

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569.

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen (secretaris), Dr. C. Groeneveld, Dr. Ir. J. A. M. van Liempt,
Dr. T. van der Linden en M. D. Rozenbroek.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Dr. J. M. Bijvoet en Mej. Dr. C. H. Mac Gillavry, Is het mogelijk een structuurmodel van een kristal af te leiden louter uit de afbuigingsverschijnselen der röntgengolven? — O. Lanjou, Soortelijk-gewichtsmeter voor stromende vloeistoffen. — Dr. Ir. A. Ph. Weber, Een methode voor volumetrische koolzuurbepaling bij alcoholische gisting. — Keuringsproeven en keuringsproeven van rubberslangen. — Ir. R. Loman, Eenige critische beschouwingen over de bevochtiging van capillairen door vloeistoffen. I. — Dr. J. F. Reith en Ir. C. P. van Dijk, Over de specificiteit van de loodbepaling met dithizon, in het bijzonder naast thallium en bismuth. — Dr. J. F. Reith en Ir. C. P. van Dijk, De titratie van bismuth met dithizon. — Boekaankondigingen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Programma Vacantiecurssussen 1939. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

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

Nieuwe leden.

Het in het Chem. Weekblad van 18 Maart 1939 onder 104 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

Candidaat-leden.

110: Boom (E.), pharm. cand., Amsterdam-Z., Frans v. Mieris-
straat 99; voorgesteld door Mej. Dr. C. G. van Arkel en
Dr. J. A. Filedt Kok, beiden te Amsterdam.

Veranderingen en aanvullingen aan te brengen in de ledenlijst 1939.

- Blz. 27: Berk (Dr. L. H. van), Dordrecht, Kilwijkstraat 13.
" 28: Blaas (Th. A. H.), Groningen, H. W. Mesdagstraat 45,
chem. ass.
" 30: Boogaert (Jhr. Ir. H. L.), den Haag, Schoutenstraat 51.
" 34: Bijkerk (Dr. L.), Arnhem, de Wetstraat 10, tijd. leeraar
Sted. gymn. en H.B.S. A.
" 47: Halewijn (Ir. A. van), Arnhem, Ernst Casimirlaan 26.
" " : Hanegraaff (Ir. C. J. A.), Rijswijk, Geestbrugweg 108,
chef lab. Zwitsch. waschinrichting en ververij „Rijswijk”.
" 49: Hesselink (Dr. W. F.), den Haag, Thorbeckelaan 447.
" 52: Hulshoff (Ing. G. A.), Borne (O.), Groote straat 64.
" 57: Kiës (Ir. H. L.), Schiedam, Julianalaan 84 B.
" 59: Koopmans (Dr. Ir. H.), Rumpen (L.), Wieënweg 2, ing.
b. d. Staatsmijnen.
" 60: Kuiper (Ir. L.), Hilversum, Burg. Gülcherlaan 45.
" 63: Limburg (Ir. A. E. Roest van), Groningen, Troelstralaan 17a.
" 72: Overbeek (drs. J. Th. G.), Amsterdam-Z., van Eeghen-
straat 119.
" " : Pannevis (Dipl. Ing. W.), Utrecht, Maliebaan 47.
" 74: Polvliet (drs. A. C.), Groningen, Eendrachtskade 13 a.
" 76: Risselada (Mej. G.), ap., Groningen, Troelstralaan 15.
" 78: Royen (Ir. S. F. J. van), den Haag, van Boetselaerlaan 43.
" 85: Stoutjesdijk (Ir. L. C.), Groningen, Bloemstraat 13 b.

* * *

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 2 tot 4.30, des
Zaterdags van 9—12 uur.

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

Programma vacatiecurssussen 1939, zie blz. 348.

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

Sollicitanten worden opgeroepen voor de betrekking van
scheikundige 1e klasse (adjunct-directeur) bij den Keuringsdienst
van Waren, keuringsgebied Nijmegen. Zie verder de adv. in
No. 20.

Bij het Rijkslandbouwproefstation te Groningen komt vacant
een betrekking van scheikundige, voor het scheikundig onderzoek
der gewassen in verband met bodem, bemesting enz. *Goede
analytische scholing vereischt*; kennis of ervaring van physio-
logische chemie of biochemie strekt tot aanbeveling. Salaris enz.
volgens Rijksregeling. Sollicitaties uitsluitend schriftelijk bij den
hoofddirecteur van genoemd Rijkslandbouwproefstation.

Groote electrotechnische instelling zoekt een chemicus. Zie
de adv. in No. 18.

Aan de R.H.B.S. te Utrecht is op 1 September 1939 te ver-
vullen de betrekking van leeraar in de scheikunde; getal
wekelijks te geven lesuren vermoedelijk 30. Aanmelding *vóór
21 Mei 1939* bij den inspecteur van het M.O. in de 3de in-
spectie, te Haarlem, met nauwkeurige opgaafe van naam en
voornamen (voluit), jaar en datum van geboorte, onderwijs-
bevoegdheden en, eventueel, met een gespecificeerde opgaafe van
het aantal dienstjaren, hetwelk volgens de vigerende salaris-
regeling bij de berekening van het salaris in aanmerking komt.
Bewijsstukken behoeven niet te worden overgelegd.

Fabriek vraagt voor haar research-laboratorium een schei-
kundige (dr. chem. of s.i.). Zie verder de adv. in No. 19.

Gevraagd voor tijdelijke werkzaamheden (research) een schei-
kundige. Zie verder de adv. in No. 19.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 565. Dr. in de scheikunde, binnenkort 35 jaar, org. en
phys. chem. geïntereerd (bijvakken: wis- en natuurk.) tevens
scheik. ingenieur (diploma Delft, 1938 met lof), 1 jaar practijk in
ontwerpen van chemische installaties op petr. gebied, goed docent
en scribent, zoekt verandering van positie.

No. 566. Chem. drs. (proefschrift in druk), 25 jaar, assistent
in de fysieke chemie, onderlegd in org. en electro-chemie, zoekt
betrekking in de chemische handel of industrie.

***) Men raadplege ook steeds de advertenties.

¹⁾ 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.

539.26

IS HET MOGELIJK EEN STRUCTUURMODEL VAN EEN KRISTAL AF TE LEIDEN LOUTER UIT DE AFBUIGINGSVERSCHIJNSELEN DER RÖNTGENGOLVEN?

door

J. M. BIJVOET en C. H. MAC GILLAVRY.

De houding ten opzichte van de hier gestelde vraag heeft in den laatsten tijd interessante wijzigingen ondergaan, waarom wij haar oudere en nieuwere aspecten hier willen bespreken: De Röntgenanalyse geeft als resultaat het atomaire beeld van het kristal; volgt dit dwingend uit de gegevens van het Röntgenogram of worden hierbij onderstellingen over den atomairen bouw gebruikt?

1. Dat dit laatste het geval is bij de oudste methode van structuurberekening, de z.g. „*trial- and error*”-methode, is evident. Men toetst hier allerlei atoomconfiguraties — beperkt door symmetrievoorwaarden e.d. — aan het buigingsbeeld; de atomaire bouw wordt dus vooropgesteld.

2. In 1925 werd de eerste toepassing gegeven der z.g. Fourier-synthese. Deze berust hierop, dat voor elke reflectie één bepaalde component van de verstrooiende materie verantwoordelijk gesteld kan worden. Toelichting: Bij een trillende snaar van lengte l kan de uitwijking op elk punt gezien worden als de som-uitwijking van de golven met grondperiode ($l = \lambda/2$) en bovenperioden ($l = 2, 3, 4$ enz. maal $\lambda/2$), in welke ontleding de amplitudo van elk dezer trillingsvormen de intensiteit bepaalt van den bijbehorenden boventoon. Zoo ook kan in de kristalcel de verstrooiende dichtheid (electronendichtheid) in verschillende dichtheidsgolven worden ontdeeld (fig. 1), in welke ontleding de amplitudo van elk dezer componenten — welken overigens geen afzonderlijk bestaan toekomt — de intensiteit bepaalt van één Röntgenreflectie. En wel doet ons elke Röntgenreflectie die dichtheidsgolf kennen, welke ligt tusschen de netvlakken, waartegen de bundel gereflecteerd wordt. Uit elke reflectie wordt dus tot één der dichtheidscomponenten besloten, hun samenstelling geeft vervolgens de gezochte dichtheidsverdeling in de kristalcel. De moeilijkheid hierbij is echter, hoe deze golven gesuperponeerd moeten worden: Een verschuiving van het maximum der dichtheidsgolven uit A, als in fig. 1b boven aangegeven, zou de sterkte der Röntgenreflecties niet doen veranderen, doch volkomen de resulterende electronenverdeling. In dit stadium der Fourier-synthese blijft de wijze van superponeren der dichtheidsgolven uit de Röntgegegevens derhalve onbepaald. De benodigde aanvulling ontleent men aan het invoeren der hulpwetenschap, dat de superpositie zóó moet geschieden, dat een concentratie der electronen om atoompunten resulteert. — De situatie is dus als die, waarin wij de vraag stelden den trillingsvorm van een snaar af te leiden uit zijn geluidsspectrum: De sterkte van elken boventoon leert de amplitudo van elke component-trilling. De wijze van superponeren — en daarmee het trillingsbeeld — blijft nog onbepaald, tot wij een nieuw gegeven invoeren, bijv. dat de snaar is ingeklemd aan haar uit-

einden, waarbij dus elke trillingsgolf daar ter plaatse een knoop wordt toegewezen.

Opgemerkt kan trouwens worden, dat men in *gunstige* gevallen slechts een zeer gematigd gebruik behoeft te maken van de vooropstelling van den atomairen bouw. Een bekend voorbeeld biedt de structuurbepaling van phtalocyanine. Men kent daarvan verbindingen met een metaalatoom (Ni, Co e.d.). Onderstelt men slechts voor *dit* atoom, dat het als electronenconcentratie te voorschijn moet komen, dan dicteert dit — op directe wijze, zonder „*trial and error*” — de wijze, waarop de dichtheidscomponenten gesuperponeerd moeten worden, en doet ons uit de resulterende electronenverdeling het bestaan en de rangschikking van alle andere atomen van het phtalocyaninemolecule zien.

3. Bij fig. 1b merkten wij op, dat bij een Fourier-analyse de relatieve ligging der dichtheidsgolven uit de *intensiteiten* niet gevonden wordt. Toch verandert er iets in de gereflecteerde straling bij een verschuiving der dichtheidsgolf, n.l. de lengte van den doorloopen weg, dus haar *phase*. Aan de interferentiestippen op het Röntgenogram is natuurlijk niets te zien van de phase der straling op een bepaald moment. De vraag, de relatieve verschuiving der dichtheidsgolven vast te stellen, zou zijn opgelost, als men er in slaagde naast den tegen de dichtheidsgolven afgebogen bundel Gr (fig. 2) een *extra-bundel* Aa te doen afbuigen in dezelfde richting uit een *vast peilpunt* A in de cel. Hoe minder immers het front der dichtheidsgolf uit A verwijderd ligt, hoe kleiner het weglengte-defect, waarmee de bundels a en r daarbij zouden interfereeren; zoodat, omgekeerd, de details der interferentie in dit — nog kwalijk omschreven — experiment de ligging der dichtheidsgolf t.o.v. A zouden kunnen doen kennen.

Op de volgende wijze kan men het tot stand komen van de gewenschte bundels a en r, welke *cohaerent* moeten zijn, wil een phaseverband aan het licht komen, realiseeren: Breng — door belichten van het kristal met harde straling of electronenbombardement — een atoom in het kristal tot uitzending van zijn karakteristieke Röntgenstraling ¹⁾. Deze straling (fig. 2) wordt naar alle zijden uitgezonden, waaronder in de richting a. Treft de in de richting AG gaande straal de netvlakken onder den juisten reflectiehoek, dan wordt deze straal in de richting r afgebogen. Door op deze wijze voor de kristal-diffractie gebruik te maken van de *in* het kristal opgewekte Röntgenstraling — in stede van den van buiten af invallenden bundel der gewone Röntgenanalyse — krijgt men derhalve in de afbuigingsrichting r op den afgebogen bundel Gr een cohaerenten directen bundel Aa gesuperponeerd. Het interferentie-effect dezer bundels ²⁾ — zie onder bij fig. 3 en 4 — stelt dan in staat er toe te besluiten, hoever het maximum G der dichtheidsgolf verwijderd ligt van het basispunt: stralend atoom A.

Alle stralen uit A, die het netvlak onder den zelfden hoek treffen als de straal AG — den reflectiehoek — zijn gelijkwaardig voor de reflectie tegen de

¹⁾ Opdat deze beperking tot één stralend punt der cel mogelijk zij, moet per cel slechts één atoom van het beschouwde soort voorkomen.

²⁾ Het verstrooiingsproces speelt zich af onder de straling uitgaande van één aangeslagen atoom. Waarneembare intensiteiten ontstaan vanzelfsprekend eerst bij vele dezer — van elkaar onafhankelijke — stralingsprocessen.

