

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

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

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

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: Algemeene Vergadering; Candidaatleden per 1 Januari 1939; Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Plaatsing in werkverschaffing. — Volontairsplaatsen. — Symposium „Oplossingen en oplosbaarheid”, gehouden te Leiden op 21 en 22 October 1938, II: Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong, Specifieke invloeden der kationen bij uitvloeking en omlading van negatieve biokolloïden. Discussie. — Drs. J. P. W. A. van Braam Houckgeest, Dissocieerend vermogen van gechloreerde koolwaterstoffen. Discussie. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Ingezonden. — Economische berichten.

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

Op 22 October j.l. is te Parijs overleden in den ouderdom van 71 jaren Sir Robert Mond, voorzitter van de Faraday Society, lid van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

## ALGEMEENE VERGADERING.

De 83<sup>ste</sup> Algemeene Vergadering der Ned. Chem. Vereeniging zal te Amsterdam worden gehouden op Vrijdag 23 December 1938.

### Candidaat-leden per 1 Januari 1939.

- 46: Tak (J. D.), cand. scheik. ing., Voorburg (Z.H.), Damsigtstraat 21;  
47: Ghijsen (J. J.), cand. scheik. ing., Delft, Mijnbouwplein 1;  
48: Lelyveld (E.), cand. scheik. ing., den Haag, Fuchsiastraat 151; allen voorgesteld door Prof. Dr. A. J. Kluyver en Dr. L. H. C. Perquin, beiden te Delft.  
49: Parijs (drs. S.), Amsterdam-C., N. Hoogstraat 6; voorgesteld door Dr. E. H. Buchner en Mej. Dr. E. Dingemanse, beiden te Amsterdam.  
50: Bienfait (Ir. J. L.), Amsterdam-W., da Costakade 104, dir. proefst. v. bouwmaterialen en bur. v. chem. onderzoek; voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. T. v. d. Linden, den Haag.  
51: Gratama (K. W.), chem. cand., Amsterdam-W., Aalsmeerweg 106<sup>III</sup>;  
52: Haaijman (P. W.), chem. cand., Amsterdam-C., Weteringschans 251, ass. org. lab.; beiden voorgesteld door Prof. Dr. J. P. Wibaut en Mej. Dr. A. J. P. van Gastel, beiden te Amsterdam.  
53: Speekman (B. W.), chem. cand., Amsterdam-Z., Dintelstraat 36<sup>III</sup>, ass. org. chem. lab.; voorgesteld door drs. A. J. van Pelt Jr. te Naarden en drs. F. W. Broekman te Amsterdam.  
54: Tollenaar (D.), chem. cand., Amsterdam-Z., Scheldestraat 3<sup>III</sup>, 2e ass. anorg. chem. lab. Gem. Un.; voorgesteld door Dr. H. Gerding en Dr. J. M. Bijvoet, beiden te Amsterdam.

55: Ockinga (Dipl. Ing. W. H.), Hattem, Klein Astra, voorgesteld door drs. P. Braber te Zwolle en M. D. Rozenbroek te Delden.

### Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst (incl. Supplement) 1937.

- Blz. 27: Berends (W.), chem. cand., Utrecht, Burg. Reigerstraat 58 bis.  
„ 32: Bruijn (Dr. H. de), Sittard, Hotel „de Prins”, scheik. b. d. Staatsmijnen in Limburg.  
„ 38: Drenth (drs. B.), Amsterdam-Z., Wouwermanstraat 6 boven,  
„ 47: Heiningen (Dr. J. van), Berkeley, Calif. (U. S. A.), 2466 Hilgard Avenue.  
„ 56: Kleef (Dr. G. van), Winschoten, Oudewerfslaan 15, leeraar gymnasium.  
„ 67: Mulder (Dr. R. D.), Assen, Stationsstraat 35, scheik.-bact. b. d. Gem. waterleiding te Groningen.  
„ 72: Prakke (Dr. Ir. F.), Eindhoven, Boschdijk 588.  
„ 76: Rutgers (Dr. U. J.), Wageningen, Harnjesweg 88, scheik. b. d. B. P. M.  
„ 79: Schrieke (Ir. O. B.), Medan, S. O. K. (N. O.-I.), scheik. b. h. proefstation der A. V. R. O. S.  
„ 80: Sillevis (M. P.), chem. cand., Haarlem, Koninginneweg 75.  
„ 83: Strating (Dr. J.), Groningen, Sterreboschstraat 20.

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.).

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

N.V. Nederlandsche Vliegtuigenfabriek Fokker te Amsterdam vraagt ingenieurs voor een leidende functie in hare afdelingen materiaal- en fabricaatscontrole. In aanmerking komen werktuigkundige ingenieurs, scheepsbouwkundige ingenieurs, technologen of doctorandi in de chemie, met ervaring op dit gebied. Kennis van metallografie strekt tot aanbeveling. Zie verder de adv. in No. 45.

Rubbertechicus of technisch onderlegd scheikundige gevraagd voor de leiding van een groote buitenlandse gummihakken- en schoenzoelenfabriek. Voorwaarden: uitgebreide kennis van alle werkzaamheden, zooals vermenging, vormen, fabricatieproces enz. Zie verder de adv. in No. 44.

Bate uit het Pieter Langerhuizen Lambertuzoon-Fonds (voor natuurkunde), zie blz. 766.

Directeuren van het Bataafs Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam maken bekend, dat een bedrag beschikbaar is, waarmede onderzoekers op het gebied der proefondervindelijke wijsbegeerte bij hun wetenschappelijk onderzoek kunnen worden gesteund. Hun, die voor een toelage

\*\*) Men raadplege ook steeds de advertenties. Zie ook onder „Personalialia”.

in aanmerking willen komen, wordt verzocht vóór 5 December 1938 een schriftelijke aanvraag in te zenden aan den directeur-1sten secretaris van het Genootschap, Dr. H. K. de Haas, Witte de Withstraat 37, Rotterdam, met opgave van het doel, waarvoor de toelage moet dienen, van de reden van aanvraag en van het gewenschte bedrag. Het strekt in het belang van den aanvrager om daaraan c.q. toe te voegen afdrukken van vroegere publicaties van den aanvrager, voor zoover deze met het onderwerp der aanvraag verband houden. De namen van hen, die een toelage ontvangen, worden bekend gemaakt. Aanvragers blijven geheel vrij in de wijze, waarop — of het tijdschrift waarin — zij het onderzoek publiceren, hetwelk met steun van het Genootschap is verricht; slechts zij melding gemaakt van het feit, dat door het Genootschap eenige steun is verleend. Directeuren zullen er prijs op stellen, enkele exemplaren van de desbetreffende publicatie te ontvangen.

### Gevraagde betrekkingen <sup>1)</sup>.

No. 209. Dr. in de scheikunde, organicus, oud-ass. R.Univ., ervaren op organisch-synthetisch, analytisch en preparatief gebied, praktijk: keuringsdienst van waren, fabricage synthetische geneesmiddelen, middelb. onderw., zoekt betrekking.

No. 425. Scheik. ing., dipl. Delft, zoekt plaatsing bij chemisch bedrijf. Praktijk: 1½ jaar pharmaceutisch bedrijf, 1 jaar hoogovenlab., 7 jaar textiel-chemisch bedrijf, 1½ jaar lab. toxicologie, 1½ jaar research-lab.

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

No. 475. Scheik. ing., diploma Delft 1934, met ervaring op het gebied van zeepfabricage, wasscherijen, levensmiddelenchemie en wateronderzoek, zoekt werkring.

No. 524. Med. doct., exp. geschoold bioloog, met groote ervaring in biol. standardiseeringen van geneesmiddelen en hormonen, zoekt betrekking in chem.-pharm. onderneming (stand. lab.) in het binnen- of buitenland; spreekt 6 talen.

No. 531. Chem. doct., 27 jaar, bacterioloog, ervaring in levensmiddelenonderzoek, in staat zelfstandig te werken, zoekt werkring.

No. 540. Scheik. ing., diploma Delft 1930, research-ervaring op verf- en kunstharingsgebied, praktische ervaring in de fabricage van permengsels, kennis van kunstzijde en viscosefoliën (cellophaan), moderne talen, zoekt werkring in binnen- of buitenland. Financiële deelneming niet uitgesloten.

No. 546. Dr. in de scheikunde, oud 29 jaar, syntheticus met groote ervaring op gebied van org. analyse, 2 jaar praktijk org. synthese, 2 jaar oliën, vetten en vetprod., wenscht van betrekking te veranderen, ook naar buitenland. Is genegen zich financieel te interesseeren.

### Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds.

Aan vereenigingen en industrieelen, die in het algemeen bereid zouden zijn een chemicus onder nader te omschrijven voorwaarden te laten werken, wordt verzocht zich aan de Commissie T. en C. bekend te maken, terwijl ook werklooze chemici, afgestudeerd aan de Universiteit of Hoogeschool, die meenen voor deze plaatsingen in aanmerking te komen, zich persoonlijk of schriftelijk kunnen aanmelden bij het Bureau van genoemde Commissie, gevestigd Willem Witsenplein 6, Den Haag. Spreekuur der Commissie: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 u. n.m.

Voor werklooze chemici, die over eenige jaren ervaring na hun laatste examens beschikken en die in moeilijke financieel omstandigheden verkeerden, bestaat gelegenheid in werkverschaffing te werk gesteld te worden aan onderzoekingen van technischen aard. Men zie hierover de Chem. Weekbladen van 21 Maart en 24 October 1936, blz. 179 en 631.

De toelagen aan dergelijk werk verbonden, afhankelijk ook van de plaats der tewerkstelling, bedragen maximaal f 1700.— voor gehuwden en maximaal f 1300.— voor ongetrouwden.

<sup>1)</sup> Plaatsing gratis voor leden.

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.

### VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds, Willem Witsenplein 6, den Haag (spreekuur: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 uur) maakt afstudeerende chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een volontairsplaats in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene bestuurders van laboratoria hebben zich bereid verklaard volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele andere zullen dit vermoedelijk doen, wanneer de Commissie daarom ten behoeve van een werklozen chemicus zou verzoeken. Zoo noodig kan de Commissie in de door volontairs gemaakte onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in levensonderhoud geven.

In totaal waren in Sept. onder de auspiciën der Commissie werkzaam 6 personen, waarvan 2 in universiteits- of hogeschoollaboratoria en 4 in praktijk- of fabriekslaboratoria.

A. Microbiologisch Laboratorium der Landbouwhoogeschool te Wageningen; directeur Prof. Dr. Jan Smit; Onderwerp: in overleg te kiezen. Aanmelding bij Prof. Dr. Jan Smit en bij de Commissie T. & C.

B. Anorg.-chem. lab. der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden. Directeur: Prof. Dr. A. E. van Arkel. Onderwerp: algemeene problemen der ionentheorie, speciaal niet-waterige oplossingen. Afdeling Dr. W. P. Jorissen; onderwerpen: explosieve reacties, autoxydatie, geïnduceerde (gekoppelde) oxydatie, biochemische katalyse. Schriftelijke aanmelding bij Prof. van Arkel, resp. Dr. Jorissen en bij de Commissie T. & C.

D. Koloniaal Etablissement, Westerdoksdijk 2, Amsterdam-C. Onderzoek op het gebied van vezelstoffen en vezelproducten. Aanmelding bij Ir. H. A. J. Hietink en bij de Commissie T. en C.

E. Histologisch lab. der Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, Sarphatistraat 108, Directeur: Prof. Dr. G. C. Heringa. Onderwerp: gedrag van kleurstoffen aan weefseloppervlakken en grensvlakken. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Heringa en bij de Commissie T. & C.

K. Militaire Bedrijven (o. a. Wasscherij) te Woerden. Directeur Centrale Militaire Bedrijven, Amsterdam. Onderwerp: leertijd in het bedrijf en medewerken aan proefnemingen. Schriftelijke aanmelding bij den Kapitein J. T. Smeets, Sarphatistraat 110, Amsterdam en bij de Commissie T & C.

Q. Scheikundig laboratorium der Vrije Universiteit, de Lairessestraat 174, Amsterdam. Leider: Prof. Dr. Ir. J. Coops. 1e onderwerp: organisch-preparatief werk, 2e onderwerp: anorganisch-chemisch onderzoek. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Coops en bij de Commissie T. & C.

V. Lab. voor fysische chemie en colloidchemie der Landbouwhoogeschool, Heerenstr. 16, Wageningen, Dir.: Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo. Onderwerp in overleg met den practican te kiezen, hetzij algemeen fysisch- of colloid-chemisch of op het gebied der bodem-colloïden. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Tendeloo en bij de Commissie T. & C.

W. Keuringsdienst van Waren te Zutphen. Onderwerp, verband houdend met het onderzoek van levensmiddelen (één of twee volontairsplaatsen). Schriftelijke aanmelding bij den Directeur van den Keuringsdienst en bij de Commissie T. & C.

X. Instituut voor Tropische Hygiëne, Mauritskade 57, Amsterdam. Onderzoek naar de samenstelling van de koolhydraten der kapselbacteriën. Aanmelding bij Prof. Dr. E. P. Sniijders en bij de Commissie T. & C.

IJ. Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732, Amsterdam. Onderwerp: in overleg met den practican te kiezen op het gebied der biochemie of levensmiddelenchemie. Schriftelijke aanmelding bij den Directeur Ir. J. Straub, Keizersgracht 732, Amsterdam-C. en bij de Commissie T. & C.

Z. Keuringsdienst van Waren, Utrecht, Rijnkade 2. Onderwerp, verband houdend met de dagelijksche onderzoekingen, in overleg met den directeur vast te stellen. Schriftelijke aanmelding bij den Directeur en bij de Commissie T. & C.

Aan leiders van laboratoria, die plaatsen voor practicanen beschikbaar hebben, wordt verzocht dit aan de Commissie te melden onder inzending van een bericht ter opneming in deze rubriek.

541.18(08)

SYMPOSIUM „OPLOSSINGEN EN  
OPLOSBAARHEID”,

gehouden te Leiden, op 21 en 22 October 1938.

## II.

Op 21 October sprak Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong (Leiden) des morgens nog over „Specifieke invloeden der kationen bij uitlokking en omlading van negatieve biokolloïden”.

