokkingsreagens heeft steeds een lagere oppervlaktespanning, dus heeft het asfaltbitumenmicel waarschijnlijk een hoge oppervlaktespanning. Rangschikt men verschillende vloeistoffen, die mengbaar zijn met de beschermende lichamen, en het medium van asfaltbitumen naar de grootte van hun oppervlaktespanning dan komt deze betrekking tusschen oppervlaktespanning en uitvlokkende (precipiteerende), resp. peptiseerende (oplossende) eigenschappen duidelijk aan den dag.

Deze uitvlokking treedt alleen zuiver aan den dag bij vloeistoffen, die volledig mengbaar zijn met het medium en de beschermende lichamen van het asfaltbitumen. Bij niet-volledige mengbaarheid treden naast deze uitvlokkingsverschijnselen ook gewone ontmengingsverschijnselen op. Dat dus de oplosbaarheid in hoofdzaak door deze twee factoren bepaald wordt, kan men bij sommige mengsels zeer duidelijk aantoonen; men heeft n.l. vloeistoffen met een hoge oppervlaktespanning, maar niet mengbaar met het medium en de beschermende lichamen, en aan den anderen kant vloeistoffen, die volledig mengbaar zijn met medium en beschermende lichamen, maar met een lagere oppervlaktespanning. Ik kan U hiervan enkele gevallen demonstreeren.

Thans is de vraag, waardoor de kritische oppervlaktespanning van asfaltbitumenoplossingen en verwante systemen bepaald wordt. Er moet verband bestaan tusschen de kritische oppervlaktespanning van asfaltbitumen-oplossing en die van het asfaltbitumen zelf. Hiervoor is van belang de oppervlaktespanning-temperatuur-lijn van asfaltbitumen en verwante systemen<sup>4)</sup>.

Door R. Loman en N. P. Zwikker<sup>5)</sup> is naderhand ook voor verschillende vaste stoffen (o.a. vast asfaltbitumen) de oppervlaktespanning bepaald; hierbij is gebleken, dat de knik in deze lijnen, in overeenstemming met onderzoekingen van R. N. J.

<sup>2)</sup> H. Limburg, *Onderzoekingen over emulsies*, Diss. Delft 1924.

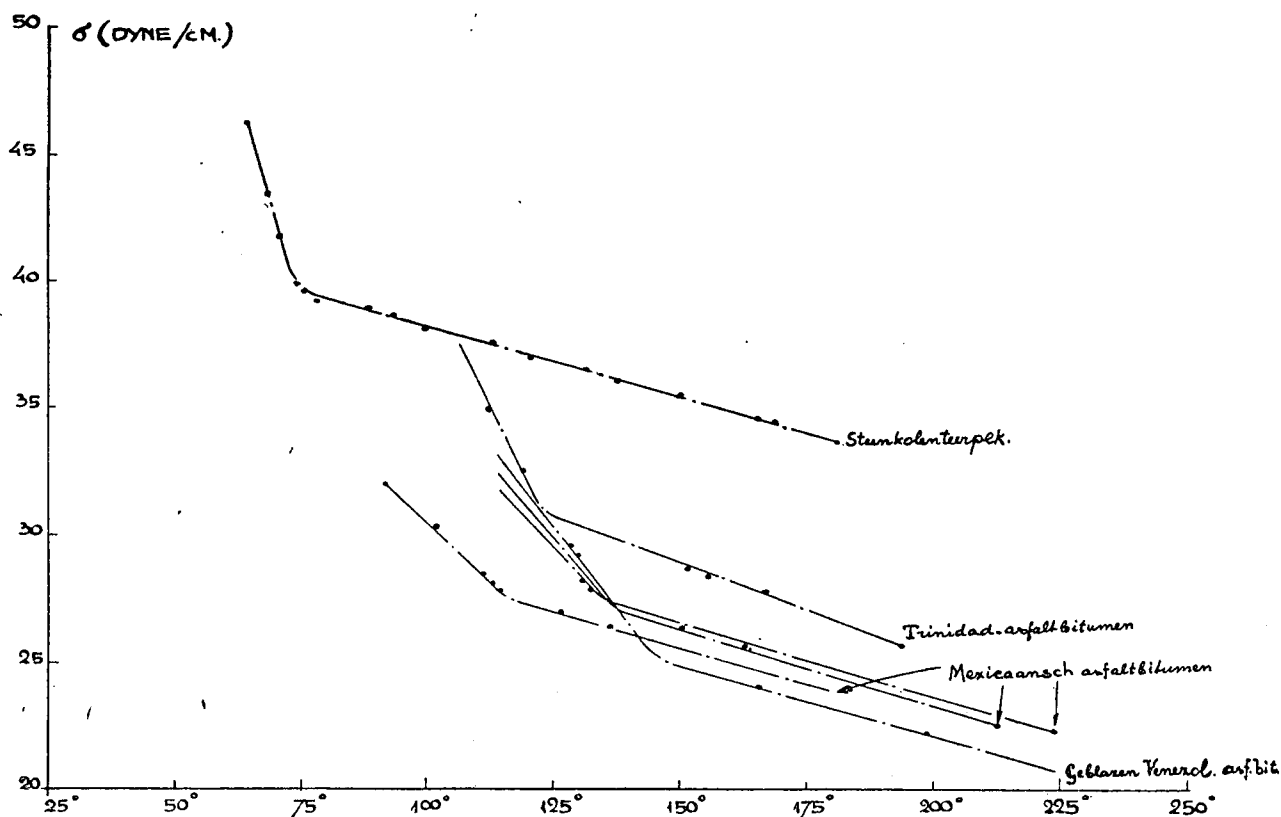
<sup>3)</sup> Antonow, *J. chim. phys.* 5, 372 (1907).

<sup>4)</sup> F. J. Nellensteyn en N. M. Roodenburg, *Kolloid-Beihefte* 31, 434 (1930).