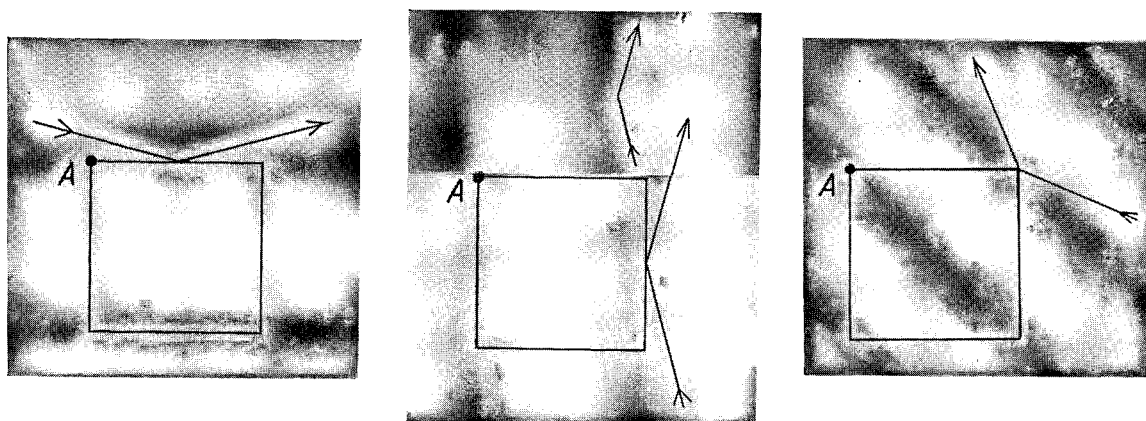


Fig. 1. Eenige Röntgenreflecties (tegen kubus en rhombendodekaëdervlak) met bijbehorende dichtheidsgolven.

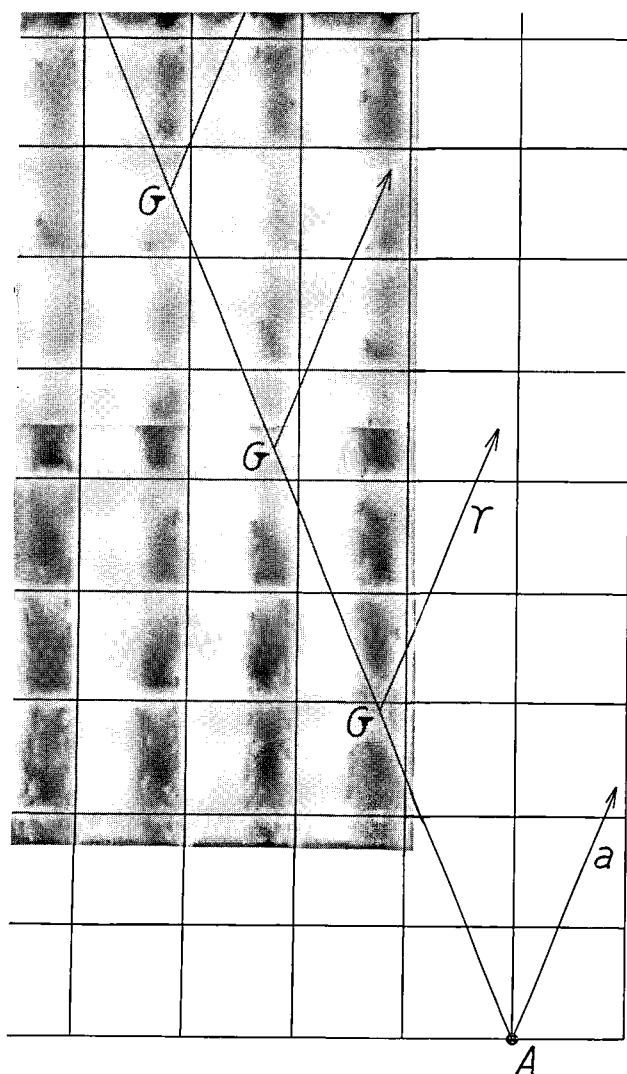


Fig. 2.

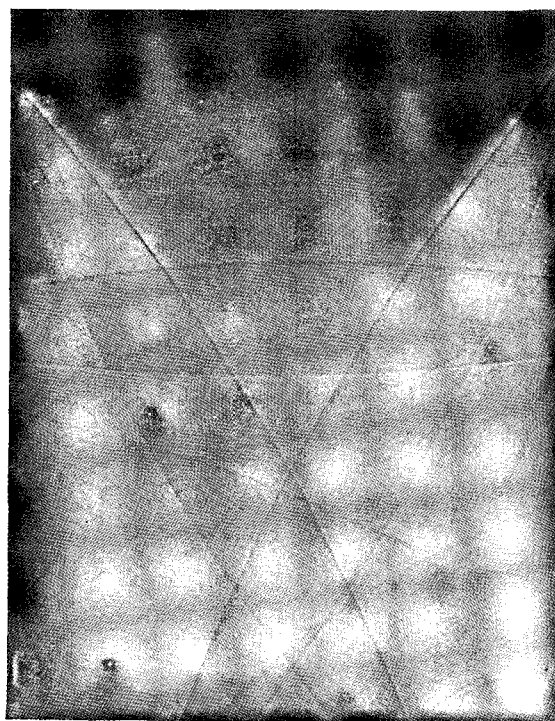


Fig. 3. Kossel-lijnen, verkregen door atomen in het kristal (koper) aan te slaan en op een film, naast het kristal opgesteld, de afbuigingen dezer eigen straling te registreren. Directe straling Aa (fig. 2), uitgaande van de aangeslagen atomen in elke richting, vormen den zwartings-ondergrond; de gereflecteerde straling geeft de afbuigingskegels. Het zwart-wit-profiel dezer lijnen wordt veroorzaakt door de interferentie van gereflecteerde straling en ondergrond (H. Voges, *Ann. Physik* 27, 694 (1936)).

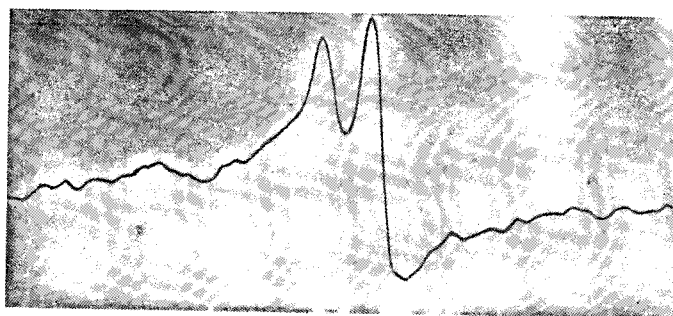


Fig. 4. Experimentele microfotometer-curve van het profiel eener Kossel-lijn uit fig. 3, overeenkomend met wat verwacht wordt, indien de dichtheidsgolf een maximum heeft ter plaatse van het stralend atoom, zooals in de koperstructuur het geval is. (W. Kossel, *Ergebnisse exakt. Naturw.* 16, 295 (1937)).

dichtheidsgolf; deze stralen liggen op een kegelmantel om den netvlaknormaal en vormen na reflectie weer zulk een kegel (richting Gr gewenteld om netvlaknormaal). Fig. 3 geeft een zoo verkregen diagram, het buigingsbeeld der straling in het kristal opgewekt en vervolgens door het kristal afgebogen. Men ziet de interferentielijnen („Kossel'-lijnen), de doorsnijdingen van de fotografische plaat met (deelen van) de genoemde kegelmantels. Afhankelijk van het phaseverband tusschen directen bundel Aa en gereflecteerden Gr (fig. 2) is nu het *profiel* dier Kossel'-lijnen, waaronder sommige duidelijk een wit-zwart-structuur (zie ook fig. 4) toonen. Op de details dezer structuur — welke bovendien voor een goed deel nog onzeker zijn — gaan wij niet nader in³⁾; het interesseert ons slechts te zien hoe het hier *in principe* mogelijk blijkt de diffractie-verschijnselen zóó in te richten — afbuiging van in het kristal zelve opgewekte straling —, dat ook de phase der afgebogen bundels waarneembaar wordt. Een (gewoon) Röntgenogram leert ons dan dus (uit de sterkte der reflecties) de *amplitudo* der dichtheidsgolven, het profiel der Kossel'-lijnen zou de *phase* doen aflezen⁴⁾. De superpositie der aldus bepaalde dichtheidsgolven geeft dan de electronen- (mitsgaders atoom-) verdeling *rechtstreeks en louter op grond van buigingsverschijnselen*.

Opgemerkt moet nog worden, dat in deze § de historische gang van zaken geenszins is weergegeven. De diffractie door het kristal van straling uitgaande van atomen *in* het kristal is in 1935 ontdekt⁵⁾. Dat hierbij de fijnstructuur der Kossel'-lijnen de mogelijkheid bevat de fasen der dichtheidsgolven te bepalen, is eerst zeer onlangs⁶⁾ opgemerkt, en wel terwijl intensiteitsformules, welke dit merkwaardig resultaat bevatten, reeds dadelijk na Kossel's experiment waren gegeven⁷⁾.

Laboratorium voor Kristallografie der Universiteit van Amsterdam.

531.756 SOORTELIJK-GEWICHTSMETER VOOR STROMENDE VLOEISTOFFEN

door
O. LANJOUW.

Bij vele fabricatieprocessen wordt nog de areometer ter controlering van de samenstelling van vloeistoffen gebruikt. Een bezwaar hierbij is, dat de vloeistof waarin de areometer geplaatst wordt, in rust moet zijn. Voor continu-gebruik b.v. in een vat, waar de

³⁾ Zie J. M. Bijvoet en C. H. MacGillavry, *Nederland. Tijdschr. Natuurkunde*, in druk.

⁴⁾ Heeft het kristal een centrum van symmetrie, dan moet elke dichtheidsgolf in zulk een punt zijn maximum of minimum hebben. De onbepaaldheid der verschuiving uit fig. 1b is dan beperkt tot de keuze uit deze twee mogelijkheden; praktische hulp van de Kossel'-lijnen zal wel voornamelijk in dit eenvoudige — doch veel voorkomende — geval verwacht kunnen worden. Het gaat er dan n.l. slechts om — afgezien van vele complicaties, die men nog niet beheerscht — af te lezen, of de witte begrenzing aan den convexen of concaven kant der Kossel'-lijn ligt.

⁵⁾ W. Kossel en H. Voges, *Ann. Physik* 23, 677 (1935).

⁶⁾ H. Ott, *ibid.* 31, 264 (1938).

⁷⁾ M. von Laue, *ibid.* 23, 705 (1935).

te meten vloeistof doorstroomt, is een gevoelige areometer dan ook minder bruikbaar.

Voor dit doel, (het continu meten van het s.g. van een stromende vloeistof) hebben we naar een andere oplossing gezocht.

Het principe: De s.g. van twee verschillende, niet met elkaar mengbare vloeistoffen in twee communicerende vaten verhouden zich omgekeerd evenredig met de loodrechte afstanden tussen de vloeistofspiegels en het zwaartepunt van het scheidingsvlak.

In de U-buis van figuur 1, met in de beide benen de vloeistoffen A en B, is dus $a \cdot s_A = b \cdot s_B$. Laten we nu de vloeistof A het been 1 doorstromen, daarbij zorgende de afstand *a* constant te houden, door de vloeistof vrij over de rand van been 1 te laten vloeien, dan zal de hoogte *b* alle eventuele variaties in het s.g. van A door procentueel gelijke variaties aangeven.

Inrichting van de meter. (Zie figuur 2). Door middel van een trechter met overloop stroomt de te

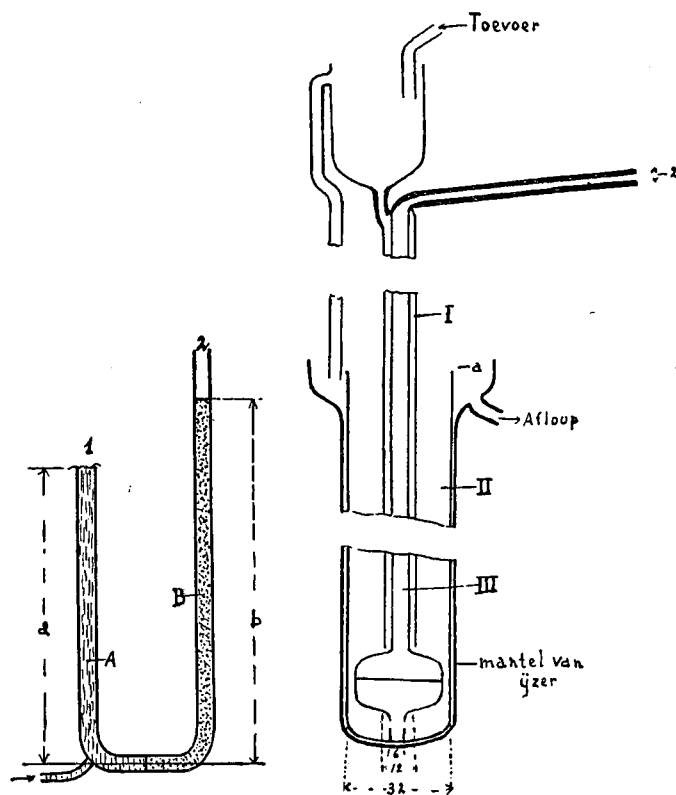


Fig. 1.