*Inleiding.* In 1928 publiceerden H. R. Kruyt en H. G. Bungenberg de Jong een stabiliteits-theorie der hydrophile solen<sup>1)</sup>. Er werd ondersteld, dat een hydrophil sol twee stabiliteitsfactoren bezit: de capillair-electrische lading en de hydratatie. Voorwaarde voor uitvlokking zou zijn, dat zoowel de  $\zeta$ -potentiaal als de hydratatie in voldoende mate afgenomen is. Aldus kon verklaard worden, dat het agarsol met bijv.  $\text{BaCl}_2$  alléén niet uitlokt ( $\zeta$ -potentiaal sterk verminderd), evenmin met alcohol alléén (hydratatie sterk verminderd), maar wel met alcohol + weinig  $\text{BaCl}_2$ . Doch ook de uitzouting, bijv. met  $\text{MgSO}_4$ , vindt hiermede een verklaring: In zeer kleine concentraties wordt reeds  $\zeta$  sterk verminderd, waarbij het sol nog stabiel blijft. Het vlokt pas uit, nadat bij groote  $\text{MgSO}_4$ -concentraties de hydratatie sterk afgenomen is.

Nadere onderzoekingen hebben de onvolledigheid dezer stabiliteits-theorie in het licht gesteld; zoo voorziet zij niet, dat:

1. Er zouten bestaan, die zonder alcohol-toevoeging reeds in relatief kleine concentraties uitlokkend werken, terwijl grotere concentraties de vlokking vaak weer opheffen (bijv. Arabische gom met hexolnitraat,  $[\text{Pt}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

2. Analoge uitvloktrajecten met alle zouten, welke in waterig milieu geen uitvlokking geven, eveneens optreden bij geschikt gekozen constante alcohol- of acetonconcentraties.

3. In de onder 1 en 2 genoemde instabiliteits-trajecten gewoonlijk omlading van het biokolloïd plaats grijpt.

4. Zouten, welke bij de gegeven milieucondities zelf niet in staat zijn de uitvlokking tot stand te brengen, bij voldoende concentratie de uitvlokking onder 1 en 2 genoemd opheffen, waarbij zoowel de valentie van het kation als die van het anion van betekenis is.

Ter verklaring van bovengenoemde feiten, wordt men genoodzaakt de rol, welke de toegevoegde electrolyt bij de totstandkoming der vlokking speelt, anders te formuleeren.

De aanvankelijke zienswijze, dat deze rol in het wegnemen van een de vlokking verhinderenden factor bestaat, dient dan vervangen te worden door eene waarbij het kation der toegevoegde electrolyt zelf actief deelneemt aan de uitvlokking.

Bij behoud van kolloïdchemische voorstellingen komt men dan tot de opvatting, dat bij negatieve biokolloïden de kationen zoodanig worden geadsorbeerd, dat zij tot een mozaiekvormige ladingsverdeling aan het deeltjes-oppervlak aanleiding geven. Niettemin blijkt het feitenmateriaal alléén dan eenigzins bevredigend verklaard te kunnen worden, wan-

<sup>1)</sup> H. R. Kruyt en H. G. Bungenberg de Jong, Kolloïdchem. Beihefte 28, 1 (1928).

neer men de biokolloïden als kolloïdelectrolyten beschouwt, en hun aan het oppervlak der deeltjes gelegen geïoniseerde groepen (carboxyl-, sulfaat-, fosfaat-groepen) als de preferente adsorptieplekken voor kationen opvat<sup>2)</sup>.

Het is in de laatste jaren ook mogelijk geworden, alle specifiek kolloïdchemische gezichtspunten als basis voor de verklaring der bovenbesproken uitvlokkingen als niet essentieel te beschouwen en in principe een uitsluitend electrochemische interpretatie voor te staan<sup>3)</sup>.

Het is hier echter niet de plaats, deze beide zienswijzen tegen elkaar af te wegen, en voor hetgeen volgt is het ook slechts belangrijk, dat zoowel voor de uitvlokking als voor de omladingsverschijnselen het primair gaat om de wisselbetrekkingen tusschen kristalloïdkationen en de geïoniseerde groepen der kolloïdanionen.

1. *Specifieke verschillen ten aanzien van optimale vlokking en omlading van Arabische gom in water-alcohol en water-aceton mengsels.* Met R. Stoop werd een onderzoek verricht naar de zoutconcentraties, waarbij in de onder punt 2 der Inleiding genoemde uitvloktrajecten optimale vlokking optreedt<sup>4)</sup>. Als zouten werden gebezigd chloriden ( $\text{Li}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ ) en nitraten (overige kationen).

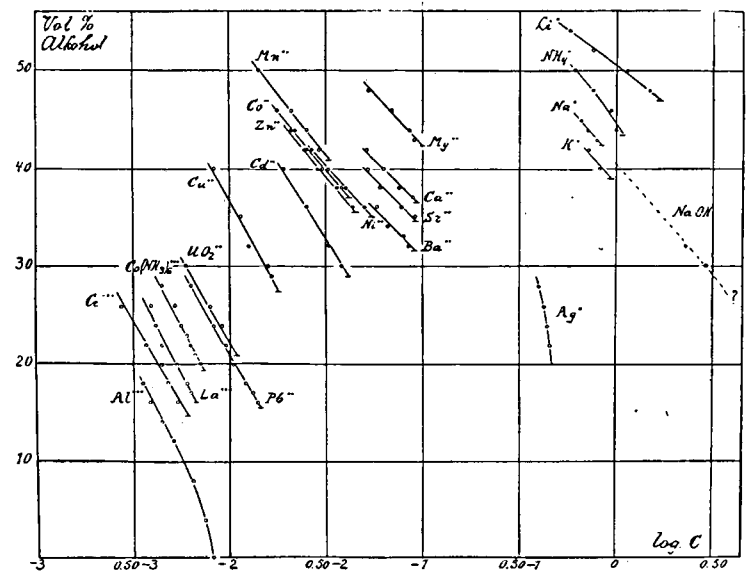


Fig. 1.

In fig. 1 zijn de uitkomsten weergegeven. Elke daarin getrokken curve geeft den gang der electrolyt-concentratie van optimale uitvlokking als functie der alcoholconcentratie weer. Deze curven eindigen van onderen bij een telkens kritische alcoholconcentratie, waarbij juist geen troebeling meer optreedt. Naar boven toe zijn de curven moeilijk verder te volgen dan aangegeven is, daar dan de troebelingscurve een te vlakken top krijgt. De helling van rechts onder

<sup>2)</sup> Vergelijk: H. G. Bungenberg de Jong, Koazervation I (Sammelreferat), Kolloïd-Z. 79, 223, 334 (1937), aldaar hoofdstukken VI en VII.

<sup>3)</sup> Vergelijk: H. G. Bungenberg de Jong, Koazervation II (Sammelreferat), Kolloïd-Z. 80, 221, 350 (1938) aldaar hoofdstukken III—V.

<sup>4)</sup> H. G. Bungenberg de Jong en R. Stoop, Kolloïdchem. Beihefte 42, 96 (1935).

naar links boven, welke alle curven vertoonen, wijst er op, dat alcohol hier niet uitsluitend als dehydratatiemiddel werkt, doch ook de adsorptie der kationen aan de arabische gom versterkt.

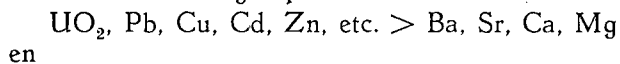
Wanneer wij in fig. 1 nu letten op de volgorde der curven van links naar rechts, d.w.z. bij constante alcoholconcentratie, dan valt allereerst in het oog de invloed der valentie van het kation: De curven voor de 3-waardige kationen (Al, Ce, La, Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) liggen geheel links en nemen bij de kleinste alcoholconcentraties hun aanvang (aluminium zelfs bij alcoholconc. = 0, d.w.z. in waterig milieu zelf).

Meer in het midden liggen die der 2-waardige kationen, terwijl geheel rechts die der 1-waardige kationen worden aangetroffen. Wij noteren deze regelmatigheid met:

$$3-1 > 2-1 > 1-1 \dots (a)$$

en bedoelen daarmee, dat de wisselbetrekkingen tusschen arabinaatanion en krystalloïdkation in groote trekken des te krachtiger is, naarmate de valentie van het kation hooger is.

Er treden echter opvallende specifieke verschillen op tusschen kationen van gelijke waardigheid, waarvan wij ten eerste noemen willen de krachtigere werking der ionen van de nevanggroepen, vergeleken met die der hoofdgroepen:



$$Ag > K, Na, Li \dots (b)$$

Voorts zijn er ook nog specifieke verschillen, die met het volume der ionen samenhangen: Bij de 3-valente treffen wij de volgorde:

$$Al > Ce > La > Co(NH_3)_6 \dots (c)$$

aan, waarbij het ionvolume van links naar rechts toeneemt.

Bij de 2-valente kationen der hoofdgroep geldt daarentegen de volgorde:

$$Ba > Sr > Ca > Mg \dots (d)$$

Hier, evenals bij de 1-valente kationen:

$$K > Na > Li \dots (e)$$

werken de kationen juist des te minder krachtig naarmate zij een kleiner volume hebben.

Gezien den nauwen samenhang tusschen het optreden van uitvlokkingstrajecten en omladingsverschijnselen (zie inleiding) was het te verwachten, dat de boven opgesomde regelmatigheden eveneens in de concentraties tot uiting zullen komen, waarbij de vlokken juist omgeladen worden.

Een onderzoek hiernaar is door P. H. T e u n i s s e n verricht, waarbij echter de betreffende electrophoresemetingen niet met alcohol-watremengsels, doch met aceton-watremengsels uitgevoerd werden<sup>5)</sup>. Aceton speelt, zooals reeds bekend was, geheel dezelfde rol als alcohol. Het werkt zelfs iets krachtiger dehydrateerend op hydrophiele biokolloïden en oefent een analoge nevenwerking (versterking der adsorptie van kationen) uit als alcohol. De bij eenige constant gehouden acetonconcentraties (25, 40 en 50 vol. %) verkregen uitkomsten zijn in fig. 2 B samengevat, terwijl ter vergelijking op analoge wijze in fig. 2 C de zoutconcentraties zijn uitgezet, waarbij volgens fig. 1 de maximale uitvlokkings bij eenige constant

<sup>5)</sup> De K h o t i n s k y-cement gebruikt bij de vervaardiging der gebezigde cuvetten, wordt week in alcohol-watremengsels, doch is relatief goed bestand tegen aceton-watremengsels.

gehouden alcoholconcentraties (30, 40 en 50 vol. %) ligt. Bij vergelijking van fig. 2 B met 2 C zien wij, op een hoogst enkele verwisseling na (Ni, Co) dezelfde volgorden der kationen optreden.

De boven reeds geformuleerde regelmatigheden (a) tot en met (e) gelden dus, zooals te verwachten, eveneens voor de volgorde der omladingsconcentraties. Deze regelmatigheden kunnen verklaard worden, wanneer men aanneemt: 1e dat de adsorptie der kationen plaats vindt aan de geïoniseerde plaatsen van het arabinaat, d.w.z. aan de geïoniseerde carboxylgroepen, en voorts 2e dat de carboxylgroep sterker polariseerbaar is dan het watermolecuul. De onder

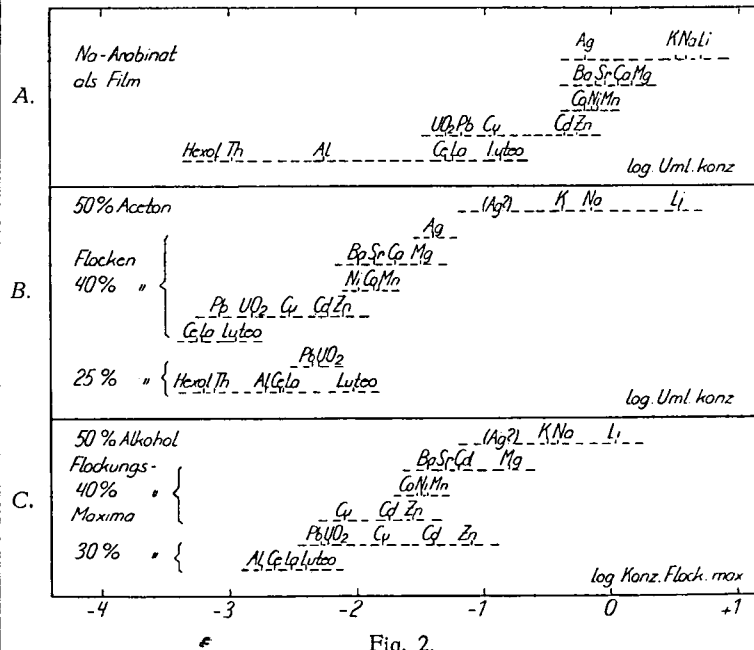


Fig. 2.

(a), (b) en (c) genoemde volgorden toch zijn juist die, welke men, een geïoniseerde groep onderstellend sterker polariseerbaar dan water, zou verwachten. Feitelijk zou men ook de onder (d) en (e) genoemde volgorden omgekeerd verwachten. Dat deze echter niet optreden is een aanwijzing, dat de polariseerbaarheid der COO-groep van het arabinaat slechts weinig sterker is dan die van het water. Het betreft hier immers groote en relatief groote ionen, waarvan het polariseerend vermogen het geringste is.

Hier treden volgorden op, die bij verwaarloozing van polarisatie-effecten juist verwacht mogen worden als gevolg van de afneming der hydratatie van de kationen met toenemend ionvolume.

Wij komen op deze quaestie later in (4) nader terug.

2. *Kationenvolgorde bij de omlading van negatieve biokolloïden in waterig milieu. Afhankelijkheid van de samenstelling der geïoniseerde groepen.* Het was wenschelijk ook andere biokolloïden, liefst met gevarieerde samenstelling der ionogene groepen, in het onderzoek te betrekken. Bovendien zou het uit theoretisch oogpunt het eenvoudigste zijn de volgorden der kationen in uitsluitend waterig milieu vast te stellen.

Van de beide boven bij arabische gom beschreven methoden leent zich dus de eerste (bepaling van uitvlokmaxima, waarvoor men in vele gevallen alcohol of aceton zou moeten toevoegen) voor het gestelde doel niet. Trouwens hare bruikbaarheid is be-

perkt tot die gevallen, waarin slechts betrekkelijk zwakke uitvlokking plaats vindt, waardoor in de troebelingscurve een duidelijk maximum kan optreden.