<sup>5)</sup> R. Loman en N. P. Zwikker, *Physica* 1, 1181 (1936).

	oppervlakte- spanning dyne/cm	bij temp. °C.	asfaltbitumen	teer	
Aethylaether	17.1	20	} uitvlokkend.	} uitvlokkend.	} oplossend voor asfaltbitumen, maar uitvlok- kend voor teer.
Benzine (fractie 40—60° C.)	17.4	20			
n-Hexaan	17.4	20			
Aethylacetaat *)	22.9	20			
Aceton *)	23.1	20			
Butanon *)	23.6	20			
Tetrachloorkoolstof	25.7	20	} grensgebied.	}	
Cyclohexaan	26.0	20			
Chloroform	26.9	20	} oplossend.	}	
Benzeen	28.8	20			
Tolueen	28.4	26			
Xyleen	29.1	25.7			
Zwavelkoolstof	31.0	20			
Pyridine	35.5	20			
o-Nitrotolueen	40.9	25	} oplossend.	}	
Furfural	40.7	29.9			
Nitrobenzeen	42.5	26.5			
Aniline *)	42.5	26.8			
Chinoline	44.7	24.8			
o-Nitroanisool *)	48.4	25.4			

\*) Niet volledig mengbaar met het medium of de beschermende lichamen van asfaltbitumen.



Oppervlaktenspanning-temperatuur-lijn van asfaltbitumen en teer.

Saal<sup>6)</sup>, niet een voortzetting geeft van de oppervlaktenspanning zelf, doch aan secundaire oorzaken geweten moet worden.

De oppervlaktenspanning ligt bij lagere temperatuur vrijwel in het verlengde van de hoogere waarden.

De oppervlaktenspanning van verschillende asfaltbitumensoorten vertoonen in het algemeen weinig verschil; van steenkolenteer ligt de oppervlaktenspanning echter veel hoger.

In overeenstemming met de hogere oppervlaktenspanning van teer ligt de kritische oppervlakte spanning ervan aanmerkelijk hoger dan die van asfaltbitumen. Stoffen, die voor asfaltbitumen een oplosmiddel zijn, kunnen teer uitvlokken; dit is o.a. het geval bij benzeen, wat wel zeer duidelijk demonstreert, dat dit uitvlokken, resp. peptiseeren, niets met een alifatisch of aromatisch karakter te maken heeft, zooals nog steeds door onderzoekers wordt verondersteld, daar juist de specifiek aromatische teer door benzeen wordt uitgevlokt, terwijl het asfaltbitumen oplost. De geringe verschillen in de oppervlakte-

<sup>6)</sup> R. N. J. Saal, Chem. Weekblad 32, 486 (1935).

spanningen van asfaltbitumina leiden tot den volgende oppervlaktespanningsregel voor deze stoffen:

Bij menging van asfaltbitumina met vloeistoffen, die volkomen mengbaar zijn met het medium en de beschermende lichamen dier bitumina, heeft er uitvlokking plaats, indien die vloeistoffen bij 25° een lagere oppervlaktespanning hebben dan 24—26 dyne/cm; bedraagt de oppervlaktespanning meer dan 26 dyne/cm, dan heeft er volkomen oplossing plaats, terwijl er bij 24—26 dyne/cm een grensgebied bestaat, waarbij de oplossing of uitvlokking afhangt van de meerdere of mindere stabiliteit van het asfaltbitumen-micel.

De verschillende toepassingen van dezen regel zijn in de eerste plaats het mengen van asfaltbitumen en teer; ten tweede de beoordeeling van het „vrije koolstof“-gehalte in teer en asfaltbitumen; ten 3de de bepaling van het micronengetal van teer.

1. *Het mengen van teer en asfaltbitumen.* Door de lagere oppervlaktespanning van asfaltbitumen vlokt dit de teermicellen uit, wanneer het in te groote hoeveelheid wordt toegevoegd. In verschillende landen wordt daarom ten hoogste 20 % bitumen toegevoegd in asfaltbitumen-teermengsels; in Nederland past men wel teer en asfaltbitumen afzonderlijk in den wegebouw toe, doch bij voorkeur geen mengsels.

2. *De beoordeeling van het „vrije koolstof“-gehalte in teer en asfaltbitumen.* Onder „vrije koolstof“ verstaat men het neerslag, verkregen door toevoeging van een overmaat zwavelkoolstof aan asfaltbitumen of teer.

Zwavelkoolstof is, in verband met het verschil in critische oppervlaktespanning tusschen asfaltbitumen en teer, voor het laatste een uitvlokkingmiddel, terwijl het asfaltbitumen oplost. Wat in een asfaltbitumen niet in zwavelkoolstof oplost, is een bestanddeel, dat weinig of geen waarde heeft; het kan als een verontreiniging worden beschouwd. Het neerslag, dat door zwavelkoolstof bij menging met teer ontstaat, is echter wel een nuttig bestanddeel van de teer, n.l. het micel. Vandaar, dat in Nederland en in de meeste andere landen voor het „vrije koolstof“-gehalte van asfaltbitumen alleen een maximum-, van teer daarentegen ook een minimumeisch gesteld wordt.

3. *Het micronengetal van teer.* Bij teer bestaat een vrij groot deel van de kernen uit vrij grove deeltjes, die microscopisch zichtbaar zijn. Dit heeft geleid tot een beoordeelingswijze van de kwaliteit door telling van het aantal micronen. Dit is practisch mogelijk geworden, doordat men, op grond van de rol der oppervlaktespanning bij de peptiseerings- en uitvlokkingverschijnselen, een geschikt verdunningsmiddel voor de teer kon vinden.

*Discussie.* Prof. Dr. F. M. Jaeger vraagt of de plotselinge knik in de  $\gamma$ -T-lijnen van bitumina wel aan de viscositeitsverandering is toe te schrijven? Men zou toch verwachten, dat die verandering continu zal gaan.