Fig. 2.

meten vloeistof (A) via buis I onderin de wijde buis II, doorstroomt deze geheel en vloeit bij *a* over de rand. De vloeistof A staat in de verwijding van buis III in verbinding met de meetvloeistof (B). Het scheidingsvlak bevindt zich zoveel mogelijk in het midden van de verwijding. Het einde van de meetbuis gaat over in een bijna horizontaal stuk met een helling 1 : 10. Dit laatste bijna horizontale deel van de meetbuis is voorzien van een verdeling.

Het geheel is van glas en kan natuurlijk desgewenst in een ijzeren mantel worden ingesloten.

Aan vloeistof B worden de volgende eisen gesteld:

1. Niet mengbaar met vloeistof A en chemisch daartegenover indifferent.
2. Een lager s.g. dan vloeistof A.

3. Zoveel mogelijk een gelijke uitzettingscoëfficiënt als vloeistof A.
4. Niet te hoge viscositeit.

De maten van de meter worden zo berekend, dat bij het gemiddelde s.g. van de vloeistof A, de meetvloeistof ook ongeveer tot het midden van de verdeelde buis stijgt.

Bespreking: De eisen 1; 2 en 4 zijn zonder meer duidelijk. Op eis 3 moeten we iets nader ingaan. We hebben tot nu toe niet gesproken over de temperatuur, deze hoogst belangrijke factor bij het bepalen van het s.g.

Kunnen we een meetvloeistof vinden met een gelijke uitzettingscoëfficiënt als de te meten vloeistof, dan hebben we de aanwijzing van de meter, doordat we de te meten vloeistof door een mantel om de meetvloeistof laten stromen en deze laatste dan steeds dezelfde temperatuur als de eerste heeft, onafhankelijk van de temperatuur gemaakt. Daar het niet altijd mogelijk is een geschikte vloeistof met gelijke uitzettingscoëfficiënt te vinden, zal het soms nodig zijn, of bij aflezing van de meter een temperatuurcorrectie aan te brengen (die steeds klein zal zijn, door de steeds gelijke temperatuur van te meten en meetvloeistof en we dus slechts met het verschil in uitzettingscoëfficiënt te maken hebben) of de instromende vloeistof steeds op constante temperatuur te brengen.

De procentuele gevoeligheid van het instrument is recht evenredig met de loodrechte afstand van het scheidingsvlak tot de meniscus van de meetvloeistof. We kunnen deze dus practisch tot elke gewenste waarde opvoeren.

Door het laatste deel van de meetbuis een helling 1:10 te geven, is het bovendien gemakkelijk nog een hoogteverschil van 0.1 mm af te lezen. Het scheidingsvlak der beide vloeistoffen bevindt zich in een verwijding, waarvan de doorsnede ± 150 maal zo groot is als de doorsnede van het verdeelde stuk der meetbuis. Bij een veranderde stand in de meetbuis is dus de verplaatsing van het scheidingsvlak te verwaarlozen.

Daar de hoogte van de kolom van de te meten vloeistof (in de overloopbuis) nog enigszins wordt beïnvloed door de snelheid van doorstroming, ondervindt ook de hoogte van de kolom van de meetvloeistof door deze snelheid nog enige invloed.

Het is dus nodig, deze snelheid constant te houden. Daarom zorgen we, dat de toevoertrechter steeds tot de overloop is gevuld en er zich geen luchtbellens in buis I bevinden.

Het was ons mogelijk met deze meter continu het s.g. van een NaOH-oplossing te meten, waarbij we gebruik maakten van een lichte minerale olie als meetvloeistof. We construeerden de meter zo, dat een verandering van 0.01 % NaOH een hoogteverschil van de oliëkolom tengevolge had van 0.125 mm, wat weer overeen kwam met een verplaatsing van de meniscus over 1.25 mm.

De meter voldeed aan de verwachtingen.

Laboratorium Algemene Kunstzijde-Unie N.V., Ede, 23 Februari 1939.

577.15.084 : 545.729

EEN METHODE VOOR VOLUMETRISCHE KOOLZUUR-BEPALING BIJ ALCOHOLISCHE GISTING *)

door

A. PH. WEBER.

De eenvoudigste bepaling van de hoeveelheid koolzuur, gevormd bij alcoholische gisting, bestaat ongetwijfeld in het meten van het gasvolume. Hoewel het meten bij constant volume (manometrische methode) met even groote nauwkeurigheid kan worden uitgevoerd, moet men toch in vele gevallen aan de volumetrische methode de voorkeur geven wegens de eenvoudige en weinig kostbare apparatuur, die hier toegepast kan worden.

Van de bestaande toestellen, waarbij de volumetrische methode toepassing vindt, is het gistingsapparaat volgens van I t e r s o n - K l u y v e r een der beste vertegenwoordigers.

Voor een beschrijving van dit bekende toestel moge ik verwijzen naar de literatuur¹⁾. Hier zij slechts vermeld, dat het is ingericht voor het vergisten van 40 mg suiker, waarbij een nauwkeurigheid van omstreeks 2 % kan worden verkregen.

Wil men grootere nauwkeurigheid bereiken, dan moeten de volgende punten in acht worden genomen: 1°. De ter vergisting gebezigde suikeroplossing en gistsuspensie moeten met een pipet worden afgemeten. 2°. De gisting moet plaats vinden in koolzuur-atmosfeer onder voortdurend schudden. 3°. De barometerstand moet tot op 0.1 mm worden bepaald. 4°. Mede met het oog op een eenvoudige berekening moeten de aflezingen van het koolzuurvolumen bij een tot op 0.1° constante temperatuur worden verricht.

Daar het bovengenoemde toestel aan de eischen sub 1° en 2° niet voldoet (waardoor de overige eischen niet in aanmerking komen), heb ik een nieuw geconstrueerd, waarbij tevens met de volgende voorwaarden rekening is gehouden: korte duur der gisting, geringe hoeveelheid gist en suiker, gemakkelijk vullen en reinigen, volkomen steriliteit tijdens het experiment.

Beschrijving:

Het gistingstestel (fig. 1) bestaat in hoofdzaak uit een U-vormige buis (inw. diam. 7 mm), waarvan de beenen tegen elkaar liggen. Onderin het rechterbeen (lengte 28 cm) is een bolvormige ruimte (inhoud ± 5 cm³) aangebracht; het linkerbeen is gecalibreerd over 6.5 cm³ in deelen van 0.1 cm³, zoodanig, dat 0.01 cm³ met zekerheid is af te lezen.

Aan het linkerbeen is de gistingskamer vastgesmolten, welke bestaat uit een cilindrisch gedeelte, dat boven door een buisvormige, ingeslepen stop, tevens kraanplug, wordt afgesloten en beneden overgaat in twee afdeelingen van ± 1.5 cm³ inhoud, die zich in een vlak, loodrecht op dat van de U-buis, bevinden. Voor de berekening is het noodig den inhoud van de gistingskamer tot aan de nulstreep te kennen. Deze constante (V) wordt als volgt bepaald. Het zorgvuldig gereinigde toestel wordt na afsluiten

*) Gedeelte van een onderzoek in opdracht van het „Fonds Landbouw-Export-Bureau 1916/1918” te Wageningen.

¹⁾ A. J. K l u y v e r, Biochemische suikerbepalingen. Proefschrift, Delft 1914. C. O p p e n h e i m e r, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5e druk, bd. 3, blz. 1161 (1929).

van het rechterbeen (door middel van een glazen staafje, omgeven door een stukje rubberslang) geheel met zuiver kwik gevuld. Nu wordt de (niet inge-

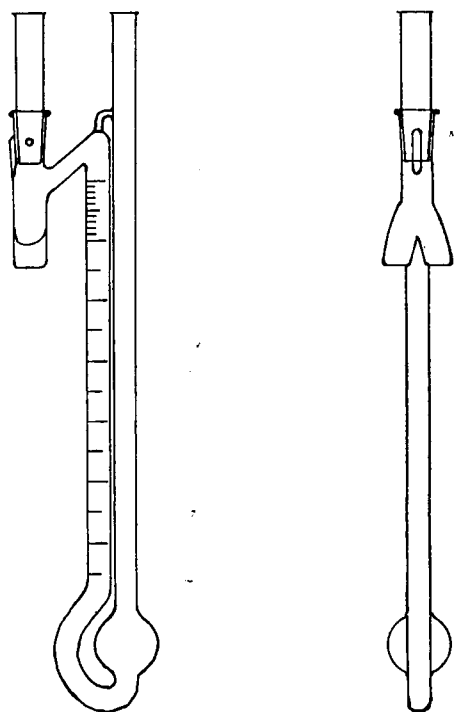


Fig. 1.

vette) kraan gesloten en het kwik uit de holle kraanbuis geschonken. Deze wordt dan verwijderd en het kwik uit de gistingkamer precies tot de nulstreep weggenomen en gewogen. Deze bepaling kan gemakkelijk tot op $0,01 \text{ cm}^3$ geschieden. V bedraagt meestal $8-10 \text{ cm}^3$.

De thermostaat (fig. 2), waarin de vergisting plaats

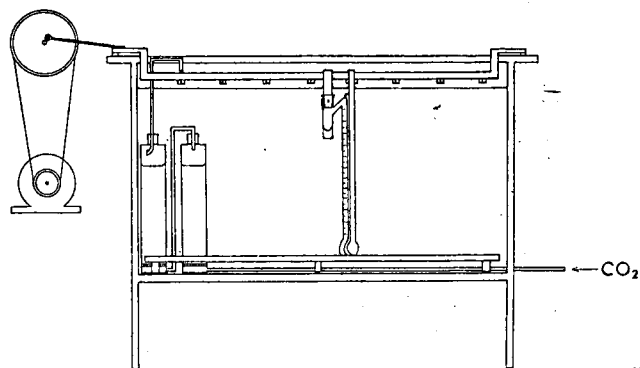


Fig. 2.

vindt, bestaat uit een rechthoekige, geelkoperen bak (lengte 60 cm, breedte 20 cm, diepte 35 cm). Beide lange zijanten zijn van spiegelglas. Het water wordt door middel van 2 microbranders, verbonden met een toluol-kwikreguleur, nauwkeurig op $30,0^\circ \text{ C}$ gehouden. In den thermostaat kunnen 16 gistingstoestellen in twee rijen worden opgenomen. Daartoe zijn op den bodem twee rechthoekige met rubber bekleede gooten aangebracht, waarin de toestellen staan; het rechterbeen wordt boven het wateroppervlak vastgeklemd door een waschknijper, welke aan een slede is bevestigd. Deze slede wordt door een excentriek met behulp van een electromotor in schuddende beweging gebracht (200—240 slagen per min, uitwijking 1 cm).

Het koolzuur, waarmede de toestellen voor de gisting worden gevuld, is vooraf met waterdamp bij 30° verzadigd. Uit een stalen cylinder wordt het gas onder geringen druk ($\frac{1}{2} \text{ at}$) geleid door een zigzag-vormige roodkoperen buis (uitw. diam. 5 mm), welke op den bodem van de thermostaat ligt en uitmondt in een waschflesch met gedistilleerd water, waarin ter verdeeling van den gasstroom een poreuze plaat van gesinterd glaspoeder is aangebracht. Via de tweede, overeenkomstige waschflesch wordt het koolzuur in het schuddende gistingsapparaat gevoerd, desgewenscht door een steriele wattenprop.

Tijdens de proef is de U-buis van de gistingstoestellen afgesloten door kwik, dat in het algemeen niet behoeft te worden gesteriliseerd en door middel van een bijzonderen pipet (fig. 3) wordt ingebracht

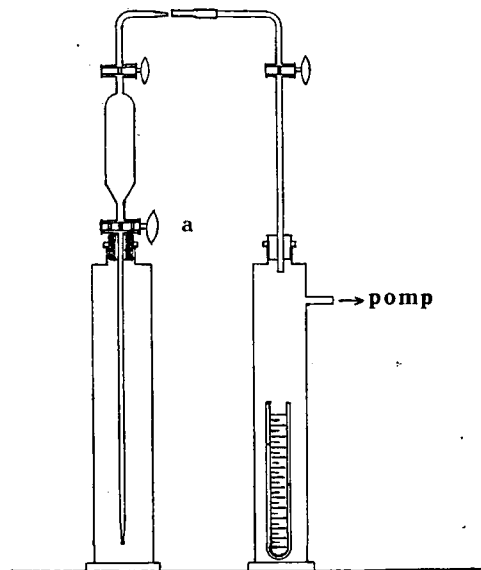


Fig. 3.

of weggezogen. Deze pipet (inhoud 50 cm^3) wordt gevuld door hem in de voorraadsflesch te steken en te verbinden met de vacuümflesch, waarin een pomp den druk op $\pm 6 \text{ cm Hg}$ handhaaft. De kraan (fig. 3a en fig. 4) wordt nu gesloten, de verbinding met het

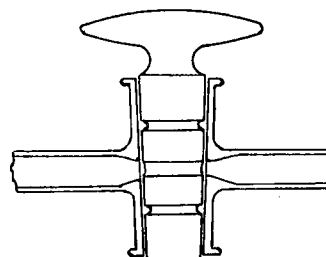


Fig. 4.

vacuüm verbroken en de pipet is gereed om de toestellen te vullen.