Bij de tweede methode is men reeds onafhankelijk ervan of een vlokking zwak of sterk is. Dat zij echter de aangewezen methode is, om het gestelde doel te bereiken, ligt daarin, dat men ook metingen kan verrichten wanneer iedere vlokking uitblijft. Men kan in dit geval  $\text{SiO}_2$ -poeder of een ander fijn verdeeld poeder in het sol suspendeeren en aan deze deeltjes, die zich met een kolloïdfilm omhullen, de elektroforesemetingen uitvoeren. Men heeft slechts in acht te nemen, dat de film volledig zij, hetgeen volgens metingen van Teunissen in waterig milieu, vaak reeds ver beneden een kolloïdconcentratie van 0.1 % het geval is. Met behulp van deze methode zijn door Teunissen een groot aantal biokolloïden, met fosfaat-, carboxyl- en sulfaatgroepen in uitsluitend waterig milieu onderzocht, waarbij bleek, dat voor de optredende volgorden der kationen allereerst de aard der ionogene groep van belang is<sup>6)</sup>. De resultaten, welke in het volgende voor ieder dezer drie groepen kort besproken zullen worden, zijn te verklaren, wanneer men als volgorde der polariseerbaarheid aanneemt:

fosfaatgroep > carboxylgroep >  $\text{H}_2\text{O}$  > sulfaatgroep.

**Fosphaatkolloïden.** Onderzocht werden fosphatiden van verschillende herkomst en Na-nucleinaat<sup>\*</sup>). Eenige typische voorbeelden vindt men in fig. 3 en 4

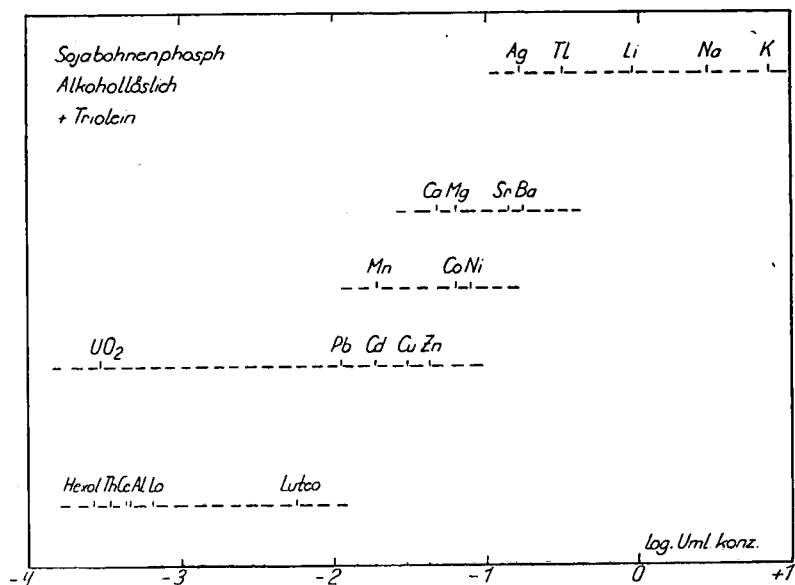


Fig. 3.

afgebeeld. Wij treffen hier, evenals wij dat bij het arabinaat reeds zagen, aan, dat bij toenemende valentie in het algemeen een krachtigere werking (= kleinere omladingsconcentratie) behoort. Verder werken de kationen der nevgroepen eveneens sterker dan die der hoofdgroepen. Ook vinden wij,

<sup>6)</sup> P. H. Teunissen, Diss. Leiden 1936; P. H. Teunissen en H. G. Bungenberg de Jong, Kolloïdchem. Behefte 48, 33 (1938).

<sup>\*</sup>) Het eveneens tot de fosphaatkolloïden behorende sphingomyeline sluit zich blijkens een recent onderzoek in zijn omladingsgedrag geheel aan bij eilecithine, P. H. Teunissen, Rec. trav. chim. 57, 863 (1938).

dat bij de driewaardige kationen de werking des te krachtiger is, naarmate het ionvolume kleiner is. Verschilpunten met het arabinaat treden echter op in de volgorden der 1- en 2-waardige kationen der hoofdgroepen. Hier geldt, althans voor de 1-waardige kationen, dezelfde regel als voor de driewaardige kationen, nl., dat de werking afneemt met toenemend ionvolume:

$\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ .

Dit geeft ons dus een aanwijzing, dat de polariseerbaarheid der fosphaatgroep sterker is dan die der

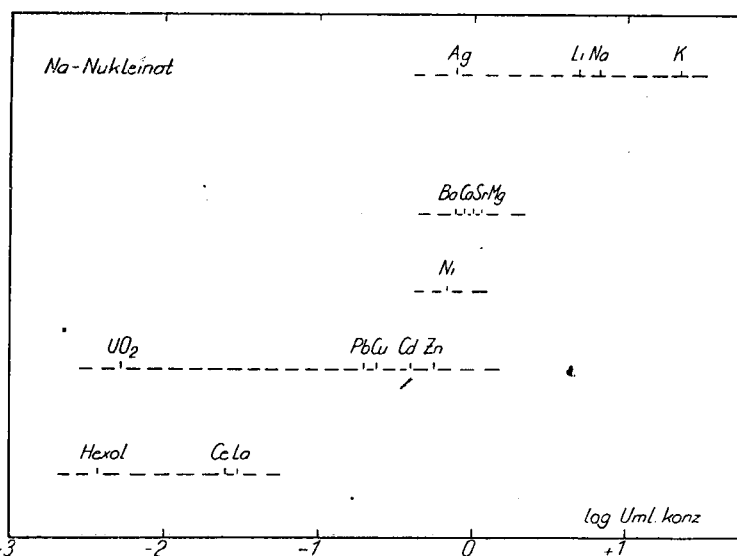


Fig. 4.

carboxylgroep van het arabinaat. In deze richting wijzen eveneens de wisselende volgorden voor de 2-waardige kationen. Bijv.:

$\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ba}$

$\text{Ba} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Mg}$ .

Deze volgorden, welke instaan tusschen de beide extreem denkbare:

$\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$  (polarisatie-effecten komen niet tot uiting)

$\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$  (polarisatie-effecten overheerschen)

zullen wij met „overgangsreeksen” betitelen en komen hierop later nog terug.

Een bijzonderheid bij de fosphaatkolloïden is nog de plaats van het  $\text{UO}_2$ -ion. Hoewel slechts 2-waardig, werkt het veel krachtiger dan de driewaardige kationen. Bij de carboxyl- en de sulfaat-kolloïden treedt deze uitzonderingspositie niet op. Wij ontmoeten hier reeds een analogie met de oplosbaarheid van anorgan. zouten: uranylphosfaat is „onoplosbaar”, uranylacetaat en uranylsulfaat zijn goed oplosbaar in water.

**Carboxylkolloïden.** Onderzocht werden Na-arabinaat, Na-pectinaat, Na-pectaat en Na- en  $\text{NH}_4$ -oleaat. Het gedrag der eerste drie genoemden is in principe geheel gelijk, vergel. fig. 5. De uitkomsten voor Na-arabinaat zijn tevens in fig. 2 A afgebeeld. Hier treden geheel dezelfde volgorden op, als wij ook reeds in alcohol-water en aceton-watermengsels in 1. uitvoerig besproken. In deze drie biokolloïden is dus de carboxylgroep wel is waar sterker polari-

seerbaar dan water, maar wegens het optreden der volgorden:

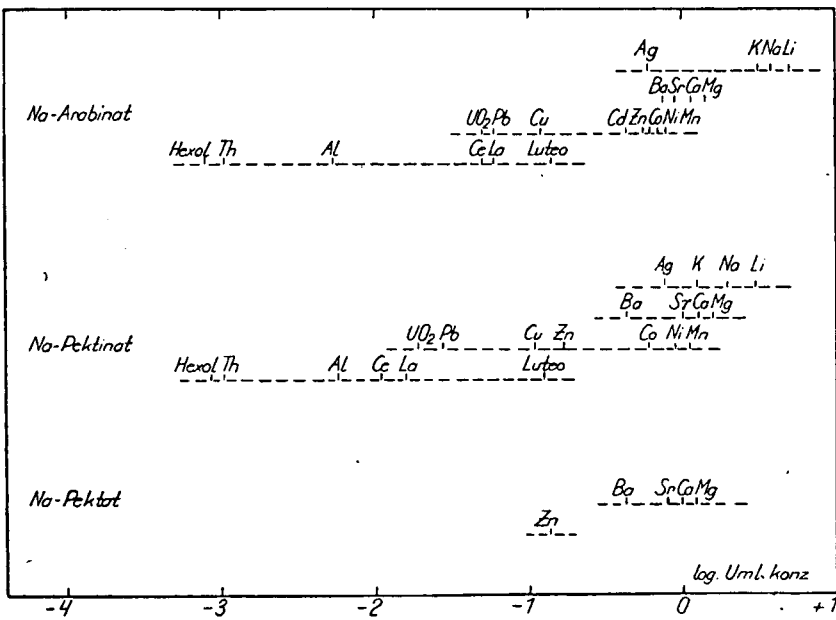


Fig. 5.

$K > Na > Li$

en  $Ba > Sr > Ca > Mg$

slechts weinig sterker polariseerbaar dan water.

De uitkomsten met oleaten verkregen (fig. 6)

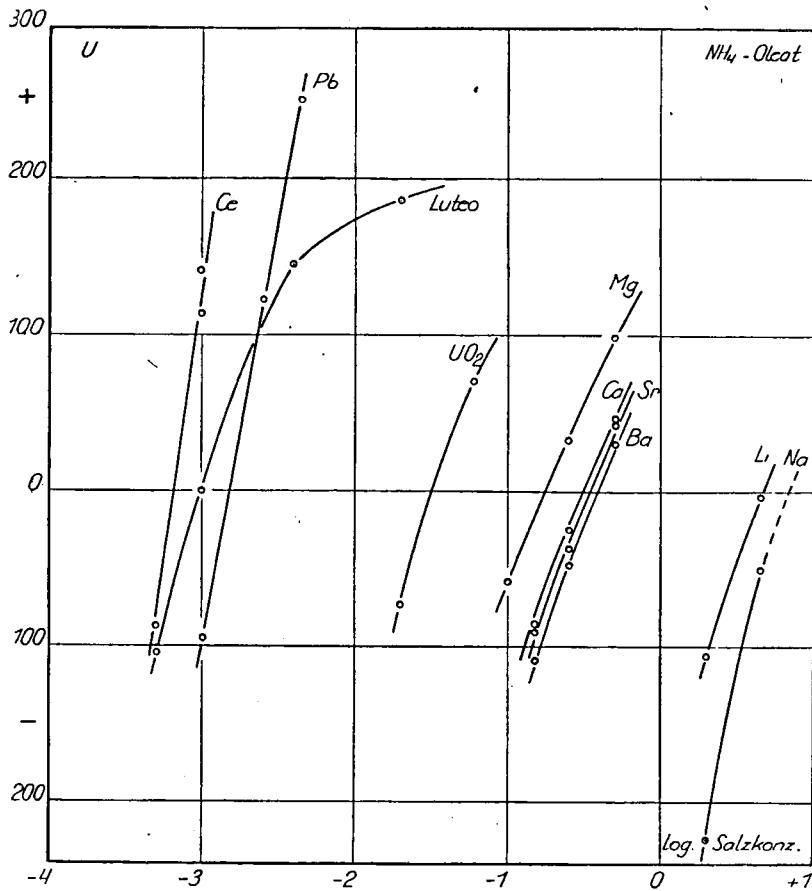


Fig. 6.

wijzen eveneens er op, dat de carboxylgroep sterker polariseerbaar is dan water. Daar hier evenwel de volgorden:

$Li > Na > K$

en  $Mg > Ca > Sr > Ba$

optreden, moet de carboxylgroep hier aanzienlijk sterker polariseerbaar zijn dan in arabinaat, pectinaat en pectaat. Wij komen hier nog verder op terug.

**Sulfaatkolloiden.** Opvallend voor de sulfaatkolloiden is, dat de omladingsconcentraties der meeste kationen zeer hoog liggen en dan ook vaak slechts door extrapolatie geschat konden worden.

Onderzocht werden K-chondroitinsulfaat, Na-agar en Na-carrageen. Slechts de laatste is een uitsluitend sulfaatgroepen bevattende verbinding, terwijl de eerste twee bovendien nog carboxylgroepen bevatten. Niettemin sluiten zij zich in hun omladingsgedrag ten nauwste aan bij carrageen. De verkregen uitkomsten, zie fig. 7, onderscheiden zich in sterke mate

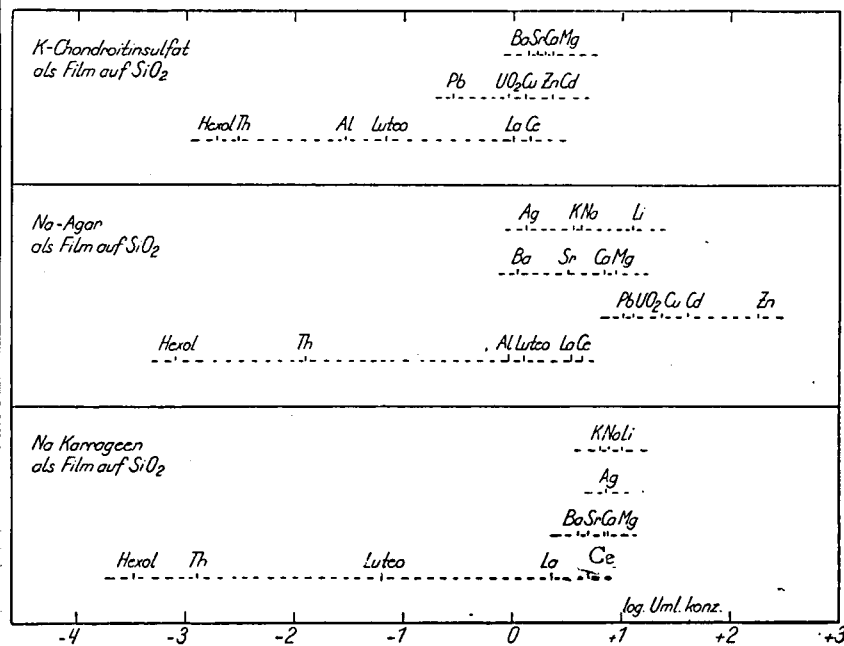


Fig. 7.

van die der fosphaat- en carboxylkolloiden. Zij kunnen als volgt worden samengevat:

(a) Bij de relatief kleine kationen (bijv. Na, Ca, La) ontmoet men een ontbreken van een sterken valentie-invloed of zelfs een afneming der werking bij stijgende valentie. Bij groote kationen bijv. de complexe hexol- en  $Co(NH_3)_6$ -ionen, waarbij zich ook Th en misschien Al schijnen aan te sluiten, treedt daarentegen de gewone valentie-invloed wel sterk op.