Dr. R. N. J. Saal merkt op, dat bij deze stoffen inderdaad een vrij sterke verandering der viscositeit bij lage temperaturen optreedt en de verschijnselen analoog zijn met die, welke bij glycerine bij lage temperaturen worden waargenomen. De asfalt-

bitumina vertoonen bij de temperatuur van den knik een weliswaar groote, doch niet plotseling veranderende temperatuurscoëfficiënt der viscositeit. De viscositeit bij de temperatuur van den knik bedraagt ca. 15 poises, dezelfde viscositeit, waarbij ook de waarnemingen van Prof. Jaeger aan hooger visceuse vloeistoffen (b.v. glycerine) gaan afwijken. Voegen we hieraan toe, dat met behulp van andere methoden, bij temperaturen beneden den knik, waarden voor de oppervlaktespanning worden gevonden, die zich geheel bij de rechte lijn door de waarnemingen boven die temperatuur aansluiten, dan kan wel worden geconcludeerd, dat deze knik toegeschreven moet worden aan het toepassen der apparatuur buiten het daarvoor in aanmerking komende gebied.

Dr. Saal wil verder weten of de door Dr. Nellensteyn gevonden oppervlaktespanningsregel niet analoog is aan den door Hildebrand opgestelden regel. Daar wordt als maatgevend aangegeven de inwendige druk, waarvoor benaderend het quotiënt van de oppervlaktespanning en den derden machtswortel uit het moleculairvolume kan worden genomen. De door Dr. Nellensteyn toegepaste oplosmiddelen hebben n.l. een moleculairvolume van gelijke grootteorde. Neemt men n.l. eens oplosmiddelen met hogere moleculairvolumina, b.v. verzadigde koolwaterstoffen met mol.gew. van ca. 500, dan worden de asfaltbitumina hierdoor neergeslagen, niettegenstaande een oppervlaktespanning van ca. 30 en goede mengbaarheid. Deelt men de oppervlaktespanning evenwel door den derden machtswortel uit het mol. volume, dan rangschikt dit oplosmiddel zich veel beter in de reeks. Het spreekt vanzelf, dat een directe toepassing van Hildebrand's regel op het colloïdale materiaal van de asfaltbitumina theoretisch niet zonder meer mag geschieden; vandaar dat enkel op de analogie der experimenteele resultaten wordt gewezen.

Dr. Nellensteyn antwoordt Dr. Saal, dat de door hem genoemde uitzondering op den oppervlaktespanningsregel niet met zekerheid als zoodanig kan beschouwd worden, daar de al of niet mengbaarheid met de beschermende lichamen niet bekend is. Tegen de door Dr. Saal geuite zienswijze blijft het onoverkomelijk bezwaar bestaan, dat de gedemonstreerde oplosbaarheid in mengsels van vloeistoffen, waarin asfaltten elk voor zich onoplosbaar zijn, duidelijk aantoonde, dat men met twee factoren te maken heeft, n.l. naast de mengbaarheid met de uitvlokkingverschijnselen.

Prof. Dr. A. E. v. Arkel wil weten of bitumina zijn op te vatten als polaire verbindingen? Bevatten zij veel dipoolgroepen of hebben zij een sterk aromatisch karakter? Is dit laatste het geval, dan zou de regel van Hildebrand niet meer mogen worden toegepast.

Dr. Nellensteyn zegt, dat asfaltbitumen in het algemeen weinig zuurstof bevatten, terwijl ook het gehalte aan onverzadigde verbindingen gering is, evenals dat aan aromatische kernen. De vraag, of de polaire verbindingen of de regel van Hildebrand hier als oorzaak van de oplosbaarheidsverschijnselen moet worden beschouwd, kan niet in dezen zin beantwoord worden. Uit de demonstratie van de oplosbaarheid in mengsels blijkt, dat hier zeker twee factoren in het spel zijn; hierop wees hij reeds in het antwoord aan Dr. Saal.



De heer D. Thoenes vraagt of het mogelijk is asfaltenebepaling te vereenvoudigen, door het schudden met twee niet mengbare oplosmiddelen van verschillende oppervlaktespanning?

Dr. Nellensteyn meent, dat dit waarschijnlijk niet het geval is.

Als laatste spreker van den eersten dag hield Ing. D. J. W. Kreulen, mede namens Ir. N. M. Roodenburg een lezing over *temperatuur-oppervlaktespanningslijnen van steenkoolbitumina in verband met den inkolingsgraad en de wijze van ontstaan der kool*.

Zooals bekend mag worden verondersteld, bestaat de organische stof eener humussteenool uit de twee verschillende stofgroepen humusstoffen en bitumina. Nu was bij voorgaand onderzoek een inzicht verkregen in de geaardheid van de extracten, die bij de extractie van steenkool onder druk worden verkregen. Dit maakte het niet alleen mogelijk de hoeveelheid bitumen, aanwezig in verschillende steenkooltypen, te bepalen, maar ook het bitumen welbewust uit een kool te isoleren. Het leek daarna gewenscht eenige constanten van dit bitumen te bepalen. Dit om na te gaan of er mogelijk verband is te constateeren, hetzij tusschen wijze, dan wel tusschen graad van inkoling en deze constanten.

Als wijze van inkoling komt in hoofdzaak of druk, of temperatuur in aanmerking. Daarom werden twee koolseries naast elkaar onderzocht. Serie A vormde een inkolingsreeks van de tertiaire Tandjoeng-Enim steenkool, die tengevolge van contactmetamorphose (temperatuur) is ingekoold. Serie B bestond uit typische vertegenwoordigers van de carbonische steenkool, aanwezig in den steenkoolgordel, die zich vanaf Engeland tot in Opper-Silezië uitstrekt en waarbij in hoofdzaak druk de bepalende factor voor de bereikte inkoling was.

De grootheden, die de onderzochte kolen kenmerken, zijn in de tabel samengevat. De inkolingsgraad wordt aangegeven door den humuszuurfactor, die groot is bij geringe en klein bij sterke inkoling.