De wijze, waarop het kwik uit de apparaten wordt gezogen, zal geen nadere beschrijving behoeven.

De punt van den pipet is zoo vernauwd, dat de druppelgrootte $\pm 0,01 \text{ cm}^3$ bedraagt.

In de kraanplug (zie fig. 4) is 5 mm ter weerszijden van de doorboring een cirkelvormige groef (breedte 2 mm, diepte 1 mm) aangebracht. Tusschen de groeven bevindt zich geen kranenvet, zoodat het kwik niet verontreinigd wordt. Daar het ook in het gistings-

toestel slechts met glas in aanraking komt, kan het kwik onbepaalden tijd worden gebruikt. De kraan draait even gemakkelijk als een normale kraan en sluit volkomen voor vloeistoffen als kwik en water ²⁾.

Werkwijze:

Het toestel wordt gesteriliseerd door de gistingskamer (zonder kraanbuis) en het rechterbeen met watten af te sluiten en $\frac{1}{2}$ uur op 170° te verhitten. Met behulp van steriele, geijkte pipetten van $0,5 \text{ cm}^3$ wordt in de eene afdeeling gebracht $0,500 \text{ cm}^3$ gistsuspensie, in de andere $0,500 \text{ cm}^3$ suikeroplossing. De kraanbuis wordt dan aangebracht nadat het slijpstuk gelijkmatig is ingevet en even geflambeerd. Het toestel wordt bezwaard met een stuk lood, in den thermostaat geplaatst en men brengt in de U-buis ongeveer $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ kwik, waardoor de verbinding tusschen linker- en rechterbeen juist is afgesloten. Het rechterbeen wordt nu verbonden met de koolzuurleiding en onder schudden wordt gedurende 15—20 minuten koolzuur doorgeleid, waarvan ongeveer 5 l noodig is. Met den pipet wordt vervolgens zooveel kwik toegevoegd, dat het (na verticaal stellen van het toestel) links precies op de nulstreep en rechts even hoog staat ³⁾, hetgeen zeer nauwkeurig is waar te nemen. De kraan wordt nu gesloten en het apparaat gedurende 10 minuten geschud om te controleeren of er inderdaad evenwicht tusschen vloeistof- en gasphase is ingetreden. Blijkt het kwik links te stijgen, hetgeen een enkele maal voorkomt ⁴⁾, dan is de vloeistof nog niet geheel met koolzuur verzadigd. Bij klein verschil tusschen beide kwikspiegels, bijv. 1 mm, kan men de kraan even openen, waardoor koolzuur, dat in de kraanbuis (welke door een wattenprop is afgesloten) aanwezig is, kan toetreden. Na eenige minuten schudden blijkt het evenwicht te zijn bereikt. Bij grooter verschil moet men nog eenigen tijd koolzuur doorleiden. In den regel ziet men echter dat het kwik, na het schudden, links een weinig is gedaald. Dit wijst op een geringe oververzadiging van koolzuur of op het feit, dat de koolzuurstroom niet geheel met waterdamp was verzadigd. Na even openen van de kraan en 5 minuten schudden is de gewenschte evenwichtstoestand verkregen. De kraan wordt nog een oogenblik geopend en onmiddellijk de barometerstand tot op 0,1 mm afgelezen, benevens de temperatuur van de lucht en de hoogte van den meniscus. De gevonden stand wordt gecorrigeerd volgens tabel 34, Chemisch Jaarboekje II 1938 (gecorrigeerde stand: $p_1 \text{ mm}$). De gistsuspensie en de suikeroplossing, tot dusver streng van elkaar gescheiden, worden nu gemengd. Om het doorschudden gemakkelijk te maken, zuigt men het kwik rechts tot ongeveer halverwege weg en neemt het toestel even uit den thermostaat. Het kwik wordt dan, naar de te verwachten hoeveelheid koolzuur, nog verder weggezogen en de gisting, die geheel bij verminderden druk verloopt, kan aanvangen. Bij geschikte verhouding tusschen de hoeveelheden gist en suiker blijkt de gisting in ongeveer 20 uur volkomen te zijn geëindigd (bij krachtig vergistende soorten als bijv. bakkersgist). Men besluit hiertoe wanneer

gedurende 1—2 uur de kwikspiegel niet meer van stand verandert ⁵⁾. Er wordt nu kwik toegevoegd tot het links en rechts nauwkeurig even hoog staat en deze stand door 10 minuten schudden niet wordt gewijzigd. Vervolgens leest men het gasvolume ($a \text{ cm}^3$) met een loupe af en daarna den barometer (gecorrigeerde stand: $p_2 \text{ mm}$).

Berekening:

Bij het begin der proef bevat het toestel $V-1 \text{ cm}^3$ koolzuur met waterdamp van $30,0^\circ \text{ C}$ verzadigd bij een druk van $p_1 \text{ mm Hg}$. Na afloop der gisting is er $V-1+a \text{ cm}^3$ koolzuur verzadigd met waterdamp van 30° bij een druk van $p_2 \text{ mm Hg}$.

Er is dus ontwikkeld:

$$\frac{(V-1+a)(p_2-31,8^\circ) - (V-1)(p_1-31,8)}{760 \times 1,1101} \text{ cm}^3$$

droog koolzuurgas van 0° en 760 mm.

Hierbij zij opgemerkt dat men aanneemt, dat voor en na de gisting evenveel koolzuur is opgelost. Geheel juist is dit niet. Door echter de concentratie van den suiker gering te kiezen (deze bedraagt hoogstens 2 % bij mijn proeven, zoodat na de gisting 1 % alcohol aanwezig is), blijft de fout binnen de nauwkeurigheidsgrens. Bij deze kleine concentratie mag men tevens de dampspanning van de gistingsvloeistof gelijk aan die van water stellen. Daar ook de barometerstand invloed op de hoeveelheid opgelost koolzuur oefent, moet men bij een verschil van meer dan 5 mm tusschen begin- en eindstand, een correctie in rekening brengen. Deze is voor 1 cm^3 gistingsvloeistof per mm verschil in barometerstand op $0,0009 \text{ cm}^3$ koolzuur (0° , 760 mm) te stellen, waarbij is aangenomen, dat de oplosbaarheid van koolzuur in 1 cm^3 gistingsvloeistof van 30° $0,67 \text{ cm}^3$ bij 0° en 760 mm bedraagt.

Nauwkeurigheid der methode:

Steeds is mij gebleken, dat de uitkomsten van in duplo verrichte proeven geen grootere verschillen vertoonen dan $0,01 \text{ cm}^3$. Daar het toestel is ingericht voor de vergisting van 20 mg suiker, waarbij $\pm 5 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ (0° en 760 mm) gevormd wordt, bedraagt de nauwkeurigheid dus 0,2 %. Bij vergisting van 4 mg suiker (overeenkomend met $\pm 1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$) wordt de nauwkeurigheid 1 %, hetgeen voor een biochemische microbepaling bevredigend mag worden geacht.

Door de beschrijving van eenige proeven zij de gevolgde methode nog nader toegelicht.

A. Vergisting van verschillende hoeveelheden maltosehydraat door bakkersgist.

De gebruikte reïncultuur was gedurende 24 uur gegroeid op moutagar bij 30° . Met een platina-oog werden 4 oogjes gist gesuspenderd in $\pm 1,3 \text{ cm}^3$ steriel gistwater; de suspensie werd ter vergisting van eventueel aanwezigen, van den voedingsbodem afkomstigen, suiker gedurende 3 uur bij 30° geplaatst.

Met een sterielen pipet werd gebracht in toestel I: $0,500 \text{ cm}^3$ gistsuspensie en, in de andere afdeeling, $0,500 \text{ cm}^3$ steriele 4 %-oplossing van zuiver maltosehydraat in gedestilleerd water. In toestel II: $0,500 \text{ cm}^3$

²⁾ De hier beschreven apparatuur is verkrijgbaar bij de firma Marius te Utrecht.

³⁾ Bij het instellen van het kwikniveau wordt een kleine pipet met rubber dopje gebruikt.

⁴⁾ N.l. wanneer de suikeroplossing den glaswand onvolgende bevochtigt en daardoor moeilijk in schuddende beweging is te brengen.

⁵⁾ Hierbij moet men rekening houden met eventuele wijzigingen van den barometerstand.

⁶⁾ De dampspanning van water bedraagt 31,8 mm Hg bij 30° .

gistsuspensie en 0,500 cm³ 1 %-oplossing van maltose-hydraat.

Na 20 uur bleek de gisting bij I vrijwel, bij II volkomen geëindigd, doch de proef werd nog gedurende 7 dagen voortgezet.

De uitkomsten zijn samengevat in de volgende tabel.

Ontwikkeld CO ₂ (0°, 760 mm)	Toestel I		Toestel II	
	in cm ³	in 0/0 v. d. theorie	in cm ³	in 0/0 v. d. theorie
na 20 uur . . .	4.612	92.6	1.224	98.3
na 70 uur . . .	4.812	96.6	1.376	110.5
na 160 uur . . .	5.000	100.4	1.567	125.8

Stel nu het verschil tusschen de uitkomsten na 70 uur resp. 160 uur en 20 uur bij toestel II op zelfgisting en verminder met deze bedragen (0,152 cm³ resp. 0,343 cm³) de uitkomsten na 70 uur resp. 160 uur bij toestel I, dan blijkt hier te zijn ontwikkeld:

na 70 uur: 4,812—0,152 = 4,660 cm³ of 93,6 % en
na 160 uur: 5,000—0,343 = 4,657 cm³ of 93,5 %.

Na afloop van de proef bleek geen infectie te zijn opgetreden, terwijl de cellen hun levenskracht hadden behouden. (Dit bleek na enting op moutagar reeds na 18 uur).

Uit het bovenstaande volgt, dat bakkersgist een geschikte hoeveelheid maltose practisch volledig kan vergisten in 20 uur, terwijl de vergisting van een grootere hoeveelheid suiker na ongeveer denzelfden tijd tot stilstand komt, doch onvolledig blijft.

B. Kan mannitol door bakkersgist eenigszins worden vergist?

In toestel I werd gebracht: 0,500 cm³ gistsuspensie (zie A) en 0,500 cm³ steriele 4 %-oplossing van zuiver mannitol in gedestilleerd water.

In toestel II: 0,500 cm³ gistsuspensie en 0,500 cm³ steriel ged. water.

Na 23 uur had I ontwikkeld: 0,096 cm³ CO₂ (0°, 760 mm) en II: 0,100 cm³ CO₂ (0°, 760 mm).

De fraai kloppende uitkomsten bewijzen, dat de gestelde vraag ontkennend moet worden beantwoord en dat het gevormde koolzuur aan zelfgisting is toe te schrijven.

Na deze voorbeelden, die ten doel hebben de bruikbaarheid van de methode in het licht te stellen, mogen nog enkele algemeene opmerkingen volgen.

Niet alleen het eindpunt, doch ook het geheele verloop van de gisting kan men met het toestel gemakkelijk nagaan, door bijv. ieder half uur het kwikniveau in beide beenen gelijk te stellen en, na aflezing, weer een weinig kwik weg te nemen. Ter besparing van cijferwerk is het gewenscht een dergelijke proef te verrichten op een dag, waarop de barometerstand niet of nauwelijks verandert.

Ten opzichte van de methode volgens van I t e r s o n—K l u y v e r biedt de hier vermelde onderstaande voordeelen.

1°. De nauwkeurigheid, betrokken op dezelfde hoeveelheid suiker, is ongeveer twintigmaal grooter.

2°. Daar de vloeistof vooraf met koolzuur is verzadigd, kan de vergisting van zeer kleine hoeveelheden suiker zonder meer worden bepaald.

3°. Men behoeft de hoeveelheid opgelost koolzuur niet afzonderlijk te bepalen, zoodat aan het gebruik van verschillende gistingsvloeistoffen geen bezwaar is verbonden.

4°. In het toestel komt de vloeistof niet in aanraking met kwik (wel is de ruimte met kwikdamp verzadigd), noch met kranenvet.

5°. De duur der gisting is teruggebracht tot omstreeks 20 uur, hetgeen o.m. door gedurig schudden der toestellen wordt bereikt.

Rotterdam, 13 Maart 1939, Laboratorium Heineken's Bierbrouwerij-Maatschappij N.V.