(b) De 2-waardige ionen der nevgroepen werken ongeveer gelijk sterk of ook wel minder sterk dan die der hoofdgroep (vergel. Zn met Ca, Cd met Sr).

(c), (d) en (e). Bij de drie-, de twee- en één-waardige kationen is de omladingsconcentratie des te kleiner, naarmate het ionvolume grooter is:

$La > Ce$

$Ba > Sr > Ca > Mg$

$K > Na > Li$

De bij de sulfaatkolloiden optredende regelmatig-heden zijn gelijk aan of naderen tot die, welke men voor biokolloiden met een geïoniseerde groep zwakker polariseerbaar dan water zou verwachten.

Alle factoren, welke de hydratatie der kationen zullen bevorderen: stijgende valentie, afneming van het ionvolume, vervanging van een kation der hoofdgroep door een der nevengroepen, zullen dus de adsorptie der kationen aan de sulfaatgroep bemoeilijken, hetgeen zich in een toeneming der omladingsconcentratie uit.

Met een en ander is ook in overeenstemming, dat de omladingsconcentratie van het hexol-ion aanzienlijk kleiner is dan van het  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ -ion. Omdat het volume dezer complexe ionen zeer groot is, kunnen zij niet meer polariseerend werken en is dus een toeneming der werking met stijgende valentie te verwachten. Th en Al sluiten zich ten aanzien van den valentie-indruk bij deze complexe ionen aan, hetgeen waarschijnlijk berust op de vorming van eveneens groote complexe kationen in het waterige milieu.

3. *Analogieën tusschen de volgorden der omladingsconcentraties eenerzijds en der oplosbaarheden van overeenkomstige zouten in de Electrolytchemie anderzijds.* Het experimenteele materiaal betreffende de volgorden der omladingsconcentraties verklaarden wij met behulp van de volgende grootheden: lading, straal en polariseerend vermogen van het kation en polariseerbaarheid van de geïoniseerde groep van het kolloidanion. Een steun voor deze interpretatie biedt nu een vergelijking der omladingsvolgorden met de volgorden der oplosbaarheid van zoo mogelijk vergelijkbare zouten. Daar ook de oplosbaarheid van zouten van dezelfde grootheden afhangt, nu echter betrekking hebbend op uitsluitend krystalloidionen, mag men een uitgesproken analogie verwachten. Achtereenvolgens bespreken wij deze voor de éénwaardige kationen, de tweewaardige kationen der hoofdgroep, de tweewaardige der nevengroep vergeleken met die der hoofdgroep en tenslotte de driewaardige kationen.

*Eénwaardige kationen.* De biokolloiden zijn in tabel I gerangschikt naar den aard hunner ionogene

Tabel I.  
Eenwaardige kationen.

	Volgorde toenemende omladingsconcentratie	Zouten	Volgorde toenemende oplosbaarheid (molen zout per 100 mol Water)
Eilecithine			
Sojaboonenphosphatide, in alcohol oplosbaar dito in alcohol onoplosb.	Ag—Li—Na—K	Phosphaat	Ag—Li—Na—K
Na-gistnucleïnaat			
Na-arabinaat Na-pectinaat Na-oleaat	Ag—K—Na—Li Ag—Li—Na—K	Benzoaat Salicylaat Formiaat Tartraat	Li—Na—K K—Na—Li Li—Na—K Na—Li—K
Na-agar K-chondroitin-sulfaat Na-carrageen	Ag—K—Na—Li K—Ag—Na—Li	Sulfaat	Ag—K—Na—Li

groepen en hierbij is gevoegd de telkens gevonden volgorde der omladingsconcentraties. In de beide laatste kolommen vindt men gegevens omtrent de volgorde der oplosbaarheid van zooveel mogelijk vergelijkbare zouten<sup>7)</sup>.

De volgorde der omladingsconcentraties der éénwaardige kationen is bij de fosphaat- en sulfaat-kolloiden dezelfde als die der oplosbaarheid der fosphaten en sulfaten. Terwijl bij de veel OH-groepen bevattende carboxylkolloiden de volgorde K—Na—Li optreedt, is zij bij het oleaat Li—Na—K.

Analoge verschillen treden ook in de oplosbaarheden van zouten op: voor salicylaat geldt K—Na—Li, daarentegen voor benzoaat Li—Na—K. Er zijn hier blijkbaar constitutieve invloeden in het spel, waarop wij nog terugkomen.

*Tweewaardige kationen der hoofdgroep van het periodieke systeem.* De inrichting van tabel II is geheel gelijk aan die van tabel I. Omdat gegevens betreffende de oplosbaarheden der fosphaten niet

Tabel II.  
Tweewaardige kationen (hoofdgroep).

	Volgorde toenemende omladingsconcentratie	Zouten	Volgorde toenemende oplosbaarheid (molen zout per 100 mol Water)
Eilecithine	Ca—Mg—Sr—Ba	Alkylphosphaat:	
Sojaboonenphosphatide, in alcohol oplosbaar dito in alcohol onoplosbaar	Ca—Mg—Sr—Ba Ca—Ba—Sr—Mg	Methyl- Ethyl- Propyl- Isopropyl- Isobutyl- Allyl-	Ca—Sr—Ba (Mg ontbreekt)
Na-arabinaat Na-pectinaat Na-oleaat	Ba—Sr—Ca—Mg Mg—Ca—Sr—Ba	Tartraat Oxalaat Acetaat	Ba—Ca—Sr—Mg Ca—Sr—Ba—Mg Sr—Ca—Ba—
Na-agar K-chondroitin-sulfaat Na-carrageen	Ba—Sr—Ca—Mg	Sulfaat	Ba—Sr—Ca—Mg

gevonden werden, geven wij hier de volgorde voor drie der vier kationen bij een aantal alkylphosphaten (methyl- etc.), de gegevens omtrent Mg ontbraken.

De omladingsconcentraties van eilecithine en het in alcohol oplosbare phosphatide uit sojaboonen vertoonen dezelfde volgorde als die van de oplosbaarheid der alkylphosphaten: Ca—Sr—Ba. Bij de andere twee genoemde biokolloiden is de volgorde afwijkend.

Bij de carboxylkolloiden treffen wij hetzelfde aan als boven bij de éénwaardige kationen. De volgorde bij oleaat is juist andersom als bij de overige genoemde biokolloiden. Ook wat de oplosbaarheid van zouten betreft komen verschillende volgorden voor. Bij de sulfaat-kolloiden ontmoeten wij dezelfde volgorde als bij de oplosbaarheid der sulfaten.

<sup>7)</sup> Oplosbaarheden berekend naar gegevens van A. Seidell, Solubilities (New York 1919 en 1933), de bekende Tabellen van Landolt-Börnstein, e.a.



Vergelijking der tweewaardige ionen van de neven-groepen van het periodiek systeem met die der hoofdgroepen. In tabel III is de relatieve ligging der omladingsconcentraties der neven-groepionen Zn, Cd en verder van het  $UO_2$ -ion ten opzichte van die der

Tabel III.

Vergelijking der tweewaardige ionen van de neven-groepen met die der hoofdgroepen.

	Volgorde toene-mende omla-dingsconcentratie	Zouten	Volgorde toene-mende oplosbaarheid (molen zout per 100 mol Water)
Eilecithine Sojaboonenphospha-tide in alcohol oplosbaar dito in alcohol onop-losbaar Na-gistnucleïnaat	$UO_2$ -Cd-Zn- <input type="checkbox"/>	Hydroxyde	Cd-Zn- <input type="checkbox"/>
Na-arabinaat Na-pectinaat $NH_4$ -oleaat	$UO_2$ -Cd-Zn- <input type="checkbox"/> $UO_2$ <input type="checkbox"/>	Benzoaat	Cd-Zn <input type="checkbox"/>
K-chondroitin-sulfaat Na-carragheen Na-agar	$UO_2$ <input type="checkbox"/> Cd-Zn Cd <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> $UO_2$ -Cd-Zn	Sulfaat	<input type="checkbox"/> Cd-Zn

Tabel IV.

Driewaardige kationen.

	Volgorde toene-mende omla-dingsconcentratie	Zouten	Volgorde toene-mende oplosbaarheid (molen zout per 100 mol water)
Eilecithine Sojaboonenphospha-tide Alcohol oplosbaar " onoplosbaar Na-gistnucleïnaat	Ce-La- $Co(NH_3)_6$	Dimethyl-phosphaat	Ce-La
Na-arabinaat Na-pectinaat $NH_4$ -oleaat	Ce-La- $Co(NH_3)_6$ Ce- $Co(NH_3)_6$	Oxalaat Tartraat Citraat	Ce-La
Na-agar K-chondroitin-sulfaat Na-carragheen	$Co(NH_3)_6$ -La-Ce	Sulfaat(anhy-drisch en hydraat)  m-Nitro-benzolsulfaat	La-Ce

hoofdgroep, aangegeven. De hoofdgroep zelf is hier met het teeken  aangegeven.

Bij de fosphaatkolloïden zijn de omladingsconcentraties van Zn en Cd en in het bijzonder van  $UO_2$  veel lager dan die der hoofdgroep.

In plaats van de volgorde der oplosbaarheden der fosphaten, waarover geen gegevens gevonden werden, zijn in de tabel die der hydroxyden gebruikt. Dit moege in zooverre gerechtvaardigd zijn, dat het hydroxyliion evenals de fosphaatgroep sterk polariseerbaar is.

Bij de carboxylkolloïden is het verschil in omladingsconcentraties van neven-groepionen en ionen van de hoofdgroep niet meer zoo uitgesproken, terwijl omkeering der volgorde bij sulfaat-kolloïden voorkomt. Dezelfde omkeering treedt eveneens op in de volgorde der oplosbaarheid van zoo mogelijk vergelijkbare zouten.

*Driewaardige kationen.* Bij de fosphaat- en carboxylkolloïden is de volgorde van toenemende omladingsconcentratie Ce-La- $Co(NH_3)_6$ , terwijl betreffend de oplosbaarheden — gegevens waren slechts voor Ce en La te vinden — dezelfde volgorde optreedt. De omkeering der volgorde tot  $Co(NH_3)_6$ -La-Ce bij de sulfaat-kolloïden vinden wij in de oplosbaarheid der sulfaten La-Ce terug.

*Samenvatting.* Het valt weliswaar niet te ontkennen, dat men in eenige gevallen beter vergelijkbare voorbeelden voor de volgorde der oplosbaarheden zou wenschen dan de in de literatuur toegankelijke<sup>8)</sup>. Ook bestaat bij eenige fosphatidpreparaten onzekerheid omtrent den aard der ionogene groep, welke de negatieve lading verleent<sup>9)</sup>. Niettemin is in het algemeen de analogie tusschen de volgorde der omladingsconcentraties en die der oplosbaarheden van analoge zouten bevredigend te noemen.

4. *Overgangsreeksen.* In de tot nu toe besproken metingen aan biokolloïden werden slechts de drie kleinste alkali-kationen Li, Na en K met elkaar vergeleken. Door L. T e u n i s s e n - v a n Z i j p zijn bij een fosphaat-, een carboxyl- en een sulfaat-kolloïd deze metingen herhaald en uitgebreid met Cs en Rb. Er werden als volgorde van toenemende omladingsconcentraties gevonden:

Li-Cs-Na-Rb-K fosphaatkolloïd (eilecithine)  
Cs-Rb-K-Na-Li carboxylkolloïd (pectinaat)  
Cs-Rb-K-Na-Li sulfaat-kolloïd (carragheen)

<sup>8)</sup> Daar voor een vergelijking slechts in aanmerking komen anhydrische zouten of hydraten met hetzelfde kristalwatergehalte, zijn vele data omtrent oplosbaarheid voor onze doeleinden niet te gebruiken.

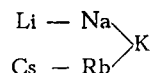
Een tweede punt betreft den aard der binding der ionogene groep. Voor een vergelijking met de sulfaat-kolloïden, zou men het liefst beschikken over data betreffende zouten van eenmaal veresterd zwavelzuur; voor een vergelijking met nucleïnat data betreffend zouten van tweemaal veresterd fosforzuur, etc.

<sup>9)</sup> Eilecithine bevat naast tweemaal veresterd fosforzuur ook choline en zou als ampholyt bij  $P_H \pm 6-7$  ongeladen moeten zijn. De negatieve lading der preparaten is mogelijk te wijten aan een geringe bijmenging van vetzuur, of waarschijnlijker fosphatidzuur met  $1 \times$  veresterde fosfaatgroep.

Gereinigde preparaten van in alcohol oplosbaar Sojaboonenphosphaatid geven bij analyse de verhouding P:N=2:1. In verband met het gevonden reciprook hexolgetal = 782 is het waarschijnlijk, dat het een ongeveer aequimoleculair mengsel van fosphatid (N:P=1:1) met fosphatidzuur is (Kolloïd-Beih. 47, 292 (1938)).



De volgorde der kationen in de beide laatste gevallen is dus die volgens afnemend ionenvolume en de plaats, die het Cs en Rb hier innemen, is dus zonder meer te verwachten. Bij het onderzochte fosphaatkolloid treedt echter een volgorde op, die tusschen deze en de extreem omgekeerde volgorde (Li—Na—K—Rb—Cs) in staat en welke wij daarom als *overgangsreeks* willen aanduiden. Wanneer men deze volgorde schrijft:



wordt zij voor een eenvoudige interpretatie toegankelijk. De volgorde Li—Na—K is in overeenstemming met een ionogene groep sterker polariseerbaar dan het water. Bij toeneming van het ionvolume neemt echter het polariseerend vermogen af en blijkbaar zijn Rb en Cs al te groot, om in het onderhavige geval nog polariseerend te werken. In ieder geval overheerscht nu de invloed van het toenemende kationvolume (afnemende hydratatie) blijkens de volgorde Cs—Rb—K.

De markante verschillen tusschen fosfaat- en carboxylkolloiden eenerzijds, sulfaat-kolloiden anderzijds, komen dus bij omlading met groote kationen niet meer in een omkeering der volgorde tot uiting.

In overeenstemming daarmee vonden *Bungenberg de Jong en Wakkie*<sup>10)</sup> bij een negental negatieve biokolloiden, voor een viertal groote organische kationen (chinine, strychnine, novocain, guanidine) zoowel bij fosfaat-, bij carboxyl- als bij sulfaat-kolloiden dezelfde volgorde der omladingsconcentraties.