Tabel I.

Serie A.	Water	Asch droge kool	Vluchtig reinkool	Humuszuurfactor
Tandjoeng-Enim C 8	10.3	2.1	44.7	199
Tertiaire kool door contactmetamorphose C 9	5.4	1.6	44.7	97
(andesietdoorbraak) C 5	2.5	1.5	41.7	46
ingekoold C 15	1.7	1.6	30.1	11
A 4	1.1	2.0	25.8	3
Serie B.				
Carbonische steenkool } Waverley	9.5	2.6	45.6	112
Gr. Bismarck	1.7	4.0	35.1	50
Shamrock	0.5	5.5	23.0	9

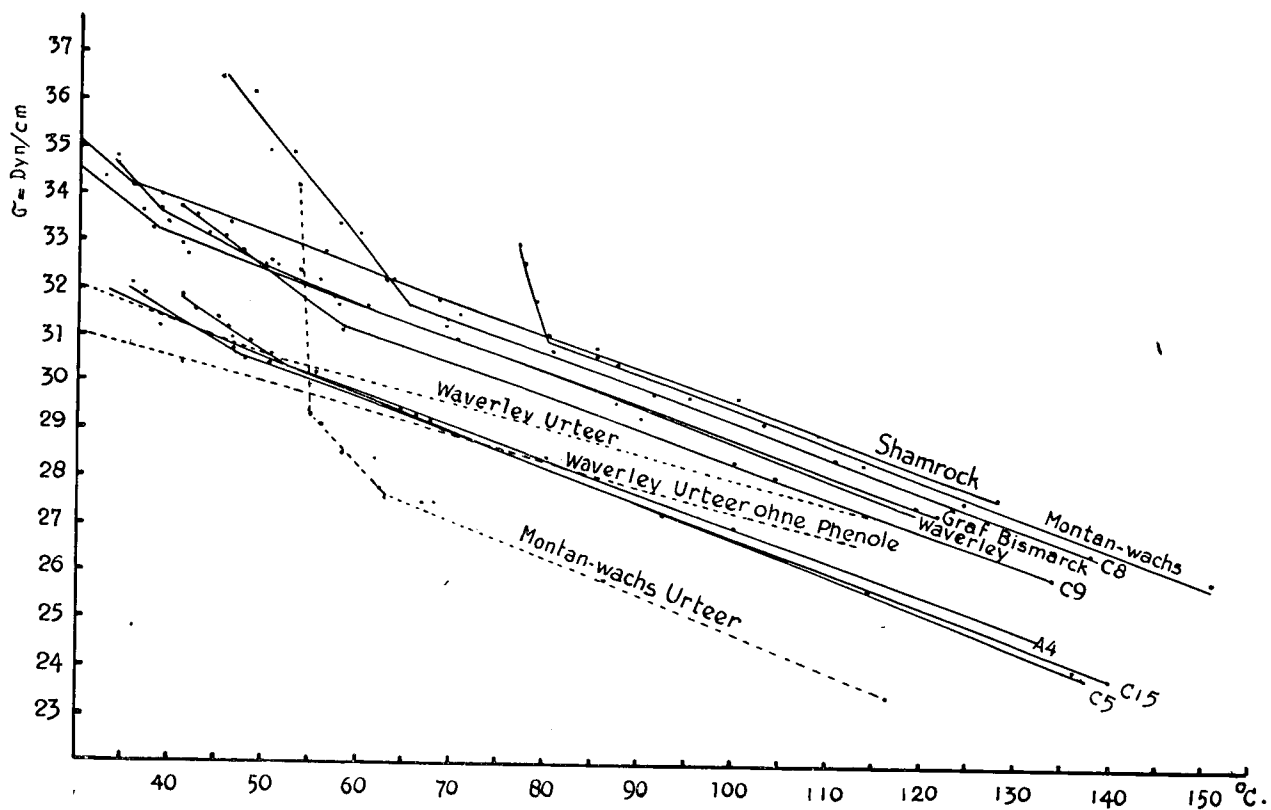
Ter verkrijging van het bitumen werd de kool in fijngepoederden toestand met xyleen onder druk geëxtraheerd. Na afdampen van het xyleen werd de disperse fase, die uit beschermde humusstoffen bestaat, uitgevlokt met petroleumaether en daarna afgefiltreerd.

Het, na afdestilleeren van de petroleumaether, overblijvende bitumen werd onderzocht. De constante, die ons interesseerde, was de oppervlaktespanning in afhankelijkheid van de temperatuur.

Deze werd bepaald met het apparaat van Jaeger-Nellensteyn<sup>1)</sup> werkende volgens de „Blasendruck“-methode.

Het verkregen cijfermateriaal is in de figuur weergegeven.

<sup>1)</sup> F. J. Nellensteyn en N. M. Roodenburg, *Kolloid-Beihefte* 31, 434 (1930).



Temperatuur-oppervlaktespanningslijnen van steenkoolbitumina.

De verkregen lijnen zijn in twee groepen in te deelen. De kolen (A4—C15—C5) die door invloed van hooge temperatuur zijn ingekoold, liggen in de benedenste groep. Kool 9, welks bitumen de onderste lijn van de bovenste groep vormt, vertegenwoordigt feitelijk den overgang tusschen beide groepen. De temperatuurbeïnvloeding is hier gering geweest.

De carbonische kolen Waverley, Shamrock en Gr. Bismarck liggen in de bovenste groep. Tevens ligt hierin kool C8, die een monster vertegenwoordigt, dat ver van het centrum, waar de andesietdoorbraak hare werking uitoefende, is genomen. C8 is dus niet of slechts aan een zeer geringe temperatuurbeïnvloeding blootgesteld geweest, vandaar ook haar geringe inkolingsgraad (humuszuurfactor 199). Zij is nog nauw verwant aan bruinkool.