621.643.33 : 542 : 389.6

HOOFDKOMMISSIE

VOOR DE NORMALISATIE IN NEDERLAND.

Rubberslangen.

De Hoofdkommissie deelt mede, dat onderstaande ontwerp-normaalbladen ter critiek zijn afgekondigd; critiek wordt vóór 1 Juni 1939 gaarne ingewacht bij het Centraal Normalisatie-Bureau, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage.

V 1149. *Rubberslangen voor gebruik in laboratoria.*

V 1150. *Rubber gasslangen.*

Deze bladen zijn ontworpen door commissie 43, voor de normalisatie van rubberartikelen, waarin zitting hebben: Ir. A. G. de Koningh (voorzitter), W. J. van Alphen, A. van Amstel, Dr. P. Clausing, Ir. J. G. Fol, Ir. A. Guyot van der Ham (aangewezen door den Minister van Koloniën), Ir. D. J. de Jonge (aangewezen door den Minister van Defensie), R. N. Meijer, Dr. Ir. H. A. J. Pieters, P. Risselada, Dr. Ir. A. van Rossem (aangewezen door den Minister van Economische Zaken), Ir. E. L. C. Schiff Jr., R. A. A. Soejono (benoemd in overleg met den Normalisatieraad in Ned.-Indië), Ir. A. J. der Weduwen (aangewezen door den Minister van Defensie), Ir. D. J. van Wijk. Secretaris: directeur C. N. B. (Ir. J. A. Teyinck).

Toelichting.

V 1149. *Rubberslangen voor gebruik in laboratoria.*

Voor gebruik in laboratoria komen ook gasslangen in aanmerking; daar evenwel het gebruik van deze slangen veel ruimer is, oordeelde de commissie het beter, hiervoor een afzonderlijk normaalblad te ontwerpen.

De slangen voor gebruik in laboratoria zijn onderscheiden in koelerslangen en vacuumslangen, welke laatste van veel zwaardere constructie zijn. Inzake het bepalen van den blijvenden rek oordeelde de commissie het wenschelijk, af te wijken van de gebruikelijke methode, volgens welke een stuk slang overlangs opengesneden en plat gerekt wordt, waarbij de binnenzijde een veel grootere procentuele verlenging ondergaat dan de buitenzijde. Bij de in het ontwerp-normaalblad aangegeven wijze van beproeving is de rek aan de binnenzijde en aan de buitenzijde ongeveer gelijk.

V 1150. Rubber gasslangen.

In de praktijk hebben zich vele bezwaren voorgedaan met gasslangen, waarvoor zeer vaak ondeugdelijke uitvoeringen werden toegepast. Enkele gasbedrijven zijn er daarom toe overgegaan, het gebruik van gasslangen zooveel mogelijk tegen te gaan. Dit vereischte evenwel een zeer intensieve controle, welke met groote moeilijkheden gepaard ging.

Op verzoek van de Vereen. van Gasfabrikanten in Nederland heeft de commissie in overleg met den Dir. van de Gasstichting het ontwerp-normaalblad V 1150 opgesteld. Verwacht wordt, dat meer algemeene toepassing van de genormaliseerde slangen de bezwaren belangrijk zal doen verminderen. De controle zal vergemakkelijkt kunnen worden door toepassing te bevorderen van slangen, voorzien van het merk Nenorm.

De middellijnen werden vastgesteld in verband met de maten van de „slangpilaartjes”, zooals deze aan de meest gebruikte toestellen voorkomen.

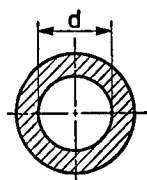
V 1149.

Onder deze slangen worden verstaan: koelerslangen en vacuumslangen¹⁾.

A. Keuringseischen.

1. *Samenstelling en uiterlijk.* De slang moet uitsluitend uit een rubbermengsel vervaardigd zijn. De wand moet overal gesloten zijn; hij mag niet poreus zijn, noch gaatjes, een zoom of een naad vertoonen. Het binnenoppervlak moet glad zijn. De doorsnede moet nagenoeg cirkelvormig zijn.

2. Afmetingen.



d = inwendige middellijn.
t = maatverschil voor d.
a = minimum wanddikte.
b = maximum wanddikte.

Maten in mm

Koelerslang				Vacuumslang.			
d	t	a	b	d	t	a	b
3	± 0.3	1.0	1.5	3	± 0.3	3.0	3.5
4		1.5	2.0	4		4.0	4.5
5	± 0.5	1.5	2.0	5	± 0.5	5.0	6
6		2.0	2.5	6		6.0	7
				7		7.0	8.5
				8		8.0	9.5
				10		9.0	11.0

Toelaatbare afwijking van den cirkelvorm. Het verschil tusschen de grootste en de kleinste inwendige middellijn van één doorsnede mag ten hoogste 20 % van de grootste waarde bedragen.

3. *Mechanische eigenschappen van de rubber.* Minimum trekvastheid 75 kg/cm², minimum rek bij breuk 450 %, trekproefstaaf type II.

4. *Duurzaamheid.* Nadat de slang gedurende 7 × 24 h in lucht aan een temperatuur van 70 ± 2 °C is blootgesteld, mogen de trekvastheid en de rek bij breuk niet meer zijn achteruitgegaan, dan 25 % van de oorspronkelijke waarden.

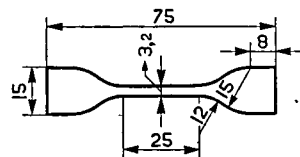
¹⁾ Voor gasslangen zie V 1150.

5. *Blijvende rek.* Nadat de slang gedurende 24 h bij 70 °C over 100 % in omtrek is gerekst, mag de blijvende rek niet meer bedragen dan 15 %.

B. Uitvoering van de keuringsproeven.

Bepaling van de wanddikte zie V 166.

Trekproef. Uit de lengterichting van de slang worden trekstaafjes type II, overeenkomstig onderstaande figuur, geponst.



De trekproeven geschieden verder overeenkomstig punt 4 van V 166.

Duurzaamheidsproef in lucht zie V 166.

Bepaling van den blijvenden rek. Uit de slang worden twee ringen gesneden van 10 mm breedte. Deze worden over een kern geschoven, waarvan de uitwendige middellijn gelijk is aan tweemaal de inwendige middellijn van de slang, in dezen toestand gedurende 24 h bij 70° C bewaard en vervolgens bij dezelfde temperatuur ontspannen. Na 1 h worden de ringen in lucht van kamertemperatuur afgekoeld en wordt de blijvende rek gemeten.

Nenorm.

Slangen voor gebruik in laboratoria overeenkomstig V 1149 komen in aanmerking voor het merk Nenorm, welk woord, evenals het fabrieksmerk, moet worden aangebracht in letters of teekens ter hoogte van ten minste 2 mm door stempeling op de slang op onderlinge afstanden van ten hoogste 250 mm. Tevens moet daarbij het nummer van dit normaalblad zijn aangebracht (zie opmerking achterzijde).

Handelsaanduiding.

In de handelsaanduiding beteekent K: Koelerslang; V: Vacuumslang.

Dit blad gebruiken met V 166.

Handelsaanduiding voor koelerslang met d = 5 mm : V 1149-K-5	
SLANGEN	V 1149
voor gebruik in laboratoria.	I.I.D. : 621.643.33 : 542

Opmerking. De Hoofdc commissie voor de Normalisatie in Nederland heeft ingesteld en doen inschrijven het woordmerk Nenorm ter aanduiding van genormaliseerde waren. Onder bepaalde voorwaarden kan voor het gebruik daarvan door de Hoofdc commissie aan fabrikanten machtiging worden verleend (zie het reglement betreffende Nenorm).

De houder van de machtiging is er aansprakelijk voor, dat de waren voldoen aan de normalen.

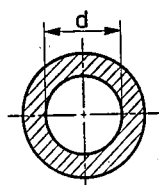
Indien de waren in aanmerking komen om van het merk Nenorm te worden voorzien, vermeldt het betrokken normaalblad dit (aan de voorzijde), zoo mogelijk met aanwijzing van de meest geschikte wijze van uitvoering van het merk.

V 1150.

Dit normaalblad heeft betrekking op gasslangen, welke uitsluitend uit een rubbermengsel zijn vervaardigd.

A. Keuringseisen.

1. *Samenstelling en uiterlijk.* De wand moet overal gesloten zijn; hij mag niet poreus zijn, noch gaatjes, een zoom of een naad vertoonen. Het binnenoppervlak moet glad zijn. De doorsnede moet nagenoeg cirkelvormig zijn.

2. *Afmetingen.*

d = inwendige middellijn.
t = maatverschil voor d.
a = minimum wanddikte.
b = maximum wanddikte.

Maten in mm

d	t	a	b ¹⁾
9	± 0.5	2.2	2.8
12	± 0.5	2.5	3.5

¹⁾ De maximum wanddikte geldt niet voor verdikte moeinden van op vaste lengte geleverde slangen.

Toelaatbare afwijking van den cirkelvorm. Het verschil tusschen de grootste en de kleinste inwendige middellijn van één doorsnede mag ten hoogste 20 % van de grootste waarde bedragen.

3. *Mechanische eigenschappen van de rubber.* Minimum trekvastheid 75 kg/cm², minimum rek bij breuk 450 %, trekproefstaaf type II (zie V 1149, B. Uitvoering van de keuringsproeven).

4. *Duurzaamheid.* Nadat de slang gedurende 7 × 24 h in lucht aan een temperatuur van 70 ± 2 °C is blootgesteld, mogen de trekvastheid en de rek bij breuk niet meer achteruitgegaan zijn dan 25 % van de oorspronkelijke waarden.

5. *Blijvende rek.* Nadat de slang gedurende 24 h bij 70 °C over 100 % in omtrek is gerekt, mag de blijvende rek niet meer bedragen dan 15 %.

B. Uitvoering van de keuringsproeven.

Wanddikte zie V 166. Trekproef zie V 1149. Duurzaamheidsproef in lucht zie V 166. Blijvende rek zie V 1149.

Nenorm.

Gasslangen overeenkomstig V 1150 komen in aanmerking voor het merk Nenorm, welk woord, evenals het fabrieksmerk, moet worden aangebracht in letters of teekens ter hoogte van 4 mm door stempeling op de slang, op onderlinge afstanden van ten hoogste 250 mm. Tevens moet daarbij het nummer van dit normaalblad zijn aangebracht (zie opmerking achterzijde).

Dit blad gebruiken met V 166 en V 1149.

Opmerking. De H.C.N.N. heeft ingesteld en doen inschrijven het woordmerk Nenorm ter aanduiding van genormaliseerde waren. Onder bepaalde voorwaarden kan voor het gebruik daarvan door de Hoofddirectie aan fabrikanten machtiging worden verleend (zie het reglement betreffende Nenorm).

De houder van de machtiging is er aansprakelijk voor, dat de waren voldoen aan de normalen.

Indien de waren in aanmerking komen om van het merk Nenorm te worden voorzien, vermeldt het betrokken normaalblad dit (aan de voorzijde), zoo mogelijk met aanwijzing van de meest geschikte wijze van uitvoering van het merk.

532.63

EENIGE CRITISCHE BESCHOUWINGEN
OVER DE BEVOCHTING VAN CAPIL-
LAIREN DOOR VLOEISTOFFEN (I)

door

R. LOMAN.

a. *Dynamisch-vectorieele beschouwingswijze.*

De uitspraak van Nellensteyn in zijn beschouwingen omtrent de oppervlaktespanning en het bevochtigend vermogen van asfalt¹⁾ „dat de oppervlaktespanning van den vasten wand ten opzichte van lucht en van de vloeistof geen rol zouden spelen in zooverre, dat deze spanningen alleen zouden bepalen of de vloeistof in de capillair stijgt of daalt, doch met de mate van stijging of daling niets te maken hebben”, moet in het licht mijner weerlegging²⁾ van de critiek van Saal en Blott in Physica III, 1099 (1936) als onjuist worden gekenmerkt.

De mate van stijging of daling wordt op volkomen nauwkeurige wijze bepaald door de verticale ontbondene $\gamma \cos \varphi$ van de oppervlaktespanning γ der vloeistof ter plaatse van den meniscus-rand.

Deze ontbondene moet evenwicht maken met het verschil der spanningen vaste stof—lucht en vaste stof—vloeistof; dit verschil is de door Freundlich dusgenaamde hechtspanning³⁾.

De eenige reden, waarom men nimmer een duidelijk voorbeeld van meetbare scherpe randhoeken (tusschen $> 0^\circ$ en 90°) in een capillair heeft gezien en er dus getwijfeld kan worden aan de noodzakelijkheid eener nauwkeurig uit den randhoek te berekenen fractie van de normale (maximum) stijghoogte, h , n.l. $h \cos \varphi$, is de volgende.

Het glas van capillairen en optisch glas heeft, wanneer het zeer zorgvuldig chemisch is gereinigd, blijkens metingen van Nellensteyn⁴⁾ en van Loman en Zwicker⁵⁾ een oppervlaktespanning van 135 resp. ruim 120 dyne/cm.