Niet alleen bij de alkalikationen, doch ook bij de aardalkalikationen kunnen overgangsreeksen optreden, men vergelijke de bij de fosphaatkolloiden gevonden volgorden. Deze reeksen zijn echter niet zoo eenvoudig te interpreteren als bij het boven besproken geval der alkalikationen, en wij willen van een poging hiertoe voorloopig afzien.

5. *Constitutieve invloeden.* De tot nu toe besproken resultaten laten zien, dat uit een fysisch-chemisch oogpunt een indeeling der negatieve biokolloiden (zouten van hoogmoleculaire zuren) naar den aard hunner ionogene groepen in fosfaat-, carboxyl- en sulfaat-kolloiden vruchtbaar is. Voor hun kolloid-chemisch gedrag is hun aequivalent gewicht en de chemische samenstelling hunner ionogene groepen van primair belang.

Er zijn echter aanwijzingen, dat de polariseerbaarheid eener ionogene groep door constitutieve invloeden wijziging kan ondergaan. Het meest markante voorbeeld ontmoeten wij bij de carboxylkolloiden, waar voor het oleaat eenerzijds, voor het arabinaat etc. anderzijds volledige omgekeerde volgorden voor de alkali- en aardalkalikationen gevonden werden.

Neemt men in aanmerking, dat het oleaat geen, het arabinaat veel OH-groepen bevat, dan komt men tot de onderstelling, dat invoering van OH-groepen tot een verzwakking der polariseerbaarheid der COO-groep voeren kan.

Onderzoekingen van P. H. Teunissen, S.

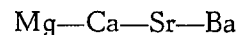
<sup>10)</sup> H. G. Bungenberg de Jong en J. G. Wakkie, *Biochem. Z.* 297 (1938).

Rosenthal en W. H. Zaayer<sup>11)</sup> betreffende de omladingsvolgorden bij trioxystearaat en hexaoxystearaat steunen deze onderstelling. Hierbij trad bovendien nog een andere factor, welke invloed op de kationenvolgorde uitoefent, n.l. de  $p_H$ , sterk naar voren. In de volgende tabel zijn de bij verschillende  $p_H$  verkregen volgorden zoodanig onder elkaar geschreven, dat de tegengestelde volgorden voor het oleaat (geldig zoowel bij  $p_H = 10$  als  $p_H = 7$ ) en voor het arabinaat (geldig zoowel bij  $p_H = 6$  als  $p_H = 10$ ) zoo geleidelijk mogelijk overbrugd worden. Deze tusschenliggende volgorden dragen ten deele weer het karakter van overgangsreeksen en het blijkt, dat bij het hexaoxystearaat bij  $p_H = 6$  reeds bijna geheel de volgorde der kationen welke voor het arabinaat gelden, optreedt.

Oleaat	$p_H$ 10—7	Mg—Ca—Sr—Ba	Li—Na—K
Trioxystearaat	$p_H$ 10	Mg—Ca, Sr—Ba	Li, Na—K
Hexaoxystearaat	$p_H$ 10	Mg—Ca, Ba—Sr	Li, Na—K
Trioxystearaat	$p_H$ 6	Ca—Mg—Sr—Ba	K—Na, Li
Hexaoxystearaat	$p_H$ 6	Ba—Ca—Sr—Mg	K—Na, Li
Arabinaat	$p_H$ 6—10	Ba—Sr—Ca—Mg	K—Na—Li

Het is te verwachten, dat ook invoering van andere „negatieve groepen” (welke gewoonlijk ook de dissociatie-constanten van zwakke zuren verhoogden) een gelijksoortigen invloed uitoefenen.

Van dit gezichtspunt uit kunnen wellicht de overgangsreeksen der aardalkalikationen, welke men bij de fosphaatkolloiden aantreft, een verklaring vinden. Alle gegevens wijzen er op, dat de fosfaatgroep aanzienlijk sterker polariseerbaar is dan het watermolecuul en men zou dus de volgorde:

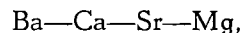


verwachten. Het dichtst hierbij komt de bij eilecithine en in alcohol oplosbaar Sojaboonenphosphatide aangetroffen overgangsreeks:

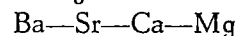


Wanneer het optreden van overgangsreeksen wijst op afnemening der polariseerbaarheid, dan is deze mogelijk te wijten aan de aanwezigheid van twee estergroeperingen in het molecuul.

Bij het nucleinaat treffen wij daarentegen aan:



d.w.z. een overgangsreeks, welke veel dichter bij de totaal omgekeerde volgorde.



staat.

In het nucleinaatmolecuul zijn echter de fosfaat-groepen direct veresterd met suikergroepen en deze weer aan purine resp. pyrimidinederivaten en is dienvolgorde een sterkere daling der polariseerbaarheid te verwachten.

*Conclusie.* De in dit overzicht besproken onderzoekingen laten zien, dat van het standpunt der negatieve biokolloiden als electrolyten de zeer gewarrelde specifieke verschillen, welke zij in hun viscositeitsbetrekkingen met kristalloidkationen vertoonen, teruggebracht kunnen worden tot bekend terrein der moderne fysische chemie. Blijkens de resultaten van een voortgezet analogo onderzoek door L. Teunissen

<sup>11)</sup> P. H. Teunissen, S. Rosenthal en W. H. Zaayer, *Rec. trav. chim.* 57, 929 (1938).

sen—van Zijp<sup>12)</sup> geldt hetzelfde voor uitgesproken ampholyten (eiwitten), zoowel in hun gedrag ten opzichte van kationen, wanneer zij negatief geladen zijn, alsook ten opzichte van anionen, wanneer zij een positieve lading dragen.

Men kan dus algemeener zeggen, dat voor bestudeering van den invloed van electrolyten op biokolloiden de beschouwingswijze van de chemische binding als electrostatisch verschijnsel zeer vruchtbaar is gebleken.

#### Discussie:

Ir. H. E. Hirsch vraagt: 1. Is Uws inziens de uitzouting van zeep met een analoog verschijnsel te verklaren als de door U besprokene? 2. Is de invloed bekend van glycerine in plaats van alcohol op uitvlokkingen?

Prof. Bungenberg de Jong antwoordt op vraag 1:

Bij de omladingsverschijnselen der negatief geladen biokolloiden speelt de aard van het (éénwaardige) anion slechts een zeer geringe rol. Bij de uitzouting van zeepen daarentegen is deze invloed (bij constant gehouden kation) zeer groot. De uitzouting van zeepen is dus geen analoog verschijnsel, maar veeleer op te vatten als een verdringing der zeep uit de oplossing, omdat het milieu door de groote hoeveelheid ionen van het zout te polair wordt.

Ter beantwoording van vraag 2 zegt hij: De invloed van glycerine op de omladingsconcentraties is niet onderzocht.

Dr. J. A. A. Ketelaar vraagt: In fig. 1 blijkt het  $\text{NH}_4$ -ion in te liggen tusschen het Li-ion en het Na-ion. Zou hier wellicht een multipoleffect een rol spelen, evenals bij het  $\text{UO}_2$ -ion?

Het antwoord van spreker luidt: De plaatsing van het  $\text{NH}_4$ -ion ten opzichte der alkali-kationen is slechts bij een carboxylkolloid (arabinaat) nagegaan, niet echter bij sulfaat- resp. fosfaat-kolloiden. Het is dus niet mogelijk op grond van experimenteele gegevens een antwoord op de gestelde vraag te geven.

Dr. J. H. de Boer vraagt: De helling van de lijnen in fig. 1 van rechts onder naar links boven voert U tot de conclusie, dat alcohol niet uitsluitend werkt als dehydratiemiddel. Volgens de oude opvatting echter zou men toch juist, dank zij de dehydratie, deze helling verwachten. Bedoelt U met „de versterking der adsorptie” misschien de dehydrateerende werking van alcohol op de kationen?

Spreker antwoordt: Volgens de oude opvatting zou uitviokking bij verhooging der alcoholconcentratie bij een lagere electrolytconcentratie geschieden. De lijnen van fig. 1 hebben betrekking op uitvlokkingsmaxima en deze maxima voorziet de oude opvatting niet. Dat alcohol de adsorptie van kationen bevordert, blijkt uit de verlaging der omladingsconcentraties bij stijgende alcoholconcentraties.

Deze invloed kan worden toegeschreven aan een verlaging der dielectriciteitsconstante van het milieu, waardoor de attractie tusschen kation en negatieve geïoniseerde groep van het biokolloid toeneemt. Men vergelijk de daling der oplosbaarheid van zouten als KCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  etc. bij toenemende alcoholconcentratie.

Dr. E. Verwey merkt op: Behalve de electrostatische actie van het ion op de polaire groep van het kolloid kan men ook nog de werking van de polaire groep op het door uitwisseling vastgelegde ion in de beschouwing betrekken. Bijvoorbeeld: het groote verschil in de vlokkende werking bij het Arabische gom-sol van het  $\text{Ag}^+$ -ion en het  $\text{Na}^+$ -ion, die ongeveer even groot zijn, hangt blijkbaar samen met de groote polariseerbaarheid van het  $\text{Ag}^+$ -ion. Verder spelen ook hier de van der Waals—Londenkrachten nog een rol in de wisselwerking tusschen ion en groep.

Hierop antwoordt de spreker: De nuttigheid van een dergelijke beschouwing blijkt in het feitenmateriaal inderdaad maar ook alleen bij het Ag-ion. Bij de sulfaat-kolloiden zou men bij verwaarloozing van dezen factor verwachten, dat Ag. bij hogere concentratie ontleedt, dan K, Na en Li. Bij de oplosbaarheidsregels van anorganische zouten nemen de zilverzouten dezelfde bijzondere positie in (vergelijk Tabel I).  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  is moeilijker oplosbaar dan  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Aanwijzingen voor het meedoen van van der Waals—Londenkrachten komen in het feitenmateriaal niet tot uiting.

Na de lunch verkreeg Drs. J. P. W. A. van Braam Houckgeest het woord voor zijn lezing over „Dissocieerend vermogen van gechloreerde koolwaterstoffen”.

1. Het dissocieerend vermogen van een oplosmiddel is het vermogen, stoffen in oplossing te brengen, geheel of ten deele in den vorm van ionen. Dit vermogen wordt o.a. bepaald door de waarde van de dielectrische constante der vloeistof, wat tot uitdrukking komt in den bekenden regel van Nernst en Thomson. Het spreekt echter van zelf, dat deze regel slechts in groote trekken opgaat, want de dielectrische constante is een macroscopische grootheid van een continu gedacht medium, terwijl het bij het proces der electrolytische dissociatie in laatste instantie gaat om de wisselwerking tusschen de deeltjes van oplosmiddel en opgeloste stof.

Het doel van het hier te bespreken onderzoek was, een poging te doen een nauwkeuriger beeld te krijgen van de factoren, die de electrolytische dissociatie bepalen. Hierbij zullen we ons voorloopig tot kwalitatieve beschouwingen moeten beperken.

Bij het oplossen van een kristal tot ionen moet de roosterenergie worden toegevoerd. De ontstane ionen worden gesolvateerd en hierbij komt de solvatatie-energie vrij, hetgeen het dissociatieproces energetisch plausibel maakt. De grootte van de solvatatie-energie wordt bepaald door eigenschappen als lading, straal en polariseerbaarheid van ionen en oplosmiddelmoleculen. Naast de polariseerbaarheid en grootte is ook van belang de fijnere structuur der deeltjes. Dit bleek o.a. het geval te zijn bij gechloreerde koolwaterstoffen, met name aethaan, waarin 2 of meer chlooratomen zijn ingevoerd. Reeds eerder is uiteengezet<sup>1)</sup>, dat het waarschijnlijk geacht moet worden, dat de positieve pool van de dipool C—Cl, die in het koolstofatoom ligt, de actieve pool is en dat deze kan worden afgeschermd door chloor-

<sup>12)</sup> L. Teunissen—van Zijp, Proefschrift 1938, Leiden.

<sup>1)</sup> J. P. W. A. van Braam Houckgeest, Chem. Weekblad 34, 318 (1937).

atomen, methyl- of phenylgroepen. Met behulp van deze onderstelling konden plausibel gemaakt worden de verschillen in oplosbaarheid tusschen tetra-alkylammoniumchloriden, -bromiden en -jodiden in de genoemde oplosmiddelen. Invoering van meer chlooratomen kan door de afschermdende werking een daling in oplosbaarheid tengevolge hebben; daar staat echter tegenover, dat de polariseerbaarheid van het oplosmiddelmolecule toeneemt en dit werkt in de andere richting. Immers: de afscherming doet de solvatatie-energie dalen, terwijl deze energie grooter wordt bij toeneming van de polariseerbaarheid.

We kunnen ons nu afvragen, wat het effect van deze factoren zal zijn op het dissociërend vermogen van de genoemde aethaanderivaten. Vergelijken we eerst  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  met  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ , dan kunnen we het volgende opmerken:

Het molecule  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  bevat twee dipolen C—Cl, waarvan de actieve einden niet zijn afgeschermd.

$\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  daarentegen bevat 1 dipool, waarvan het actieve einde is afgeschermd door 2 chlooratomen en een methylgroep. We moeten dus het grootste dissociërend vermogen verwachten bij  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ . Op dezelfde gronden moeten we bij  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  een grooter dissociërend vermogen verwachten dan bij  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ . Daar de afschermdende werking der chlooratomen pas merkbaar begint te worden, wanneer 3 chlooratomen om 1 koolstofatoom zitten, zal  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$  een grooter dissociërend vermogen hebben dan  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$ . Tenslotte zal  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$  lijken op  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$ .

Behalve deze vergelijking in horizontale richting kunnen we ook in verticale richting vergelijken. We hebben dan ten eerste de reeks  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ ,  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ . Reeds eerder werd opgemerkt, dat 2 factoren elkaar tegenwerken bij de invoering van meer chlooratomen: grootere afscherming en grootere polariseerbaarheid zijn het gevolg. Het is moeilijk van te voren te voorspellen, welke van de 2 de overhand zal hebben; bij de bespreking der experimentele resultaten zal hierop worden teruggekomen. Ten tweede hebben we de reeks  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ . Bij den overgang  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCl}_2$  is het verschil vooral gelegen in de stijging in polariseerbaarheid: het experiment leert, dat  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  het grootste dissociërend vermogen van de twee heeft. Dit beteekent, dat er nog geen afscherming optreedt; deze wordt pas merkbaar bij  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , dat een zeer klein dissociërend vermogen heeft.