Indien de ligging van de temperatuur-oppevlaktespanningslijn van het bitumen eener kool in de eerste plaats bepaald wordt door de temperatuur, waaraan de kool is blootgesteld geweest, mag men verwachten, dat de rangschikking der oppervlaktespanningslijnen, bij kolen die onder invloed van temperatuur zijn ingekoold, parallel loopt met den humuszuurfactor, die, als maat voor het bereikte inkolingsstadium, tevens een maat voor de sterkte van de temperatuurbeïnvloeding zal zijn. Dit is bij lage temperatuur inderdaad het geval, zooals uit volgende tabel blijkt.

Tabel II.

Kool	Humuszuurfactor	Oppervlaktespanning bij 45° C
C 8	199	36.5 dyn./cm
C 5	46	31.4
C 9	97	33.0
C 15	11	30.9
A 4	3	31.1

De waarde, verkregen voor kool A4, wijkt af; of dit inderdaad een afwijking is of een onvolmaaktheid van de meetmethode, is moeilijk aan te geven, daar de waarden bij verdere inkoling wel zeer dicht opeen komen te liggen en het steenkoolbitumen geen stof vertegenwoordigt, waarmee gemakkelijk scherpe waarnemingen worden gedaan.

Bij hoogere temperatuur blijft de afhankelijkheid slechts in groote trekken bestaan, nl. bij vergelijking van C8—C9 en (C5—C15—A4). De verschillen tusschen C5—C15 en A4 zijn overigens zoo gering, dat de lijnen ongeveer samenvallen.

Reeds vroeger werd gepubliceerd, dat het niet waarschijnlijk is, dat humusstoffen en bitumen, door de verschillende factoren, die het bereiken van een bepaald inkolingsstadium kunnen veroorzaken, steeds onderling afgestemde eigenschappen zullen bezitten. Dat deze opvatting juist was, volgt uit de vergelijking van de kolen C5 en Gr. Bismarck. Beide hebben, wat de humusstoffen aangaat, ongeveer hetzelfde inkolingsstadium bereikt (humuszuurfactor 46 resp. 50); toch ligt het bitumen van kool C5 in de bovenste, dat van de kool Gr. Bismarck in de onderste groep.

In verband met de geconstateerde rangschikking van de oppervlaktespanningslijnen in twee groepen, afhankelijk van het feit of tijdens de inkoling de temperatuur al dan niet de overheerschende rol heeft gespeeld, leek het gewenscht een bitumen vóór — en na temperatuurbehandeling te onderzoeken. Hiervoor werd montaanwas gekozen. Dit werd zowel in

den oorspronkelijken toestand, als ook nadat het in het apparaat van Fischer en Schrader bij lage temperatuur was gedestilleerd, onderzocht. Deze proef bevestigde de lagere ligging van het bitumen, dat aan temperatuurbeïnvloeding is blootgesteld geweest. In directen samenhang hiermee werd de kool Waverley aan een destillatie bij lage temperatuur onderworpen en 'de oorteer' zowel in oorspronkelijken toestand, als na verwijdering der phenolen, onderzocht. Ook hier lag de oorteerlijn lager dan die van het oorspronkelijke bitumen. Tenslotte werd nog een fossiele hars, zooals deze in groote afzonderlijke stukken in de Loa-Boas steenkool voorkomt, in het onderzoek betrokken. De oppervlaktespanning hiervan was bij lage temperatuur niet te bepalen, omdat de hars dan te dikvloeibaar was. De twee verkregen metingen waren 24.2 dyne bij 318° C en 25.9 dyne bij 288° C. Hoewel men uit deze twee waarnemingen niet veel over een mogelijken samenhang hars-bitumen kan zeggen, maken zij het toch niet zeer waarschijnlijk, dat het steenkoolbitumen van harsen afkomstig is.

## PERSONALIA, ENZ.

Te Oslo is in den ouderdom van bijna 80 jaren overleden Prof. Dr. Heinrich Goldschmidt, die gedurende drie jaren in van 't Hoff's Laboratorium te Amsterdam heeft gewerkt. Hij gaf daar ook, als privaattoecent, een college over organische kleurstoffen. Over zijn verblijf te Amsterdam (1893—1896) schreef hij in het Chem. Weekblad 25, 357 (1928), ter gelegenheid van het 25-jarig bestaan der Nederl. Chem. Vereeniging\*).

\* \* \*

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het examen voor scheikundig ingenieur de dames N. E. M. Hagethorn, A. W. C. Overbeek en T. G. Wierda en de heeren L. A. van Altena, J. A. de Bruin, Jhr. A. Meyer, H. Muller (met lof), F. W. R. Wijbrans en P. J. Poldermans.

\* \* \*

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is geslaagd voor het candidaatsexamen voor scheikundig ingenieur de heer G. Menalda van Schouwenburg.

\* \* \*

Dr. W. B. van Horssen is onlangs benoemd tot ingenieur bij den Octrooiraad.

\* \* \*

Tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de 1e H. B. S. met 5-j. c. te Haarlem is benoemd Dr. F. A. F. Vermast aldaar.

\* \* \*

De benoeming op 26 Juli 1937 van den heer J. J. Hansma, ap., tot directeur van den Keuringsdienst van Waren in het keuringsdistrict Enschede, is thans door de Kroon goedgekeurd en alzoo van kracht geworden.

\* \* \*

Op haar verzoek is ingetrokken de toelating van mejuffrouw Dr. A. Prins als privaattoecente in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Universiteit te Leiden, om onderwijs te geven in de analytische scheikunde.