Ten opzichte van den randhoek tegen het glas kent men twee groepen van vloeistoffen: zij die een oppervlaktespanning hebben welke (belangrijk) beneden

Handelsaanduiding voor Gasslang, met
d = 9 mm:

V 1150—9

Rubber gasslangen.

V 1150.

I.I.D.: 621.643.33: 665.778

¹⁾ F. J. Nellensteyn, Chem. Weekblad 24, 54 (1927).

²⁾ Symposium oppervlaktespanning en spreiding, Chem. Weekblad 34, 691 (1937).

³⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie I, 1930, bladz. 223.

⁴⁾ F. J. Nellensteyn, Chem. Weekblad 30, 189 (1933).

⁵⁾ R. Loman en N. P. Zwicker, Physica I, 1181 (1934).

die van glas ligt, en het volkomen bevochtigen⁶⁾, en zij, die een oppervlaktespanning hebben, welke boven het dubbele van die van glas ligt, n.l. de vloeibare metalen, zooals kwik.

Juist de vloeistoffen, welker oppervlaktespanning tusschen die van het glas van capillairen en het dubbele daarvan zou moeten liggen (dus ong. 135—270 dynes/cm zou moeten bedragen) om met dat glas een randhoek tusschen nul en 90° te vormen, zijn niet bekend.

Kwik en waarschijnlijk ook andere metalen met laag smeltpunt geven een stompen randhoek.

Nellensteyn heeft in het onder 4) genoemde artikel aangetoond, dat dezelfde twijfel, die hem zelf met vele anderen ten aanzien van het ondubbeltzinnig verband tusschen stijghoogte en randhoek nog bevangen houdt, in feite niet gemotiveerd is met betrekking tot den stompen randhoek. Immers, hij aanvaardt de hechtspanning en ook den stompen randhoek (doch overeenkomstig zijn „willekeurige hoek”-theorie a.h.w. onafhankelijk naast elkander en niet wiskundig gekoppeld) als maatstaf voor de daling van kwik in een capillair; hij berekent daaruit, bij aanvaarding van de geldigheid van den regel van Antonow de bovengenoemde oppervlaktespanning van glas.

De verwarring, die Nellensteyn in zijn eerstgenoemd artikel constateert ten aanzien van de teekenis van den randhoek in het algemeen, wordt het beste geïllustreerd door zijn bestrijding daarin van Grimsehl's⁷⁾ volkomen juiste zienswijze omtrent het capillair evenwicht. De principieele fout, die Nellensteyn bij die bestrijding begaat, vloeit voort uit zijn opvatting, dat de schuin naar beneden gerichte oppervlaktespannings-vector van den meniscusrand der onvolkomen bevochtigende vloeistof een kracht of spanning zou zijn, die de vloeistof zelf naar beneden trekt, terwijl de schuin opwaarts gerichte oppervlaktespannings-vector van een niet bevochtigende vloeistof, zooals kwik, feitelijk een capillaire stijging zou doen verwachten; in werkelijkheid is het in beide gevallen juist omgekeerd.

Nellensteyn's opvatting, dat een vloeistof in een capillair wordt opgetrokken door een oppervlaktespannings-vector, die naar boven gericht is, en omgekeerd (de enkele hechtspanning is een resultante, die wel in den door hem bedoelden zin werkt) berust op de meer principieel-foutieve grondgedachte, dat een door hem mogelijk geacht, doch in werkelijkheid (zoolang althans de energiebalans niet met den tijd varieert) onbestaanbaar tekort aan vectorieel evenwicht ter plaatse waar twee vrije oppervlakken en één vrij grensvlak, (respectievelijk drie vrije grensvlakken) elkaar ontmoeten, zou kunnen worden gecompenseerd door een zwaartekrachtseffect, zooals den opwaartschen druk dien een drijvende vloeistofdruppel ondervindt e.d.

In een capillair komen slechts één vrij en twee met den buiswand samenvallende, dus gebonden grensvlakken voor, waardoor vectorieel evenwicht uitsluitend in de buisrichting, doch niet loodrecht daarop mogelijk is. De vectorieel ongecompenseerde ontbon-

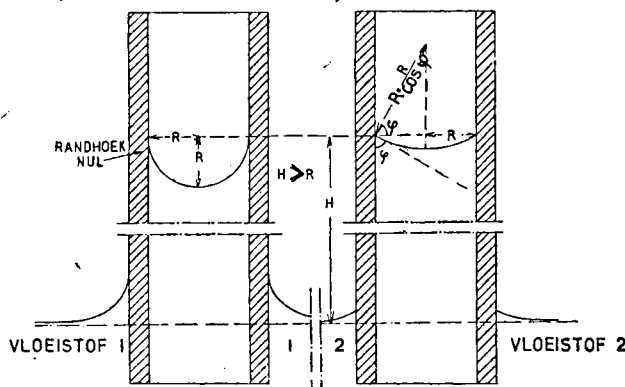
dene der meniscusspanning loodrecht op den buiswand $\gamma \sin \varphi$ oefent daarop een horizontale trekkkracht uit, welker reactie op de vloeistof dus zonder zwaartekrachtseffect is. Verwarring hieromtrent vloeit voort uit gevallen, waarbij de meniscus niet aansluit tegen een vertikalen wand, doch b.v. tegen een horizontaal of bol vlak, ring of rand. In 't algemeen heeft dan het bij $\varphi > 0^\circ$ bestaande vectorieel ongecompenseerde deel der meniscusspanning wel een verticale ontbondene; deze trekt (plus de vert. ontb. der vloeistofzuiging, resp. -druk) 't voorwerp omlaag resp. omhoog.

Na deze critische beschouwingen kan de dynamisch-vectorieele zienswijze als volgt worden samengevat:

De capillaire stijging of daling is slechts als een secundair verschijnsel te beschouwen, dat zich aanpast bij den aard van het vectorieele evenwicht der oppervlaktespanning resp. grensvlakspanningen. Brengt dit evenwicht en de daaruit volgende randhoek mede, dat zich ter plaatse een holle meniscus⁸⁾ moet

FIG. 1 CAPILLAIEN

A) VOLKOMEN BEVOCHTIGD. B) GEDEELTELUK BEVOCHTIGD



vormen, dan zal als gevolg van dien hollen meniscus doch niet als gevolg van schijnbaar gerichte grensvlak (hecht-)spanningen een capillaire stijging plaats hebben⁹⁾. Het is dan ook zonder meer duidelijk, waarom bij volkomen bevochtiging de capillaire stijghoogte de maximale is: de randhoek nul vereischt, indien r vrij klein is, een halfbolvormig capillair oppervlak en dit laatste een stijghoogte $h = 2\gamma / \rho g r$.

Bij onvolkomen bevochtiging wordt $h = 2\gamma \cos \varphi / \rho g r$, omdat de maatgevende kromtestraal van den bolsector-meniscus in dat geval $= r / \cos \varphi$ in plaats van r (zie fig. 1).

Zoolang de momenteele stijghoogte deze waarde niet bereikt heeft, blijft het evenwicht verstoord en stijgt de vloeistof, ondanks het feit, dat het vectorieele evenwicht der oppervlaktespanning en grensvlakspanningen in de as-richting van de buis gedurende de geheele stijging onveranderd aanwezig is; de resultante nul

⁸⁾ D.w.z. een ten opzichte van het platte vloeistof oppervlak aanwezige overmaat van opwaarts gerichte, moleculaire krachten om een punt van het oppervlak waarvan het bedrag $\frac{\gamma}{\rho g} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ of bij een boloppervlak $\frac{\gamma}{\rho g} \cdot \frac{2}{R}$ door Laplace voor het eerst is afgeleid. Bij den bollen meniscus wordt het tekort aan die krachten natuurlijk door dezelfde formule, doch met omgekeerd teken voor de stralen uitgedrukt.

⁹⁾ Op het eigenlijke mechanisme der capillaire stijging en de overdracht der krachten op den wand, dat in dit verband te ver zou voeren, hoop ik later terug te komen.

⁶⁾ Dit laatste voorbehoud moet erbij worden vermeld: vloeistoffen met polaire moleculen bevochtigen slechts gedeeltelijk, ondanks het feit, dat hun oppervlaktespanning ver beneden die van glas ligt (zie onder c van dit artikel).

⁷⁾ Grimsehl, Lehrbuch der Physik. I, 1933, blz. 293.

van die vectorieele spanningen kan dus nooit de rechtstreeksche oorzaak zijn der capillaire stijging.

b. *Energetische beschouwingwijze.*

Bij het dynamisch-vectorieele uitgangspunt wordt de gebeurtenissenreeks gezien in de volgorde:

1. Door vectorieel evenwicht beheerschte randhoek en daaruit voortvloeiende meniscuskromming.
2. Door meniscuskromming gewijzigde druk.
3. Stijging of daling door dezen gewijzigden druk.
4. Uitbreiding van het grensvlak tusschen vaste stof en bevochtigende phase ten gevolge van de stijging of daling.

Bij de energetische beschouwingwijze daarentegen is juist de bevochtiging primair, d.w.z. de verschuiving der energiebalans tusschen het bevochtigde en het niet bevochtigde grensvlak van de vaste stof.

De meniscus en de oppervlakteenergie daarvan blijft tijdens de stijging of daling vrijwel ongewijzigd en moet dus buiten beschouwing blijven, evenals de randhoek.

Het verschil van de beide grensvlakspanningen der vaste stof kan in dit verband beter „specifieke bevochtigingsenergie” worden genoemd. Bij elke cm^2 wandoppervlak, dat door de bevochtigende phase bedekt wordt ten koste van de niet bevochtigende, *vermindert* de totale grensvlakenergie met een bedrag gelijk aan de „specifieke bevochtigingsenergie β ”¹⁰).

Deze verdwenen grensvlakenergie wordt omgezet in een daaraan gelijke som van potentieele en kinetische energie in de vloeistofkolom.

Voor elke willekeurige stijg- of dalingshoogte der capillaire kolom geldt, dat tegen de zwaartekracht in arbeid wordt verricht.

Heeft de bevochtigende phase een dichtheid $\varrho_b > \varrho_{nb}$ (de dichtheid der niet-bevochtigende phase) dan ligt de bevochtigende phase het laagst en stijgt onder het verrichten van den potentiëelen arbeid E_p (= gewicht kolom $\times$ zwaartepuntsverheffing).

$$E_p = (\varrho_b - \varrho_{nb}) gh \pi r^2 \times \frac{1}{2} h$$

zoowel $\varrho_b - \varrho_{nb}$ als $\frac{1}{2} h$ zijn hierbij positief.

Heeft daarentegen de bevochtigende phase een dichtheid $\varrho_b < \varrho_{nb}$ (zoals bij kwik dat t.o. van lucht de niet bevochtigende phase vormt) dan ligt de bevochtigende phase boven en daalt onder het verrichten van een energie die dezelfde uitdrukking heeft, maar waarbij $\varrho_b - \varrho_{nb}$, zoowel als $\frac{1}{2} h$, de daling van het zwaartepunt, negatief zijn. Daarom is de verrichte arbeid E_p ook in dit geval positief.

Zij wordt geleverd door de verdwijnende bevochtigingsenergie, die dus per cm stijging of daling steeds grooter moet zijn dan de potentieele energie E_p , waarin zij zich over diezelfde hoogteverandering omzet. De rest is de kinetische energie, die bij de strooming en de warmteontwikkeling in de vloeistofkolom wordt verbruikt.

Als de stijgende of dalende kolom een willekeurige hoogte h bereikt, is de in totaal verdwenen bevochtigingsenergie $= \beta \cdot 2\pi rh$.

Wordt korthedshalve voor $\varrho_b - \varrho_{nb}$ de aanduiding ϱ gebruikt, dan is de potentieele energie der kolom op dat oogenblik: $E_p = \frac{1}{2} \pi \varrho g r^2 h^2$.

De totaal vrijgekomen kinetische energie tot op dat oogenblik moet dus zijn:

$$E_k = 2\pi\beta rh - \frac{1}{2} \pi \varrho g r^2 h^2.$$

Zoolang er bij de stijging kinetische energie blijft vrijkomen, zal die stijging voortduren. Zij zal ophouden zoodra de totaal vrijgekomen kinetische energie niet meer aangroeit ten gevolge van een

geringe stijging dh , m.a.w. als $\frac{dE_k}{dh} = \text{nul}$ is geworden.

Differentiatie van E_k naar h geeft:

$$2\pi\beta r - \pi \varrho g r^2 h = \text{nul of } h = \frac{2\beta}{\varrho g r}$$

Men ziet dus dat ook volgens de energetische beschouwingwijze de statische stijghoogte evenredig moet zijn met de hechtspanning β .