2. Ten einde bovenstaande beschouwingen te verifiëren, werd getracht den dissociatietoestand van een electrolyt in de genoemde oplosmiddelen na te gaan. Als electrolyt werd gekozen tetra-normaal-propyl-ammoniumjodide,  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$ . Als oplosmiddelen dienden:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ . Daar de oplosbaarheid van het gebruikte zout in deze oplosmiddelen sterk uiteenloopt<sup>1)</sup>, verschilden de door te meten concentratiegebieden in uitgestrektheid. In alle oplosmiddelen werd het geheele gebied gemeten, echter is voor het oogenblik alleen het gebied der hoge verdunningen van belang. In  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  en  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$

lost het zout niet op, het dissociërvormogen van deze oplosmiddelen kunnen we nul noemen.

De weerstandsmetingen werden uitgevoerd met een brug van Wheatstone. Als stroombron werd een triodegenerator gebruikt, zooals beschreven door Aten, Boerlage en Cannegieter<sup>2)</sup>. De bekende weerstand ging tot 100.000 ohm, parallel aan dezen weerstand stond een variabele condensatorenbank, die capaciteiten kon leveren van 25  $\mu\text{F}$  tot 1  $\mu\text{F}$ . Parallel aan het vaatje stond nog een draai-condensator van 500 cm. De brug was van een indirecte aarding via een aardbrug voorzien. Tusschen brug en telefoon was een 2-trapsversterker geschakeld. Fig. 1 toont het schakelschema.

Alle metingen werden bij 25° C uitgevoerd. Daar de te meten specifieke weerstanden zeer hoog waren, werd een vaatje met kleine weerstandscapaciteit gebruikt, de waarde was ongeveer 0.02. De ijking geschiedde met een KCl-oplossing, die ongeveer 0.001 n was en waarvan het specifiek geleidingsvermogen eerst in een vaatje met bekende capaciteit bepaald was. De elektroden waren slechts zeer zwak geplati-

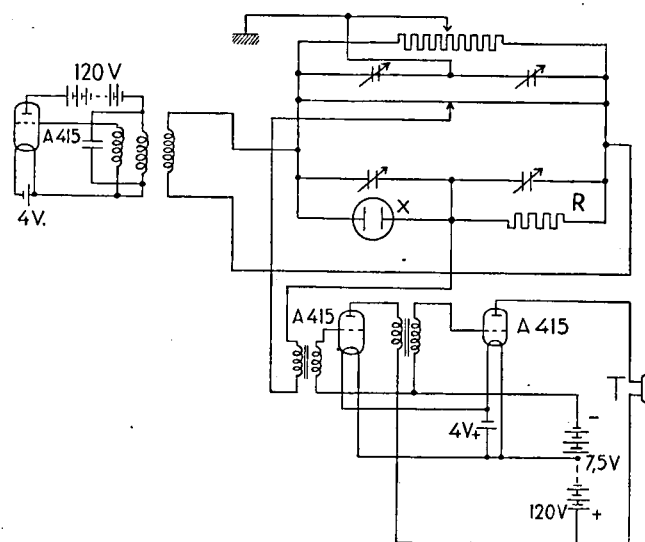


Fig. 1.

neerd, om het risico van adsorptie te ontgaan; wanneer het vaatje buiten gebruik was, werden ze kortgesloten.

De verdunningen werden als volgt bereid. In een bovenphosphor-pentoxide gedroogde maatkolf werd een stamoplossing bereid, die ongeveer 0.005 normaal was. Voor het gebied der hoogste verdunningen werd deze oplossing nog een 10 tot 50 maal verdund. Aan het vaatje was met een slijpstuk een microburet bevestigd, waaruit de stamoplossing kon worden toegedruppeld. Op deze manier kon een reeks concentraties, beginnend bij de laagste, worden door-gemeten.

Door ver gaande zuivering werd er naar gestreefd het eigen geleidingsvermogen der oplosmiddelen zoo klein mogelijk te houden. Verder behooren de oplossingen kleurloos te zijn; deze eisch gaf geen moeilijkheden, behalve met  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ , dat hardnekkig weerstand bleef bieden aan alle pogingen om het te zuiveren. Het eigen geleidingsvermogen der andere

<sup>2)</sup> A. H. W. Aten, L. M. Boerlage en D. Cannegieter, Chem. Weekblad 26. 426 (1929).

oplosmiddelen lag beneden  $1.10^{-8}$ , bij  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  was de kleinste waarde, die bereikt werd  $2.10^{-8}$ ; meestal daalde zij niet beneden 4 tot  $6.10^{-8}$ . De oplossingen waren in dit oplosmiddel ook meestal geel gekleurd door vrijgekomen jodium.

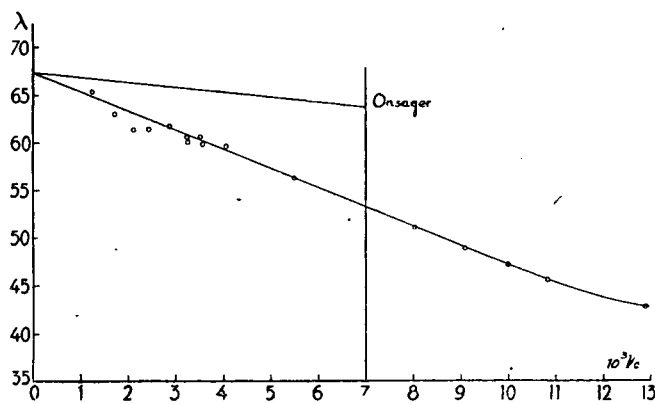
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  (figuur 2).

Tabel I.

$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$  in  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  bij  $25^\circ$ . Theoretische vergelijking volgens Onsager:  $\lambda_c = 67.3 - 508.5 \sqrt{c}$ .

1 $\sqrt{c}$	2 $c$	3 $\nu$	4 $\lambda$	5 $\lambda/\lambda_\infty$	6 $\alpha$
0	0	$\infty$	67.3	1	1
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.10^{-6}$	1.000.000	65.3	0.970	0.977
$2.0 \cdot 10^{-3}$	$4.10^{-6}$	250.000	63.3	0.940	0.954
$3.0 \cdot 10^{-3}$	$9.10^{-6}$	111.100	61.3	0.910	0.931
$4.0 \cdot 10^{-3}$	$16.10^{-6}$	62.500	59.3	0.880	0.906
$5.0 \cdot 10^{-3}$	$25.10^{-6}$	40.000	57.3	0.850	0.882
$6.0 \cdot 10^{-3}$	$36.10^{-6}$	27.800	55.3	0.820	0.857
$7.0 \cdot 10^{-3}$	$49.10^{-6}$	20.420	53.3	0.790	0.831

Vroeger had Walden reeds nauwkeurige metingen in  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  uitgevoerd<sup>3)</sup>. Hij vond in het



$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$  in  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$

Fig. 2.

gebied der verdunningen boven  $\nu = 20.000$  in het  $\lambda-\sqrt{c}$ -diagram een rechte lijn. In dit gebied geldt dus de  $\sqrt{c}$ -wet van Kohlrausch. De verdunning  $\nu$ , waarbij het rechte stuk ophoudt, voldoet aan de betrekking:  $\epsilon \nu^2 \bar{\nu} = 272$ . Hierin is  $\epsilon$  de diëlectrische constante van het oplosmiddel. Door extrapolatie vond Walden voor  $\lambda_\infty$  een waarde 67.3, voor den richtingscoëfficiënt van de rechte lijn  $a$  een waarde 2030. Kraus en Bray<sup>4)</sup> geven voor  $\lambda_\infty$  een waarde  $66.7 \pm 2$ , maar deze waarde lijkt mij minder betrouwbaar dan die van Walden, omdat de metingen van Kraus en Bray niet verder gaan dan  $\nu = 30.000$ .

Bovenstaande resultaten heb ik vrijwel kunnen bevestigen: voor  $\lambda_\infty$  werd gevonden 66.7, voor  $a$  de waarde 1900.

$\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ . (Figuur 3).

<sup>3)</sup> P. Walden en G. Busch, Z. physik. Chem. A 140 89 (1929).

Ostwald-Drucker, Handb. der allgem. Chemie, IV. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, II, 333 e. v.

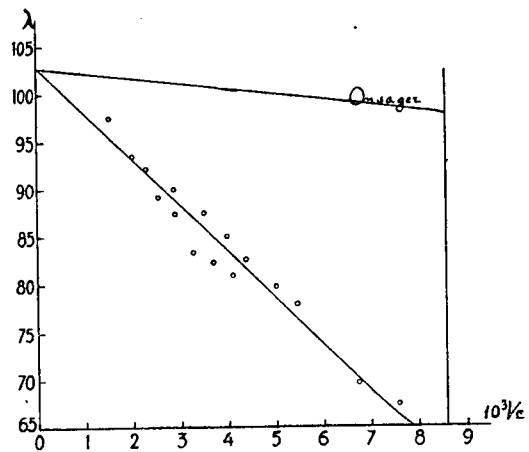
<sup>4)</sup> Ch. A. Kraus en W. Bray, J. Am. Chem. Soc. 35, 1383 (1913).

Tabel II.

$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$  in  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  bij  $25^\circ$ . Onsager-curve:  
 $\lambda_c = 102.8 - 768.9 \sqrt{c}$ .

1 $\sqrt{c}$	2 $c$	3 $\nu$	4 $\lambda$	5 $\lambda/\lambda_\infty$	6 $\alpha$
0	0	0	102.8	1	1
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.10^{-6}$	1.000.000	98.0	0.954	0.960
$2.0 \cdot 10^{-3}$	$4.10^{-6}$	250.000	93.1	0.906	0.919
$3.0 \cdot 10^{-3}$	$9.10^{-6}$	111.000	88.2	0.858	0.877
$4.0 \cdot 10^{-3}$	$16.10^{-6}$	62.500	83.4	0.810	0.834
$5.0 \cdot 10^{-3}$	$25.10^{-6}$	40.000	78.5	0.762	0.791
$6.0 \cdot 10^{-3}$	$36.10^{-6}$	27.800	73.6	0.716	0.745
$7.0 \cdot 10^{-3}$	$49.10^{-6}$	20.420	68.8	0.670	0.700

Met dit oplosmiddel werden geen betrouwbare uitkomsten verkregen. Wanneer Walden's regel  $\lambda_\infty \eta_\infty = \text{constant}$  juist is, moet  $\lambda_\infty$  hier 110.6 zijn. Enkele der door mij uitgevoerde metingen komen hiermede eenigermate overeen; voor  $\lambda_\infty$  werd 102.8 gevonden, voor den richtingscoëfficiënt  $a$  4850. Uit den regel  $\epsilon \nu^2 \bar{\nu} = 272$  voor de verdunningsgrens, waarboven de curve recht is, volgt een waarde voor  $\nu$  van 16.000, wat overeenkomt met een  $\sqrt{c} = 7.9 \cdot 10^{-3}$ . Dit komt tamelijk goed uit.



$\text{CH}_3\text{CHCl}_2$

Fig. 3.

$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  (figuur 4).

Tabel III.

$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$  in  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  bij  $25^\circ$ . Onsager-curve:  
 $\lambda_c = 27.8 - 400 \sqrt{c}$ .

1 $\sqrt{c}$	2 $c$	3 $\nu$	4 $\lambda$	5 $\lambda/\lambda_\infty$	6 $\alpha$
0	0	$\infty$	27.8	1	1
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.10^{-6}$	1.000.000	24.9	0.895	0.908
$2.0 \cdot 10^{-3}$	$4.10^{-6}$	250.000	22.2	0.797	0.818
$3.0 \cdot 10^{-3}$	$9.10^{-6}$	111.100	19.4	0.698	0.725
$4.0 \cdot 10^{-3}$	$16.10^{-6}$	62.500	16.6	0.598	0.630

De regel  $\lambda_\infty \eta_\infty = \text{constant}$  eischt in dit oplosmiddel een  $\lambda_\infty$  van 48.3, terwijl de regel  $\epsilon \nu^2 \bar{\nu} = 272$  voor de verdunning, waarboven de  $\lambda-\sqrt{c}$ -curve recht is, een waarde van 57.000 aangeeft. Gevonden werd het volgende: bij  $\nu = 50.000$  begint de curve van een rechte lijn af te wijken; dit komt dus vrij goed met den regel van Walden overeen. Echter werd voor  $\lambda_\infty$  een waarde 27.8 gevonden en voor den richtingscoëfficiënt  $a$  2800. De regel  $\lambda_\infty \eta_\infty = \text{constant}$  gaat dus heelemaal niet op. Volledigheidshalve moet er

op gewezen worden, dat 1 of 2 punten gevonden werden, in de grafiek met ? aangeduid, die op een

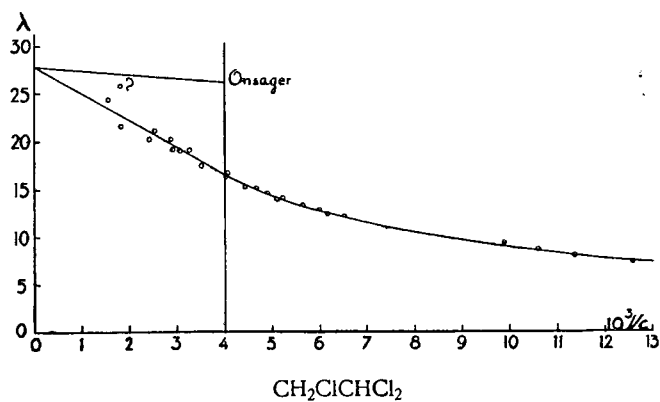


Fig. 4.

hogere waarde van  $\lambda_{\infty}$  schijnen te wijzen. Zou de curve echter inderdaad op dat punt nog scherp omhoog buigen, dan gaat de regel  $\epsilon\sqrt{\nu} = 272$  voor de grensverdunning van het rechte stuk niet op.

Een dergelijk verloop is m.i. onwaarschijnlijk; wanneer afwijkingen van het rechtlijnig verloop op zouden treden, zou ik eerder een afwijking naar beneden dan naar boven verwachten. Voor  $\lambda_{\infty}$  wordt daarom gerekend met de waarde 27.8.

$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$  (figuur 5).

Tabel IV.

$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$  in  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$  bij  $25^\circ$ . Onsager-curve:  
 $\lambda_c = 31.56 - 318.9\sqrt{c}$ .