\* \* \*

Vandaag vindt te Rotterdam een gecombineerde vergadering plaats van het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke Wijsbegeerte en het Kon. Instituut van Ingenieurs in Restaurant „Tivoli”, Coolsingel 53 (aanvang 11 uur). Prof. Dr. Z. W. Sneller (Rotterdam) spreekt over „Anderhalve eeuw stoomwezen in Nederland” en Ir. F. Muller (Rotterdam) houdt een lezing met lichtbeelden over „De eerste stoommachines van ons land”. Ook wordt een model van de stoommachine volgens Watt in werking getoond. Tevens is er gelegenheid een tentoonstelling te bezichtigen van oorspronkelijke afbeeldingen en teekeningen van oude stoommachines, evenals het genoemde model, eigendom van het Genootschap.

\* \* \*

\*) Zijn zoon („der damals ganz kleiner Junge”) dien hij daar noemt, is thans Prof. Dr. Victor Goldschmidt.

*Réunion internationale de physique, chimie et biologie.* Van 30 September tot 9 October wordt in het Palais de la Découverte van de tentoonstelling te Parijs deze bijeenkomst gehouden. Sprekers zijn:

- O. Warburg (Berlin), Chemische Konstitution von Fermenten;  
 J. H. Northrop (Princeton, U. S. A.), Chemical nature and mode of formation of pepsin, trypsin and bacteriophage;  
 V. Henri (Liège), Prédissociation;  
 L. Ruzicka (Zürich), Sur l'architecture des polyterpènes;  
 C. Neuberg (Berlin), Processus intermédiaire des fermentations;  
 R. Kuhn (Heidelberg), Chemische Beziehungen zwischen Vitaminen und Fermenten;  
 D. Keilin (Cambridge), Structure chimique et propriétés de quelques diastases intracellulaires;  
 F. London (Paris), La théorie de la valence en mécanique quantique; les courants interatomiques diamagnétiques dans les combinaisons aromatiques;  
 N. Parravano (Rome), Génèse et propriétés des oxydes;  
 A. E. van Arkel (Leiden), Préparation des métaux purs par dissociation;  
 W. A. Noyes (Rhode Island, U. S. A.), Les processus primaires dans les réactions photochimiques;  
 U. R. Evans (Cambridge), Etat des surfaces et corrosion;  
 W. L. Bragg (Manchester), Synthèses des silicates;  
 K. H. Meyer (Genève), Les connaissances actuelles sur la constitution du modèle cristallographique et la texture de la cellulose;  
 G. B. Bonino (Bologna), Les spectres Raman en chimie organique.

\* \* \*

*Internationaal Chemisch Congres.* Het 10<sup>de</sup> congres wordt van 15 tot 21 Mei 1938 te Rome gehouden. De bijeenkomsten vinden plaats in de nieuwe Universiteitsstad. Het programma is voorloopig als volgt vastgesteld: Zaterdagavond 14 Mei ontvangst van de deelnemers aan het congres. Zondag 15 Mei voormiddags openingsvergadering; in den namiddag bezichtiging van de stad en ontvangst op het Palatium. Maandagvoormiddag twee algemeene lezingen, in den namiddag nog een lezing en verder sectievergaderingen; des avonds een concert. Dinsdagmorgen een excursie naar Ostia antica en Ostia Lido, noenmaal; des namiddags twee algemeene lezingen en sectievergaderingen. Woensdagmorgen twee algemeene lezingen, in den namiddag een algemeene lezing en sectievergaderingen; daarna receptie. Op Donderdag 19 Mei vindt een excursie plaats. De Vrijdag is weer gewijd aan drie lezingen en sectievergaderingen; de plannen voor den avond staan nog niet vast. Zaterdags wordt het congres gesloten en vereenigen de deelnemers zich aan een sluitingsmaaltijd. Op Zondag 22 Mei beginnen excursies naar bedrijven op het gebied der (chemische) industrie en naar andere belangwekkende plaatsen.

Hun, die aan dit congres willen deelnemen, wordt verzocht bericht te zenden vóór 31 Januari 1938 aan: X Congresso Internazionale di Chimica, Via Panisperna 89 A, Roma, Italia. Tegelijkertijd zende men 250 lire (en 100 voor elk familielid, dat den aanmelder zal vergezellen).

Inschrijvingsformulieren en gegevens over reductie op de reiskosten, enz. ontvangt men op aanvraag aan bovenstaand adres.

#### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- Lord Rutherford, The newer alchemy. Cambridge, At the University Press, 1937, 67 pp., 3/6.  
 E. S. Hedges, Protective films on metals. Chapman & Hall Ltd., London, 1937, 397 pp., sec. ed., 21 s.  
 G. Kränzlein und R. Lepsius, Kunststoffwegweiser, herausgegeben zur Kunststoffausstellung 1937 auf der Achema VIII. Verlag Chemie, Berlin, 1937, 140 pp., RM. 1.50.  
 W. Spoon, Voorwaarden door den gebruiker aan Derrispoeder en Derrisstuifmengsel te stellen. Ber. v. d. Afd. Handelsmuseum v. d. Kon. Ver. Koloniaal Instituut. Amsterdam, 1937, 9 pp., f 0.25.  
 W. Spoon, Ecuador-kapok. Ber. v. d. Afd. Handelsmuseum v. d. Kon. Ver. Koloniaal Instituut, Amsterdam, 1937, 9 pp., f 0.40.  
 E. J. Holmes and R. D. Gibbs, A modern biology. Cambridge, At the University Press, 1937, 272 pp., 3/6.  
 Achema-Jahrbuch 1937. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, 1937, 296 pp.  
 Department of Scientific and Industrial Research: Methods for the detection of toxic gases in industry, I. Hydrogen sulphide. His Majesty's Stationery Office, 1937, 6 pp., 3/6.  
 Fuel Research Paper No. 37. The Yorkshire, Nottinghamshire and Derbyshire coalfield, Nottinghamshire and Derbyshire area.