Zelfs wanneer men à priori de stelling omtrent het noodzakelijk vectorieel evenwicht van de drie in een punt samenkomende grensvlakspanningen (z.g. driehoek van Neumann) onbewezen acht, wordt men door gelijkstelling van de uitdrukkingen, die onder a en b van dit artikel uit geheel verschillende uitgangspunten voor de stijghoogte h worden verkregen, genoodzaakt om hare juistheid ook voor dit geval te aanvaarden:

$$\text{Immers als } h = \frac{2\beta}{\varrho g r} \text{ maar ook } = \frac{2\gamma \cos \varphi}{\varrho g r}$$

betekent zulks dat $\beta = \gamma \cos \varphi$, d.w.z. de hechtspanning is even groot als de ontbondene van de oppervlaktespanning der vloeistof (c.q. grensvlakspanning tusschen bevochtigende en niet bevochtigende phase) in de richting van den wand, waardoor langs energetischen weg het ondubbelzinnig verband tusschen hechtspanning, randhoek en stijghoogte is bewezen.

c. *Vloeistoffen met polaire moleculen.*

De proeven met oliezuur, ricinusolie en paraffineolie van Nellensteyn¹¹), die voor de stijghoogte van de beide eerstgenoemde vloeistoffen in droge capillairen lagere waarden vond dan in vooraf bevochtigde, zijn in verschillende opzichten zeer instructief.

De opstijging in droge capillairen was voor het oliezuur resp. 7.6 %, 7.3 %, 5.6 %, en 1.5 % lager, voor de ricinusolie 4.6 % lager dan die in bevochtigde. Voor de paraffineolie daarentegen werd nauwkeurig dezelfde stijghoogte gemeten in een droge en een bevochtigde capillair.

Volgens Nellensteyn zou de ongelijkheid der „droge” en „bevochtigde” stijghoogte bij beide eerstgenoemde vloeistoffen zijn toe te schrijven aan dezelfde oorzaak, die volgens hem de *verplaatsing* van die vloeistoffen in een capillair bemoeilijkt, n.l. mechanische hindernissen of aan het glas geadsorbeerde lucht. Men constateert daarbij een soort kleven van de vloeistof aan den wand.

Het ligt voor de hand het kleven en de anomalie in stijghoogte tot één grondoorzaak terug te brengen.

Waarom mechanische hindernissen of lucht bij oliezuur en ricinusolie *wel*, bij paraffineolie *niet* een afwijking in stijghoogte teweegbrengen, blijft geheel duister, en wat het begrip mechanische hindernissen in dit verband inhoudt, wordt door Nellensteyn niet nader toegelicht.

¹¹) Loc. cit. 1).

¹⁰) H. Höhn en E. Lange. Physik. Z. 36, 603 (1935). De „specifieke bevochtigingsenergie” is identiek met de „hechtspanning” van Freundlich.

Hieronder moge ik mijn zienswijze weergeven.

Het verschil der „droge” en „vochtige” stijghoogte bij de polaire vloeistoffen oliezuur en ricinusolie en de gelijkheid der „droge” en „vochtige” stijghoogte bij de niet-polaire vloeistof paraffine-olie, laat zich op ongedwongen wijze verklaren uit de eigenschappen der moleculen van die stoffen.

Op het eerste gezicht lijkt het vreemd, dat een vloeistof als oliezuur met een oppervlaktespanning, welke, evenals die van alle organische vloeistoffen, belangrijk beneden de oppervlaktespanning van glas ligt, dit laatste niet volkomen kan bevochtigen, al is het glas met alle voorzorgen gereinigd.

Werpt men evenwel een blik op fig. 2, dan wordt de eigenschap van oliezuur en ricinusolie, om niet te spreiden op glas of een andere vaste stof, begrijpelijker. In deze figuur is eenvoudigheidshalve geen onderscheid gemaakt tusschen niet of zeer zwak-polaire olie-moleculen en polaire oliezuur-moleculen en wordt dus het adsorptie-effect van de polaire moleculen aan het grensvlak vaste stof-vloeistof¹²⁾ ten opzichte van het inwendige der vloeistof verwaarloosd. Voor een duidelijk begrip van het mechanisme is dit echter van geen betekenis.

Dat dergelijke polaire moleculen een vaste stof met een veel hogere oppervlaktespanning dan die der vloeistof slechts onvolkomen bevochtigen, kan ongedwongen worden verklaard, door aan te nemen, dat zich aan den rand van een druppel (c.q. een meniscus) steeds een gering aantal polaire moleculen met hun actieve groep op de vaste stof fixeert, overeenkomstig

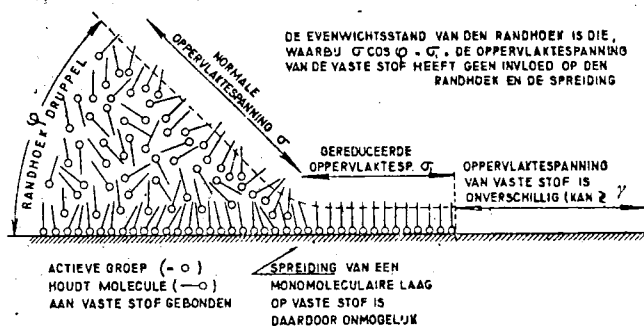


Fig. 2. Toestand polaire moleculen in den rand van een liggende druppel. (Men leze in de figuur γ i.p.v. σ)
Oppervlaktespanning oliezuur neemt naar den rand toe door sterke binding en oriëntatie der actieve groep aan vaste stof geleidelijk af ($\gamma_1 < \gamma$).

het streven van de grensvlakenergie (opgevat als het verschil van „vaste stof-energie” en „actieve-groeps-energie”) naar haar minimale waarde.

De „inactieve uiteinde”-energie, die maatgevend is voor de oppervlaktespanning van de vrije vloeistof¹³⁾, zal ook in het monomoleculaire laagje naar buiten toe overheerschend zijn. Doordat echter de moleculen gefixeerd zijn, vereischt hun geringere vrij-

heidsgraad ook een geringere energie van het naar buiten gekeerde deel der moleculen en heeft de vloeistof als gefixeerd monomoleculair laagje een lagere oppervlaktespanning dan in vrijen toestand.

Iets aanschouwelijker wordt de voorstelling aldus: Van de vrije oppervlaktemoleculen zal een zeker deel gedurende korten tijd ook in andere standen verkeerden dan loodrecht op het oppervlak met het inactieve uiteinde naar buiten gekeerd.

Enkele moleculen zullen evenwijdig aan het oppervlak en hoogst enkele zelfs „onderste boven”, met de actieve groep naar buiten gekeerd staan. Deze moleculen verkeerden dan in een toestand van hogere potentieele energie dan de rest en zullen zodoende ook de oppervlakte-energie van de vrije vloeistof hoger maken dan wanneer zij twee inactieve uiteinden hadden.

Bij de met hun „kop” aan de vaste stof gebonden randmoleculen is een zoo groote bewegelijkheid niet mogelijk; zij kunnen zonder dien „kop” vrij te maken, hoogstens 90° uitzwaaien, doch omdat zij dezelfde gemiddelde kinetische energie (temperatuur) hebben als hun vrijere buurlieden, zal hun temperatuurbeving in hogere mate in hun vrijgebleven „staart” tot uiting komen dan bij laatstgenoemde het geval is.

De ruimte, voor elks „kwispelingen” vereischt, wordt dus op het vaste oppervlak grooter dan in het vloeistofoppervlak, en die grootere gemiddelde afstand in monomoleculaire rangschikking maakt de lagere oppervlaktespanning direct begrijpelijk¹⁴⁾.

De randhoek is nu, geheel in tegenstelling met zijn betekenis bij niet-polaire vloeistoffen, slechts afhankelijk van de verhouding tusschen deze gereduceerde oppervlaktespanning γ_1 en de normale γ en wel zóó, dat $\cos \varphi = \frac{\gamma_{\text{oliezuur gereduceerd}}}{\gamma_{\text{oliezuur}}} = \frac{\gamma_1}{\gamma}$ (in fig. 2).

Laat men de sterk afwijkende vierde waarde van het stijghoogte-tekort van het oliezuur buiten beschouwing, dan beteekent dit dat de gefixeerde randlaag ten opzichte van de vrije vloeistofoppervlakte ongeveer 7% van haar potentieele energie had ingeboet onder vorming van een randhoek van ongeveer 22°.

Het laat zich hooren dat ook tijdens de stijging de rand van gefixeerde moleculen een barrière vormt, welke alleen kan worden overschreden als een grootere randhoek dan de normale en een zwakkere kromming van den meniscus dan de maximale tengevolge hebben dat $\gamma \cos \varphi < \gamma_1$. Vandaar het schijnbare kleven en de traagheid der stijging vergeleken bij gewone vloeistoffen, waarbij deze stijging niet door $\gamma_1 - \gamma \cos \varphi$ doch door $\gamma \cos \varphi$ of β wordt beheerscht.

Bij een tevoren met oliezuur bevochtigde capillair is de overgebleven bevochtigende laag uiteraard op den vasten wand veel dikker dan monomoleculair. De oppervlaktespanning van zulk een laag verschilt niet met die van de vrije vloeistof, zoodat een randhoek nul en daarmee de maximale stijghoogte $\frac{2\gamma}{\rho g r}$ ontstaat.

¹⁴⁾ In dit verband moge men zich die monomoleculaire laag in fig. 2 liever zoo denken, dat de moleculen iets verder uit elkaar staan, dan in het vrije vloeistof-oppervlak, terwijl hun afwijkingen uit den loodrechten stand minstens even groot mogen zijn als daar. De bedoeling van dien loodrechten stand was het weergeven van den grooteren graad van gebondenheid, doch dit kan tot verwarring aanleiding geven, indien men zich dien denkt als bij het „stollen”, waarbij juist een grooter oppervlakte-energie ontstaat dan in den vloeistoftoestand.

¹²⁾ En van de niet-polaire moleculen aan het vrije oppervlak der vloeistof.

¹³⁾ In het oppervlak der vloeistof heerscht de minimum-energie, wanneer de niet-polaire groep naar buiten gekeerd is; aan het grensvlak vaste stof-vloeistof daarentegen als de polaire groep naar buiten (naar de „vaste-stof” zijde) gekeerd is. Zou het mogelijk zijn een vaste stof te vinden, welks oppervlaktespanning lager was dan het gemiddelde van de „polaire” en de „niet-polaire” oppervlakte-energie der vloeistof, dan zou ook aan het grensvlak vaste stof-vloeistof het inactieve uiteinde naar buiten moeten zijn gericht, omdat in dat geval de laagst mogelijke grensvlakenergie ontstaat.

Summary. The theory which considers the adhesion-tension in a capillary as the direct source of the capillary rise is criticised both from the combined vectorial-balance and Laplace-standpoint and from surface energy considerations.

The non-spreading property of oleic acid and its deficiency in capillary rise in contrast with liquids possessing non-polar molecules is explained on the hypothesis that the active group of its molecule sticks to the surface of the solid.

's-Gravenhage, Februari 1939.

545.2 : 546.815
OVER DE SPECIFITEIT VAN DE LOOD-
BEPALING MET DITHIZON, IN HET
BIJZONDER NAAST THALLIUM
EN BISMUTH

door

J. F. REITH en C. P. VAN DIJK.

Niet zelden voert men tegen de bepaling van sporen lood met dithizon het bezwaar aan, dat zij te weinig specifiek is en meent men daarom aan andere methoden de voorkeur te moeten geven. Zoo blijft Mueller¹⁾, blijkens zijn pas verschenen mededeeling, trouw aan de micro-electrolyse volgens Schmidt c.s. en verkiest Monier-Williams²⁾ de aloude, maar voor γ -hoeveelheden bedenkelijke, afscheidingsmethode via loodsulfaat.

Inderdaad moet de bepalingsmethode aan hoge eischen van specificiteit voldoen, aangezien het te onderzoeken (meestal biologisch) materiaal naast de gezochte sporen lood wellicht ook vele andere metalen als normaal bestanddeel bevat. Wij hebben daarom nader onderzocht en zullen hier bespreken, hoe de specificiteit van de loodbepaling in urine, welke wij³⁾ voor korten tijd beschreven, verhoogd kan worden. Daarbij nemen wij aan, dat den lezer de samenstelling der reagentia uit de eerste mededeeling bekend is; de ongezuiverde dithizon-oplossing, die storende verontreinigingen bleek te bevatten, werd echter door ons verlaten en alle proefnemingen werden verricht met de gezuiverde oplossing, die wij in het vervolg met Dz zullen aanduiden.

Onze analyse-methode voor urine geeft aan, dat men na de destructie met salpeterzuur-perchlorzuur aan de oplossing in water citraat en cyanide toevoegt, alkalisch op phenolphthaleïne maakt en met Dz uitschudt. Onder deze omstandigheden gaan slechts de ionen Sn^{++} , Tl^+ , Bi^{+++} en Pb^{++} onder vorming van violette, roode of oranje-roode dithizonaten in de chloroformlaag over, terwijl andere metaalionen in de waterlaag blijven. Ook de ionen Cu^{++} , Zn^{++} , Hg^{++} en Ag^+ , die overigens vlot met Dz kunnen reageren, blijven in de waterlaag, daar zij door het cyanide complex worden gebonden. Vervolgens wordt de afgescheiden chloroformlaag met verdund salpeterzuur geschud, waarbij de metalen weder

overgaan in de waterlaag. Dit laatste salpeterzure extract wordt alkalisch gemaakt en getitreerd, d.w.z. met kleine porties Dz geschud tot deze niet meer rood worden, doch onveranderd groen blijven.