1 $\sqrt{c}$	2 $c$	3 $\nu$	4 $\lambda$	5 $\lambda/\lambda_{\infty}$	6 $\alpha$
0	0	$\infty$	31.56	1	6
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.10^{-6}$	1.000.000	29.3	0.928	0.939
$2.0 \cdot 10^{-3}$	$4.10^{-6}$	250.000	27.1	0.859	0.875
$3.0 \cdot 10^{-3}$	$9.10^{-6}$	111.100	24.9	0.791	0.810
$4.0 \cdot 10^{-3}$	$16.10^{-6}$	62.500	22.6	0.719	0.743
$5.0 \cdot 10^{-3}$	$25.10^{-6}$	40.000	20.4	0.650	0.674

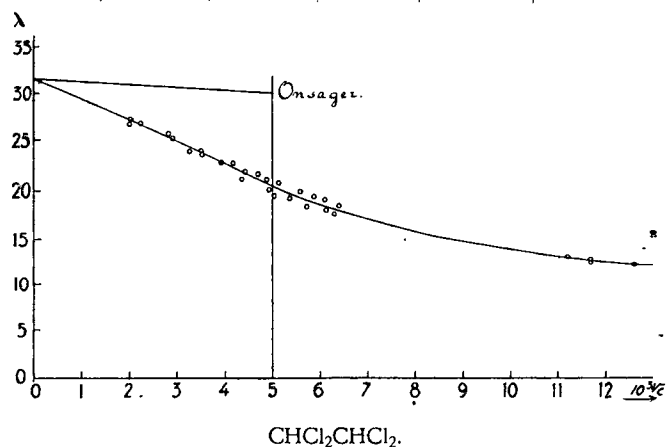


Fig. 5.

Dit oplosmiddel voldoet, in tegenstelling met het vorige, aan beide regels van Walden. Uit den regel  $\lambda_{\infty}\eta_{\infty} = \text{constant}$  berekent Walden voor  $\lambda_{\infty}$  de waarde  $31.9^5$ . Voor de grensverdunning van het rechte stuk wordt geëischt 37.000; experimenteel

<sup>5)</sup> P. Walden en H. Gloy, Z. physik. Chem. A 144, 395 (1929).

werd voor  $\lambda_{\infty}$  gevonden 31.56, voor de grensverdunning 40.000.

$\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$  (figuur 6).

Tabel V.

$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$  in  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$  bij  $25^\circ$ . Onsager-curve:  
 $\lambda_c = 37.6 - 568.6\sqrt{c}$ .

$\sqrt{c}$	$c$	$\nu$	$\lambda$	$\lambda/\lambda_{\infty}$	$\lambda$	$\lambda/\lambda_{\infty}$
0	0	$\infty$	37.6	1	2.1	1
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.10^{-6}$	1.000.000	?	?	?	?
$2.0 \cdot 10^{-3}$	$4.10^{-6}$	250.000	1.33	0.035 <sub>4</sub>	1.33	0.633
$3.0 \cdot 10^{-3}$	$9.10^{-6}$	111.100	1.00	0.026 <sub>6</sub>	1.00	0.476
$4.0 \cdot 10^{-3}$	$16.10^{-6}$	62.500	0.77	0.020 <sub>5</sub>	0.77	0.366
$5.0 \cdot 10^{-3}$	$25.10^{-6}$	40.000	0.64	0.017 <sub>0</sub>	0.64	0.305

Hier vinden we een heel ander beeld dan in de vorige oplosmiddelen. De oplosbaarheid van  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$  in  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$  is heel klein en voor  $\lambda$  worden zeer kleine waarden gevonden. De regel  $\lambda_{\infty}\eta_{\infty} = \text{constant}$  voorspelt een  $\lambda_{\infty} = 37.6$ . Verder moet de curve recht zijn bij verdunningen  $> 102.000$ . Beneden deze grens heb ik slechts 3 punten gemeten,

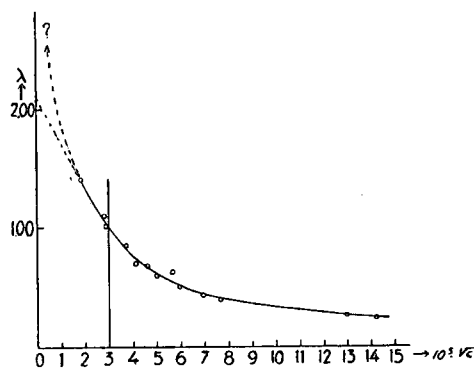


Fig. 6.

te weinig dus om van het verdere verloop iets te zeggen; te meer omdat juist hier de lijn steiler gaat lopen. We kunnen alleen zeggen, dat  $\lambda_{\infty}$  wel groter dan 2.1 zal zijn en maximaal de waarde 37.6 kan hebben. Met deze 2 grenzen heb ik gerekend.

$\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ .

In dit oplosmiddel lost het zout ook heel slecht op. De voor  $\lambda$  gevonden waarden zijn buitengewoon klein: bij een verdunning 29.800 werd voor  $\lambda$  gevonden 0.0113. Theoretisch moet  $\lambda_{\infty}$  hier ongeveer 24.3 zijn, terwijl de curve recht moet zijn boven  $\nu = 430.000$ . Dit gebied is al heel lastig te meten.

3. Zoals in het begin van 2 werd gezegd, was het erom te doen, den dissociatietoestand van de gebruikte electrolyt na te gaan. De vraag is nu, hoe we uit de gevonden waarden van het aequivalent geleidingsvermogen een enigszins betrouwbaren dissociatiegraad kunnen berekenen. Dit is een der belangrijkste problemen, die zich bij electrolytoplossingen voordoen en er is een eigenaardige moeilijkheid aan verbonden. Om nl. iets naders te kunnen zeggen over een grootheid als de dissociatiegraad, moet men in elk geval weten, hoe groot  $\lambda_{\infty}$  is. Uit de gevonden cijfers is nu een  $\lambda_{\infty}$  geëxtrapoleerd, met behulp van

de methode der kleinste quadraten, waarbij werd aangenomen, dat het laatste stuk van de  $\lambda\sqrt{c}$ -curve recht is. Dit beteekent, dat men aanneemt, dat de  $\sqrt{c}$ -wet van Kohlrausch geldt. Deze wet heeft een theoretische basis gekregen door de theorie van Debye en Hückel, een volledige dissociatie onderstellend. Men zou dus voor het gebied, waar de lijn recht is, tot een dissociatiegraad 1 moeten concluderen.

Nu doet zich echter het volgende voor: Onsager geeft als vergelijking van de rechte lijn de formule

$$\lambda_c = \lambda_\infty - \left( \frac{8.18.10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} z^2 \lambda_\infty + \frac{82.1z}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right) \sqrt{z c}$$

waarin  $\lambda_c$  = equivalent geleidingsvermogen bij de concentratie  $c$ ,  $\lambda_\infty$  = equivalent geleidingsvermogen bij de concentratie 0 ( $v = \infty$ ),  $z$  = lading der ionen,  $\epsilon$  = diëlectrische constante van het oplosmiddel,  $\eta$  = viscositeit van het oplosmiddel,  $T$  = absolute temperatuur,  $c$  = concentratie in mol. per liter.

In bovenstaanden vorm geldt de formule voor binaire electrolyten. De grootte, die voor  $\sqrt{z c}$  staat, is de richtingscoëfficiënt en bij berekening blijkt, dat de waarden, die de formule levert, voor alle door mij gebruikte oplosmiddelen veel kleiner zijn dan de experimenteële. Zooals ook uit de grafieken 2, 3, 4 en 5 blijkt, beteekent dit, dat de experimenteël gevonden lijnen veel steiler dalen. Hieruit heb ik geconcludeerd, dat de dissociatiegraad kleiner dan 1 is. Op de volgende wijze is getracht de waarde van den dissociatiegraad te berekenen: de grondvergelijking voor een onvolledig gedissocieerde electrolyt luidt als volgt:

$$\frac{\lambda_c}{\alpha} = \lambda_\infty - \left( \frac{8.18.10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} z^2 \lambda_\infty + \frac{82.1z}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right) \sqrt{z \alpha c}$$

Uit deze formule kunnen we den dissociatiegraad berekenen<sup>6)</sup>. Het gevaar bij deze werkwijze ligt m.i. hierin, dat er kans is, dat de  $\lambda\sqrt{c}$ -curve pseudolineair is en in het gebied der hoogste verdunningen naar beneden buigt. Juist wanneer de hypothese van onvolledige dissociatie goed is, bestaat dit gevaar: men vergelijkte in dit verband het artikel van van Ginkel<sup>7)</sup>. Als de lijn op het laatste traject omhoog buigt, is  $\lambda_\infty$  kleiner dan hier wordt aangenomen, zoodat de voor den dissociatiegraad gevonden waarden niet geheel juist kunnen zijn. Hier staat tegenover, dat de gebruikte  $\lambda$ -waarden wel niet zoo heel veel te groot zullen zijn, zoodat het betoog niet wordt aangetast.

De dissociatiegraden werden voor de oplosmiddelen  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  en  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$  berekend; de verkregen waarden zijn verzameld in de tabellen I, II, III en IV. Tabel V geeft de voor  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$  gevonden cijfers, fig. 6 toont het verloop van de  $\lambda\sqrt{c}$ -curve in dit oplosmiddel. In dit geval is geen poging gedaan om „ware” dissociatiegraden te berekenen, slechts is aangegeven de verandering van het quotient  $\lambda/\lambda_\infty$  voor de maximum- en minimumwaarde van  $\lambda_\infty$ .

De volgende conclusies schijnen mij gerechtvaardigd: Zooals voorspeld werd, heeft  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  een grooter dissociërend vermogen dan  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  en  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$  hebben een grooter

dissocierend vermogen dan resp.  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  en  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$ . Bij vergelijking van  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  en  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$  blijkt, dat  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  het kleinste dissociërend vermogen heeft. De oorzaak hiervan is niet goed in te zien.  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  heeft wel de kleinste diëlectrische constante van deze 3 oplosmiddelen, maar er is geen bepaalde reden om aan te nemen, dat dit een dergelijk effect zou hebben. Blijkbaar heeft  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$  een voorkeur om in  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  voor een tamelijk groot deel in den vorm van moleculen op te lossen. Dit is op zich zelf heel goed denkbaar; volgens mededeeling van Prof. van Arkel heeft de solvatatie-energie van een dipoolmolecule een grootte, die vergelijkbaar is met die van een enkel ion. Niet duidelijk is echter, waarom het oplossen tot moleculen juist in  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  zooveel meer optreedt dan in de andere oplosmiddelen. Terwijl, zooals ook te verwachten is, het dissociërend vermogen over het algemeen parallel gaat aan het oplossend vermogen, vormt de reeks  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$  en  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$  hierop een uitzondering. Het is echter de eenige; in alle andere gevallen is er een duidelijke analogie tusschen de twee verschijnselen.

#### Discussie:

Prof. A t e n vraagt: 1e. Was een zoo groote capaciteit als  $1 \mu\text{F}$  noodig? 2e. Blijft  $\lambda = f(c^{1/2})$  lineair, als  $a$  niet gelijk is, daar  $a$  een lineaire functie is van  $c$  en niet van  $c^{1/2}$ ? 3e. Is er een scherpe scheiding te maken tusschen het rechte stuk van de lijn  $\lambda = f(c^{1/2}, a)$  en het kromme stuk?

De spreker antwoordt hierop ad 1: De grootte van de capaciteit, die noodig was, werd beïnvloed door het karakter der elektroden: de platineering hiervan was uiterst zwak. De capaciteiten, die in het gebied der verdunde oplossingen noodig waren, hadden een grootte van enkele honderden  $\mu\mu\text{F}$ . Die van de orde van  $1 \mu\text{F}$  waren alleen noodig bij enkele zeer geconcentreerde oplossingen, welke een lagen weerstand hadden. Ad 2: Ook wanneer  $a$  een lineaire functie is van  $c^{1/2}$ , is  $\lambda = f(c^{1/2}, a)$  geen rechte meer. Waarschijnlijk treedt in het gebied der zeer verdunde oplossingen een afbuiging naar beneden op, d.w.z.  $\lambda_\infty$  heeft een kleinere waarde dan wordt gevonden door lineaire extrapolatie. Echter is het verschil waarschijnlijk slechts klein. Ad 3: Ja. De vergelijking van het lineaire stuk was gevonden met de methode der kleinste kwadraten. Boven een bepaalde waarde van  $\sqrt{c}$  begint een duidelijke, steeds aangroeiende en eenzijdige afwijking op te treden tusschen de experimenteël gevonden punten en de rechte.

Drs. S t a v e r m a n vraagt: Is het niet gevaarlijk, moleculen met verschillende aantallen Cl-atomen te vergelijken, omdat alleen reeds de grootte van het molecuul invloed kan hebben op de oplosbaarheid?

Sprekers antwoord luidt: Wanneer het aantal chlooratomen in het molecuul van het oplosmiddel stijgt, neemt de polariseerbaarheid ervan toe en deze stijging zal waarschijnlijk het oplossend vermogen vergrooten. Daarnaast wordt het molecuul grooter, zooals in Uw vraag wordt opgemerkt en vermoedelijk zal dit feit zijn werking in dezelfde richting doen gevoelen. Polariseerbaarheid en oppervlak gaan in zekeren zin parallel.

Prof. v a n A r k e l merkt op: Bij de verklaring van

<sup>6)</sup> H. Falkenhagen, *Elektrolyte* 1932, pag. 299 e.v.

<sup>7)</sup> J. G. van Ginkel, *Rec. trav. chim.* 56, 155 (1937).

de daling der oplosbaarheid in de reeks chloride-jodide moet ook in rekening worden gebracht het algemeene effect, dat groote ionen *altijd* aanleiding geven tot kleinere oplosbaarheid.

Het antwoord van spreker luidde, dat het op zichzelf misschien niet zoo merkwaardig is, dat het jodide in het algemeen de kleinste oplosbaarheid vertoont; maar het feit, dat een vergroting van het kation het omgekeerde effect heeft als de vergroting van het anion, zooals blijkt bij vergelijking van  $N(CH_3)_4^-$ ,  $N(C_2H_5)_4^-$  en  $N(C_3H_7)_4^-$ -zouten, doet vermoeden, dat voor dit verschillend gedrag een bijzondere oorzaak bestaat. Spreker heeft die gezocht in den aard van de dipolen van het oplosmiddel-molecuul.

Dr. J. M. Stevens vraagt: Is er iets bekend van het dissocierend vermogen van de gechlorideerde aethenen? Het zou n.l. heel interessant zijn, het oplossend en ioniseerend vermogen te bestudeeren van  $C_2Cl_6$ ; deze stof is helaas vast en we moeten daarom volstaan met analoge stoffen als  $C_2Cl_4$  enz.