- Analysis of commercial grades of coal, part I. London, His Majesty's Stationery Office, 1937, 141 pp., 2 s. 6 d.  
 Fuel Research Paper No. 39. The coal seams of North Staffordshire. London, His Majesty's Stationery Office, 1937, 49 pp., 1 s. 6 d.  
 A. Malaquin, La nicotine dans les tabacs et leurs fumées, dénicotisation des fumées. Douai (France), Imprimerie Lairre Frères, 1937, 78 pp.  
 E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung. Verlag J. Springer, Berlin, 1937, 701 pp., RM. 57.—. geb. RM. 60.—.  
 Abridged scientific publications from the Kodak Research Laboratories, Vol. XVII. Eastman Kodak Co., 1937, Rochester, New York, 137 pp.

#### CORRESPONDENTIE, ENZ.

D. te U. Voor de wettelijke regeling van de luchtbescherming zie de brochure van de Nederl. Vereeniging voor Luchtbescherming, den Haag (postrekening 231540: f 0.25).

N. te W. Zie ook: P. Brandenburger, Herstellung und Verarbeitung von Kunstharzpressmassen; München, Lehmann.

\* \* \*

Men vraagt literatuur over het reinigen van oude plaat- en boekwerken.

\* \* \*

*Tijdschriftenlijst.* Een onzer lezers noemt nog de volgende daarin ontbrekende tijdschriften:

- Kemisk Tidskrift.  
 Milchwirtschaftlicher Literaturbericht.  
 Bull. Pennsylvania Agric. Exper. Sta.  
 Soap.

Wie kent een bibliotheek, waarin een of meer te vinden zijn?

#### VRAAG EN AANBOD.

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

*Ter overneming gevraagd:*

- Chem. of analyt. balans.  
 Chem. Abstracts 1936.  
 Rec. trav. chim., deelen 1—55 of 1—54, liefst met registers.  
 Electr. droogstoof (klein model).  
 Balans (gevoelig tot ongev. 5 mg).  
 A. A. van der Dussen. Stofontploffingen, diss. Leiden, 1933.  
 K. Posthumus, Over explosie-gebieden van gasmengsels, diss. Leiden 1929.  
 M. J. van der Wal, Reacties tusschen brandbare gassen en stikstofoxyden, diss. Leiden, 1933.  
 Rec. trav. chim. 1936, geb. of in losse afl., ook ged.  
 Wandplaat v. h. periodiek systeem volgens von Antropoff.

*Ter overneming aangeboden:*

- Droogstoof (dubbelwandig).  
 Chem. Weekblad 1934, 1935 en 1936, niet geb.  
 J. J. Berzelius, Lehrb. der Chemie, Band I, II, IIIa en b, IVa en b, compl. (1823—1831), halfleer.  
 G. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmeth., 3 dln., 5e druk (1904—1905), halfleer.  
 E. Grimsehl, Lehrb. der Physik, deel I, 6e druk, deel II, 5e druk.  
 Melliland Textilber. 1925—1936 in afl.  
 L. Pauling and E. B. Wilson, Introduction to quantum mechanics, 1935.  
 L. F. Marek and D. A. Hahn, The catalytic oxidation of organic compounds in the vapour phase, 1932.  
 Rec. trav. chim. 1920, '21 en '22, ingen. in stijven band.  
 Meyer's Grosses Konversationslex., 6. Aufl., 1902—1908, 20 Bde + Erg. Bd.  
 R. K. Duncan, Moderne wetenschap, 2e uitg. E. H. Buchner, 1913.  
 W. Goethe, Zur Farbenlehre, Bd. 40 v. Goethe's Sämtl. Werke.  
 G. Martin, Modern chemistry and its wonders, 1917.  
 W. Bersch, Taschenb. d. chem. Technologie, 2 Bde, 1914.  
 F. H. van Leent, Analyse d. voorn. vette lichamen, 1907.  
 Ch. Baskerville, Municipal chemistry, 1911.  
 A. Horsley Hinton, Künstler. Landschafts-Photogr. 1890.  
 J. Landauer, Die Spectralanalyse, 1896.  
 H. Kayser, Lehrb. d. Spektralanalyse, 1883.

C. L. Berthollet, Essai de statique chim., 2 dln., 1803.  
Abbé Nollet, L'art des expériences, dl. I en III, 1770.  
K. Digby, Theatrum chemicum; zonder platen, 1693.

*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.*

### Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau van de Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, te den Haag<sup>1)</sup>.

#### Australië.

*Veranderingen in het invoerregiem.* Met ingang van 25 Juni j.l. is het invoerrecht van den nieuwen post 226a „Mengsels van bitumen“ („cut back bitumen“), hetwelk volgens het ministerieele besluit ingevoerd wordt, als volgt vastgesteld: Britsch pref. recht  $\frac{1}{2}$  d, tusschentarieff 1 d, algemeen tarief (ook voor Nederland)  $\frac{1}{8}$  d per gallon. Bovendien komt op alle drie rechten een extra recht van 0.01 d per gallon. Genoemde stof wordt alleen ten invoer toegelaten, wanneer zij bestemd is voor wegebouw materiaal en aan de volgende eischen voldoet: Wanneer 75 g in een door den Minister goedgekeurd apparaat 2 uur op 250—260° verhit wordt, moet minstens 20 en ten hoogste 35 % vervluchtigd zijn. De vastheid van het residu mag na afkoelen niet minder zijn dan dat van het standaard-bitumen 85/80 bij dezelfde temperatuur.

#### Engeland.

*Pyridine vrij van rechten voor de sleutelindustrie.* In de periode van 15 September tot 31 December van dit jaar is pyridine, waarvan bij de destillatie tusschen 113° en 117° C minstens 90 % overgaat, vrijgesteld van het recht voor de sleutelindustrie.

#### Ecuador.

*Verhoogingen van enkele invoerrechten.* Bij het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, den Haag, ligt voor belanghebbenden ter inzage de lijst van artikelen met de daarvoor geldende nieuwe invoerrechten.

#### Frankrijk.

*Nieuwe veranderingen in het invoerregiem.* Met ingang van 11 September is het invoerrecht van die artikelen, welke reeds per 13 Juli j.l. een verhooging van 13 % hadden ondergaan (vgl. Chem. Weekblad dd. 24 Juli j.l., pag. 519), met 1 % verhoogd. Een groot aantal artikelen is van nagenoemde 14 % vermeerdering van het invoerrecht vrijgesteld. Behalve in genoemd bericht vermelde uitzonderingen behooren hiertoe nog de navolgende producten:

uit Pos. 110 A: Zuivere maisolie, bestemd voor de zeepbereiding en andere maisoliën.  
„ „ 020bis: Ammoniumfosfaat (ander).  
„ „ 020ter: Ammoniumnitraat voor industrieel gebruik.  
„ „ 036 : Zwavelkoolstof.  
„ „ 038 : Kaliumcyanide, natriumvrij.  
„ „ 041 : Ferrocyaankalium.  
„ „ 073 : Zwavelzuur.  
„ „ 0151 : Loodoxyde.  
„ „ 0156 : Kaliumhydroxyde.  
„ „ 0157 : Kaliumcarbonaat.  
„ „ 0164 : Natriumchloride (ruw).  
„ „ 0165 : „ (ander).  
„ „ 0180 : Benzol, toluol, xylol, solventnaphta en alle producten waarvoor in het Chem. Weekblad van 11 September j.l., pag. 596, een verandering van het recht is aangekondigd.  
„ „ 0336ter: Ureum.  
„ „ 299bis: Drukinkten, incl. gravure-inkten, schrijfmachine-inkten (zwarte, andere).  
„ „ 313 : Weverspap op basis van zeep etc.

*Productiecontrole van actieve kool.* Ingevolge een in het „Journal Officiel“ van 1 September j.l. gepubliceerd decreet is de aanmaak, de handel, het in entrepôt houden en het gebruik van actieve kool, alsmede dat van andere producten, welke dienen voor de regeneratie van brandewijn, verboden aan alle

<sup>1)</sup> De met \* gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Economische Zaken.

firma's, welke zich bezighouden met de vervaardiging van of den handel in wijnen, appelwijn, apéritifs, samengestelde spiritualiën, brandewijn, gedenatureerden of niet gedenatureerden alcohol.

Het gebruik van actieve kool e.d. middelen door bovengenoemde firma's is slechts in bijzondere gevallen toegestaan. Alle firma's, welke actieve kool e.d. producten fabriceren of verhandelen, zijn sinds 3 September onder regeeringscontrole gesteld.

In het bericht stond vermeld, dat aangifte vóór 3 September j.l. verplicht was.

De verkoop van actieve kool aan firma's, welke bovengenoemde producten (wijnen, alcoholen e.d.) vervaardigen, is onder bijzondere toestemming verboden.

#### Griekenland.

*Invoer kunstmeststoffen\*.* Bij Koninklijk Decreet van 15 Augustus 1937 zijn definitief de 20 kunstmestmengsels vastgesteld, die in Griekenland zullen mogen worden gebruikt. Deze mengsels zijn de volgende:

1.	4—12—3	11.	6—8—8
2.	4—12—0	12.	12—16—16
3.	2—36—0	13.	6—8—12
4.	10,5—20—0	14.	4—10—6
5.	12—12—0	15.	8—20—12
6.	16,5—20—0	16.	11—11—11
7.	11—48—0	17.	4—8—12
8.	21—50—0	18.	9—9—18
9.	0—14—7	19.	9—9—4
10.	0—30—15	20.	14—30—15

Naar Hr. Ms. Gezant te Athene aantekent, heeft op 30 Augustus j.l. door de „Banque Agricole de Grèce“ reeds de aanbesteding plaats gevonden van de voor het seizoen tot einde Januari 1938 noodige hoeveelheden kunstmest. Als gevolg van deze handelwijze is voorloopig de invoer van dit artikel niet mogelijk.

#### Italië.

*Voorschriften voor waschzeepen.* Bij het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, den Haag, liggen voor belanghebbenden ter inzage de nieuwe voorschriften voor waschzeepen.

*Ammoniumsulfaat\*.* Sedert 1 Augustus j.l. is de invoer van ammoniumsulfaat (post 715b 4) tot een hoeveelheid van 50.000 ton vrij van invoerrechten.

#### Japan.

*Verlaging van invoerrechten\*.* Ingevolge een wet No. 56 van 10 Augustus 1937 zijn de in 1932 ingestelde 35 procenten op de Japansche specifieke rechten voor een reeks artikelen afgeschaft. Het betreft o.m. de navolgende producten:

Tarief no. 112: Minerale oliën: sub 2, overige.

164: Ongeraffineerde caustische soda en caustische potasch.

290: Kunstzijden garens, behalve die gemaakt uit acetylcellulose.

#### Mandsjoekwo.

*Wet op verdoovende middelen.* Bij het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, den Haag, liggen voor belanghebbenden ter inzage de bepalingen betreffende de vervaardiging, den invoer en den verkoop van verdoovende middelen in Mandsoekwo.

#### Peru.

*Extra rechten\*.* Bij decreet van 25 Augustus j.l. zijn in Peru de volgende extra-rechten ingesteld:

- 1e. een recht van 1 % van de waarde op alle goederen, van vreemden of Peruaanschen oorsprong, welke ingevoerd worden via de haven van Mollendo, met uitzondering van de goederen in transitio voor Bolivia;
- 2e. een recht van 1 % van de waarde op alle goederen, ingevoerd per postpakket via het hoofdpostkantoor van Arequipa, waaronder het Zuiden van Peru ressorteert;
- 3e. een recht van  $\frac{1}{2}$  % van de waarde op alle goederen, welke uitgevoerd worden uit de haven van Mollendo met bestemming naar een buitenlandsche of andere Peruaansche haven, met uitzondering van de goederen, welke uit Bolivia in transitio komen.

Bagage van reizigers, die aan land gaan of zich aan boord begeven in de haven van Mollendo, is niet onderworpen aan bovengenoemde rechten.