Bij diverse problemen, die met de cohaesie samenhangen, is vroeger dikwijls aangenomen, dat de werking van de partiele dipolen van de  $CCl_3$ -groepen naar buiten praktisch te verwaarloozen is. Toch zijn er thans goede redenen om aan te nemen, dat dit niet het geval is. Zijn er dus gegevens bekend over het oplossend en dissocierend vermogen van de gechlorideerde aethenen?

Spreker antwoordt: Over het dissocierend vermogen van  $C_2Cl_6$  is, voorzover mij bekend, niets te vinden; wel zijn eenige gegevens bekend van gechlorideerde aethenen o.a. bij Walden (*Z. physik. Chem. A* 144, 395 (1929)), waar  $CHCl:CHCl$  ter sprake komt. Zie ook *Z. physik. Chem. A* 147, 1 (1930), waarin o.a.  $CHCl:CCl_2$  voorkomt.

### CHEMISCHE KRINGEN.

*Rotterdamsche Chemische Kring.* Vergadering en tevens feestelijke herdenking van het 25-jarig bestaan van den Kring op Maandag 14 November 1938, 's avonds 8 uur, in Restaurant Bristol, ingang Hotel Coomans, Hoofdstee 12.

Agenda: 1. Opening. 2. Prof. Dr. A. J. Kluyver (Delft), „Het koolzuur in de biochemie“. 3. Souper, aangeboden door den Kring aan leden en genoodigden.

\* \* \*

*Utrechtsche Chemische Kring.* In de vergadering van 10 November sprak Dr. H. W. Talen (Breda) over „Moderne lakken“ en in die van 11 November (in een buitengewone vergadering in samenwerking met de studentenverenigingen) Prof. Dr. George Barger (Edinburgh) over „Moederkoorn-alkaloiden“.

Het bestuur van den kring is sinds 13 October j.l. als volgt samengesteld: Prof. Dr. H. R. Kruyt, voorzitter; Ir. W. Sturm, onder-voorzitter; Dr. K. Piepenbroek, secretaris-penningmeester (Prof. L. Broekemalaan 16, Utrecht).

### PERSONALIA, ENZ. \*)

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer L. van Buren Lensink.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heeren J. L. Leefers en A. P. Pelten.

\* \* \*

\*) Berichten voor deze rubriek zijn steeds welkom.

President en commissarissen der N.V. Philips gloeilampen-fabrieken hebben met ingang van 1 November j.l. tot onder-directeur benoemd Ir. H. Hesselink. Deze werd 7 Juli 1894 te Varsseveld geboren. Na de H.B.S. te Zutphen te hebben doorlopen, bezocht hij vervolgens de Technische Hoogeschool te Delft, waar hij als scheikundig ingenieur afstudeerde. Daarna bekleedde hij een leidende functie in verschillende textiel-bedrijven. Op 15 Juli 1928 trad Ir. Hesselink bij de N.V. Philips in dienst, waar hij sindsdien deel heeft uitgemaakt van de leiding der gloeilampenfabricage.

\* \* \*

Drs. B. D. Hartong heeft op 28 October aan de „Wissenschaftliche Station für Brauerei“ in München een lezing gehouden over „Die Brauqualität des Malzes, ihre Bestimmung, ihre Bedeutung für die Bierbereitung“. Over hetzelfde onderwerp spreekt hij op 14 November a.s. aan de Hoogere Technische Brouwerijschool te Gent.

\* \* \*

In de vergadering van 7 November van het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke wijsbegeerte te Rotterdam heeft Dr. W. P. Jorissen (Leiden) gesproken over „Gekoppelde oxydaties en biochemische katalyse“.

\* \* \*

De officieele opening van het nieuwe organisch-chemische laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht, Croesestraat 79, directeur Prof. Dr. F. Kögl, zal plaats vinden op Woensdag 23 November a.s. te 2.30 uur.

\* \* \*

Het bestuur van het Technologisch Gezelschap te Delft is voor het studiejaar 1938—1939 als volgt samengesteld: M. Reuchlin, president, W. Lammers, secretaris, mejuffrouw J. Rischen, penningmeesteresse, W. M. J. Werker, excursieleider en A. van Driel, commissaris.

\* \* \*

*Rijksvezeldienst.* Het laboratorium en kantoor van dezen dienst zijn verplaatst naar Mijnbouwstraat 16a, Delft.

### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- H. Bredereck und R. Mittag, Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. Erster Teil. Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. 2. neubearbeitete Auflage. S. Hirzel, Leipzig, 1938, 15 × 23 cm, 138 pp., RM. 7.—.
- Bücher der Anstrichtechnik. Drittes Buch. VDI-Verlag, G.m.b.H., Berlin N.W. 7, 1938, 21 × 30 cm, 104 pp., 84 Abb., RM. 7.50.
- E. Castagne, Légumineuses insecticides du Congo Belge. M. Hayez, Bruxelles, 1938, 17 × 25 cm, 102 pp., 9 platen.
- A. Diakonoff en S. de Boer, Bestrijding van schadelijke voorraadinsecten door middel van koelen. Ber. v. d. Afd. Handelsmuseum v. d. Kon. Ver. Koloniaal Inst. N. 120. De Bussy, Amsterdam, 1938, 14 × 21 cm, 20 pp., f 0.40.
- Export Directory of the Polish Chemical Industry. Drukarnia Techniczna Sp. Akc., Warszawa, 1938, 15 × 22 cm, 74 pp.
- E. C. Jul. Mohr, De bodem der tropen in het algemeen, en die van Nederlandsch-Indië in het bijzonder. Deel II, vierde stuk, Java en Madoera. De Bussy, Amsterdam, 1938, 16 × 23 cm, 300 pp., f 3.—.
- G. W. Morey, The properties of glass. Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1938, 16 × 24 cm, 561 pp., \$ 12.50.

### CORRESPONDENTIE.

L. te E. Inlichtingen over opleiding tot chem. analyste verstrekt Dr. J. van der Lee, Adrianalaan 163, Schiebroek, post: Rotterdam-N.

B. te E. Een meting van de hydrophiliteit van katoenen weefsels in graden Baroné is ons onbekend. Vermoedelijk is bedoeld de methode tot het bepalen van het bevochtigend vermogen van vloeistoffen door middel van een Baumé-meter. Zij is afkomstig van Ruperti en werd gepubliceerd in Mellian's Textilberichte 1926.

\* \* \*

Wegens plaatsgebrek moesten twee verslagen van vergaderingen van chemische kringen blijven liggen.

\* \* \*



Men vraagt den titel van een eenvoudig boekje, om iemand eenige elementaire kennis der scheikunde te verschaffen met toepassing van de belangrijkste verbindingen. Het moet niet het karakter hebben van een leerboek voor het middelbaar onderwijs.

Ons is alleen van Hoek's scheikunde voor het landbouw-onderwijs bekend. Kunnen onze lezers nog andere noemen?

#### VRAAG EN AANBOD \*).

*Ter overneming gevraagd:*

Klinke, Mineralstoffwechsel, 1931.  
N. M. Stelling—Dekker, Die sporogenen Hefen.  
Conmar Robinson, Acad. proefschr. Utrecht 1929.  
Modern microscop met toebehooren.

*Ter overneming aangeboden:*

Engler Höfer, Das Erdöl, 5 Bd. + Tabellenbd. 1912—1915.  
3841 pp.

\*) Wie uitvoerigere mededeeling wensch, plaatse een advertentie.

#### INGEZONDEN.

„Terugvoerkoeler“.

Ter vervanging van de uit taalkundig oogpunt bestreden benaming „terugvloei-koeler“ schijnt bovenstaande aanduiding (gevormd in analogie met een woord als „afvoerleiding“) verkieslijk boven „opstaanden koeler“, waarin de karakteristieke werking niet tot uitdrukking komt.

R. T. A. MEES.

#### Economische Berichten.

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

*Het goederenverkeer met het Sudetengebied.\**

Het Crisis-Uitvoer-Bureau maakt bekend: In aansluiting aan de officieele mededeeling over de voorloopige regeling van het goederenverkeer tusschen Nederland en het zgn. Sudetengebied, met name dat, voor het loopende kwartaal, invoer uit Nederland en de Nederlandsche overzeesche gewesten in dit gebied, ter verrekening via de Nederlandsch-Duitsche clearing, is toegelaten en wel in principe ter hoogte van den invoer van het 4e kwartaal 1937, wordt den exporteurs verzocht, vóór den 7den November a.s. hun invoer in dit gebied over het 4e kwartaal 1937 aan het Crisis-Uitvoer-Bureau aan te toonen. De exporteurs gelieven bij deze aanmelding de formulieren te gebruiken, welke hiertoe bij het Crisis-Uitvoer-Bureau en de Kamers van Koophandel beschikbaar zijn gesteld, onder inachtneming van de voorwaarden, die op de formulieren zijn aangegeven. Ten aanzien van verkrijging van vereffeningscertificaten naar het zgn. Sudetengebied zal dezelfde procedure toepassing vinden als die gebruikelijk is voor Duitschland. Voor nadere inlichtingen wende men zich tot het Crisis-Uitvoer-Bureau, Piet Heinplein 6, 's-Gravenhage.

Estland.\*

*Regeling invoer en betalingen.* Bij wet van 16 September j.l. is bij het Estische Ministerie van Economische Zaken een handelscomité opgericht, dat belast is met de regeling van den in- en uitvoer van goederen en van de betalingen aan het buitenland.

Voor de oprichting van genoemd comité had de Estische Staatsbank de bevoegdheid om te beslissen over het verlenen van vergunning tot transfereering van de tegenwaarde van ingevoerde goederen; deze bevoegdheid is nu dus op het handelscomité overgegaan.

Letland.\*

*Tariefwijziging.* Op 29 October j.l. zijn eenige wijzigingen aangebracht in het Letsche tarief. Vermeld mag worden: Post 149-b-2. Gist voor de zuivelindustrie vrij (normaal recht: Lat. 0.40 per kg bruto).

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

Noorwegen.\*

*Invoerbepijking superfosfaat.* Bij Koninklijk besluit van 28 October j.l. is de invoer van alle soorten superfosfaat afhankelijk gesteld van een vergunning van het Departement van Landbouw. Dit besluit is terstond in werking getreden.

Polen.\*

*Lijst van geneesmiddelen.* Het Poolsche Ministerie van Financiën heeft een nieuwe lijst gepubliceerd van geneesmiddelen, die met toestemming van den dienst voor de openbare gezondheid in Polen kunnen worden ingevoerd. De lijst is voor belanghebbenden bij het Bureau der Ver. van de Ned. Chem. Industrie verkrijgbaar.

Sudetenduitschland.\*

*Betaling van den goedereninvoer.* Gelijk bekend, is met ingang van 28 October j.l. de geheele Deutsche deviezenwetgeving van toepassing verklaard op de Sudetenduitsche gebieden. In verband hiermede heeft de Deutsche regeering bij Runderlass No. 131/38 en 2 November 1938 de volgende maatregelen getroffen met betrekking tot de betaling van den invoer van goederen uit het buitenland in de Sudetenduitsche gebieden.

De Ueberwachungsstellen zijn gerechtigd, aan in de Sudetenduitsche gebieden gevestigde importeurs van goederen uit het buitenland op aanvraag „Devisenbescheinigung“ te verstrekken, voor zoover het betrokken koopcontract na 27 October 1938 is gesloten. Invoer, waaraan weliswaar een voor 28 October 1938 gesloten koopcontract ten grondslag ligt, doch ten aanzien waarvan de leverantie zelf eerst na 27 October 1938 op afroep geschiedt, kan terzake zoo behandeld worden alsof het koopcontract eerst na 27 October 1938 ware afgesloten.

Het verstrekken der „Devisenbescheinigungen“ dient te geschieden volgens de bestaande voorschriften en binnen de grenzen van de den Ueberwachungsstelle globaal toegewezen vrije deviezen, resp. binnen de grenzen van de vastgestelde betalingscontingenten.

„Devisenbescheinigungen“ voor betalingen op zgn. „Ausländersonderkonti“ (Aski) mogen aan in de Sudetenduitsche gebieden gevestigde aanvragers slechts worden verstrekt, voor zoover het betrokken koopcontract na 27 October 1938 is gesloten.

Voorts is bepaald, dat de Deutsche voorschriften met betrekking tot particuliere compensaties (Runderlass 137/37) en de na dien uitgevaardigde voorschriften ook van toepassing zijn op het goederenverkeer van de Sudetenduitsche gebieden met het buitenland. Ook Runderlass 88/36, houdende voorschriften omtrent de zgn. „Rohstoffkreditgeschäfte“ vinden toepassing op bedoeld goederenverkeer. Hetzelfde geldt ten aanzien van Runderlass 50/37 betreffende de betaling van nevenkosten in het goederenverkeer, met dien verstande evenwel, dat een vergunning voor nevenkostenbetaling slechts mag worden verstrekt, wanneer de betrokken transactie na 27 October is afgesloten.

Ten aanzien van de nakoming van verplichtingen, voortspuitend uit vóór 28 October 1938 gesloten koopcontracten, zullen alsnog voorschriften worden gegeven. Voor zoover reeds nu een mogelijkheid bestaat, dergelijke verplichtingen na te komen door betaling via een clearingrekening en de buitenlandse crediteur alsmede de betrokken buitenlandse clearinginstantie daarmede accoord gaan, bestaat er geen bezwaar de vereischte vergunning als hiervoor bedoeld te verstrekken.

Syrië en Libanon.\*

*Aanbestedingen.* De Consul-Generaal te Beyrouth vestigt er de aandacht op, dat het voor Nederlandsche firma's, die wenschen in te schrijven op aanbestedingen, voor openbare werken, welke in de toekomst zullen worden uitgevoerd in de Levantlanden onder Fransch mandaat en vooral voor die, welke ressorteeren onder de openbare diensten van het Fransche Hooge Commissariaat en van Syrië en Libanon, van het hoogste belang is zich ter plaatse door inheemsche personen of firma's te doen vertegenwoordigen. Deze omstandigheid zal, naar de meening van den Consul-Generaal te Beyrouth, Nederlandsche gegadigden een zekeren voorsprong kunnen geven bij de gunning van het uit te voeren werk.

Unie van Zuid-Afrika.

*Vrije invoer van kinine-alcaloïd.* Blijkens een in de Stscrt. van 21 October j.l. verschenen kennisgeving, kan in het vervolg kinine-alcaloïd, als voorbehoedmiddel tegen en voor behandeling van malaria, vrij van rechten worden ingevoerd op grond van tariefno. 224a. Tot dusver werd dit product belast met 15% van de waarde.