Naast lood kunnen dus in het salpeterzure extract aanwezig zijn de ionen Sn^{++} , Tl^+ en Bi^{+++} , welke alle met Dz reageren en dus een specifieke loodtitratie onmogelijk zouden maken. Volgens Mueller (l.c.) zou ook het eveneens storende zink in dit extract verschijnen, indien meer dan 2 mg van dit metaal aanwezig zijn in het uitgangsmateriaal. Wij zullen nu bespreken, in hoeverre deze vier metalen de „extractieve titratie” van lood kunnen storen.

Tin. Stanno-ion vormt met Dz een violette metaalverbinding bij $p_{\text{H}} = 4,5$ en hoger. Indien het uitgangsmateriaal tin bevat, wordt dit echter bij de destructie geoxydeerd tot den stanni-vorm, welke niet met Dz reageert. Een storing door tin behoeft men dus in dit opzicht niet te vreezen. Wij merkten wel een andere foutbron op: stannizouten vormen in neutraal of zwak alkalisch milieu een neerslag, dat lood hardnekkig vasthoudt. Doch indien de vloeistof citraat bevat (zoals het voorschrift vermeldt), blijft deze na het alkalisch maken helder en treedt geen storing op.

Thallium. Thallo-ion gedraagt zich als lood, d.w.z. het vormt een rood dithizonaat TlDz in alkalisch milieu, zelfs indien cyanide aanwezig is. Het is dus steeds beschouwd als een element, dat bij de dithizon-methoden ernstig stoort. Weliswaar kan men Tl^+ oxydeeren tot Tl^{+++} , welk ion met Dz geen metaalverbinding geeft, doch dit brengt geen redding, daar Tl^{+++} zoowel door cyanide als door Dz gereduceerd wordt tot Tl^+ , indien de $p_{\text{H}} > 7$ is.

Gelukkig is dit storende element slechts in zeldzame gevallen in patientenmateriaal te verwachten en dan zal men in den regel tevoren gewaarschuwd zijn, b.v. bij vergiftiging met bepaalde rattenvergiften en na gebruik van thalliumhoudende geneesmiddelen. Toch leek het ons noodig nader te onderzoeken, in hoeverre het thallium zou kunnen storen.

Het bleek ons, dat thallium veel minder affiniteit tot dithizon heeft dan lood; vooral in citraathoudende oplossingen is de omzetting tot dithizonaat zeer gering. Indien men b.v. 1000 γ Tl^+ in het voor urine-analysen voorgeschreven citraat-cyanidemilieu brengt en met Dz schudt, wordt de chloroformlaag blauw-groen, waaruit blijkt, dat slechts zeer weinig TlDz in deze laag aanwezig is.

Indien een kleine hoeveelheid thallium op deze wijze zou worden geëxtraheerd en het lood zou vergezellen, zou dit echter in den verderen analyse-gang geen storing beteekenen. Wij deden immers een titratie van lood op de gewone wijze (cyanide-milieu en $p_{\text{H}} = 7,5$) naast niet minder dan 500 γ Tl^+ en vonden het juiste titercijfer.

Een storing door het thallium behoeft men dus hier niet te vreezen.

Zink. Het zink-ion reageert met Dz zoowel in neutraal als in alkalisch milieu onder vorming van een violetroode verbinding (steeds ketodithizonaat, ZnDz_2). In zwak zuur milieu ($p_{\text{H}} = 4$ b.v.) ligt het evenwicht voor de complexvorming ongunstig, zoodat men alleen dan het violette complex ziet ontstaan, indien zeer veel zink aanwezig is (b.v. 1 mg).

Cyaniden maskeeren in alkalisch milieu het zink-

¹⁾ H. Mueller, Z. anal. Chem. 113, 161 (1938).

²⁾ G. Monier-Williams, Report Publ. Health Med. Subj. nr. 88 (1938).

³⁾ J. F. Reith en C. P. van Dijk, Chem. Weekblad 35, 671 (1938).

ion, tengevolge waarvan het niet met Dz reageert. Het in den analysegang beschreven citraat-cyanidemilieu is in staat, 2000 γ Zn-ion zoodanig te maskeeren, dat de Dz-extracten practisch onveranderd groen blijven. Bij aanwezigheid van 5000 γ zijn de opeenvolgende extracten telkens paarsblauw en wordt men dus vanzelfve gewaarschuwd (evenals bij zeer groote hoeveelheden thallium), dat een groote hoeveelheid van een moeilijk extraheerbaar metaal aanwezig is. Deze storing door zink is dan op te heffen door de cyanide-concentratie te vergrooten.

Ten slotte zij nog opgemerkt, dat, indien al een geringe hoeveelheid zink bij de eerste extractie mocht medegaan, deze niet de loodtitratie, welke immers in alkalische cyanide-houdende oplossing plaats vindt, kan storen.

Bismuth. Patientenmateriaal kan bismuth bevatten, daar de bismuthpreparaten in de geneeskunde uitgebreide toepassing vinden.

Ten opzichte van het dithizon gedraagt bismuth zich overeenkomstig het lood. Het vormt er een oranjerood complex mede en wordt evenmin als het lood door cyanide gemaskeerd. Het bleek ons, dat bij toepassing van de oxalaatprecipitatie in urine tegelijk met het lood ook een deel van het bismuth medegesleept wordt.

Een goede scheiding van bismuth en lood is dan ook reeds allerwegen nagestreefd en verschillende voorstellen zijn bekend. Het meest toegepast is wel de extractie van de oplossing der Bi- en Pb-dithizonaten in chloroform met verdunde ammonia of verdunde kaliumcyanide, waarbij het bismuthdithizonaat sneller ontleedt dan het loodcomplex en voornamelijk het bismuth in de waterige laag overgaat. Deze methode van Fischer en Leopoldi⁴⁾ is door andere onderzoekers⁵⁾ althans in beginsel nagevolgd, hoewel men het bezwaar erkent, dat ook looddithizonaat onder de gegeven omstandigheden eenigermate ontleedt (Winter en medewerkers⁵⁾; zie ook Clifford en Wichmann⁶⁾).

Een geheel ander voorstel deden Willoughby en medewerkers⁷⁾; zij brengen de oplossing van bismuth- en loodnitraat in water tot een $p_H = 2.0$ en schudden met een zeer groote overmaat Dz uit. Hierbij gaat bismuthdithizonaat in de chloroformlaag over, terwijl lood geen complex vormt. Ook deze methode ondervond kritiek (Müller l.c.). Toch hebben Willoughby c.s. een vruchtbare gedachte geopperd, zooals wij hieronder nader hopen aan te toonen.

Het bismuthdithizonaat ontstaat voornamelijk binnen het p_H -gebied 2 tot 9. Bij $p_H = 2.0$ ligt echter het evenwicht zeer ongunstig en moet men herhaaldelijk met een groote overmaat Dz langdurig schudden, om het bismuth quantitatief te onttrekken. Bij $p_H = 3.0$ en vooral bij $p_H = 4.0$ verloopt deze extractie vlotter. Toch reageert bismuth in alle omstandigheden trager dan lood en de schudmachine

met chronostop zijn welhaast onmisbaar, indien bismuth aanwezig is.

Het looddithizonaat is veel minder zuurbestendig dan dat van bismuth; bij $p_H = 4.0$ b.v. is er practisch geen complexvorming met lood meer.

Op dit verschil in zuurbestendigheid berust een *qualitatieve reactie op bismuth*, welke gemakkelijk in de dithizonmethode ingelascht kan worden en hierna onder het hoofd „de analysegang” nader wordt beschreven. De proef is toepasselijk op de cyanide-vrije waterige oplossing der nitraten, die bij $p_H = 4.0$ met een geringe hoeveelheid Dz wordt geschud. Indien de groene kleur van de chloroformlaag omslaat in oranjerood of vuil paarsrood, zijn 2 γ of meer bismuth aanwezig, zooals uit de volgende proeven blijkt:

Qualitatieve proef bij:	aanwezig	kleur chloroformlaag
$p_H = 3.6$	2 γ Bi	groen
$p_H = 4.0$	2 γ Bi	paars met rood
$p_H = 4.5$	2 γ Bi	oranjerood met weinig paars.
$p_H = 4.0$	200 γ Pb	blauwgroen
$p_H = 4.0$	500 γ Pb	lichtblauw
$p_H = 4.0$	1000 γ Pb	lichtblauw met iets paars

De kwalitatieve proef op bismuth is dus in de gegeven uitvoering toepasselijk naast hoogstens de 250-voudige hoeveelheid lood.

Indien de kwalitatieve proef, op bismuth bij de routine-loodbepalingen negatief uitvalt (hetgeen als regel het geval is), kan men onmiddellijk het lood bij $p_H = 7.5$ titreeren en heeft men door middel van het kwalitatieve proefje veel tijd bespaard.

Mocht echter de kwalitatieve proef positief uitvallen, dan gaat men over tot een *quantitatieve scheiding van bismuth en lood*. Deze gelukt door herhaalde extracties met Dz bij dezelfde reeds ingestelde $p_H = 4.0$.

De volgende 5 proeven geven een inzicht, in hoeverre het bismuth als dithizonaat met Dz wordt extraheerd en van het lood in de waterige laag wordt gescheiden:

a. 100 γ Bi worden bij $p_H = 3.0$ met porties Dz uitgeschud, tot de laatste 2 toevoegingen van 5 cm^3 Dz onveranderd groen blijven na 3' schudden. In de waterige laag is bismuth met de kwalitatieve proef niet meer aantoonbaar.

b. Dezelfde proef met 100 γ Bi bij $p_H = 4.0$. In de waterige laag is bismuth met de kwalitatieve proef niet meer aantoonbaar.

c. 100 γ Pb bij $p_H = 4.5$ driemaal geschud met telkens 5 cm^3 Dz; de drie extracten, die alle groen zijn gebleven, bevatten te zamen 9 γ Pb.

d. Proef met 100 γ Pb als c, doch bij $p_H = 4.0$; in de drie extracten aanwezig 3 γ Pb. Bij herhaling van deze proef gevonden 2 γ Pb.

e. Proef met 100 γ Pb als c, doch bij $p_H = 3.6$; in de drie extracten aanwezig 1 γ Pb.

De analysegang.

Overeenkomstig het vroeger gegeven voorschrift wordt de urine gedestruëerd, daarna worden citraat en cyanide toegevoegd en de heldere oplossing tot een $p_H = 8.5$ gebracht. Met kleine veranderingen in

⁴⁾ H. Fischer en G. Leopoldi, *Angew. Chem.* **47**, 685 (1934).

⁵⁾ O. B. Winter en medewerkers, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **7**, 265 (1935); B. Behrens en H. Taeger, *Z. exper. Med.* **96**, 282 (1935); S. Tompsett en A. Anderson, *Biochem. J.* **29**, 1851 (1935).

⁶⁾ P. A. Clifford en H. J. Wichmann, *J. Ass. Off. Agric. Chemists* **19**, 130 (1936).

⁷⁾ C. E. Willoughby, E. S. Wilkins en E. O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **7**, 285 (1935).

de voorbehandeling is de methode ook geschikt voor bloed, organen, enz.⁸⁾. Voor het instellen van de $p_H = 8.5$ verdient thymolblauw de voorkeur boven phenolphthaleïne; eerstgenoemde indicator maakt een scherpere instelling mogelijk (geel bij 8.0, groen bij 8.5, blauw bij 9.0) en veroorzaakt niet een ongewenste plaatselijke troebeling. Men schudt de alkalische, doch volkomen heldere oplossing met porties van 5 cm³ Dz uit, tot de laatste twee extracten onveranderd groen blijven.

Het verdient aanbeveling, de geëxtraheerde waterige laag aan te zuren en daarna weder tot $p_H = 8.5$ te brengen, om eventueel geadsorbeerd lood (aan onvermijdelijke stofdeeltjes of aan den glaswand) in de oplossing te brengen en daarna nog eenmaal met Dz te extraheeren. Wij vonden op deze wijze dikwijls nog eenig lood.

De gezamenlijke chloroformextracten worden éénmaal met 50 cm³ water gewasschen. De chloroformlaag wordt afgelaten in een anderen scheitrechter; men wascht met een weinig chloroform na.

Het lood wordt aan de Dz onttrokken door met 20 cm³ salpeterzuur 1 % te schudden⁹⁾. De chloroformlaag wordt nu tot op ongeveer 0.2 cm³ verwijderd en men wascht de salpeterzure oplossing, welke lood, bismuth en weinig thallium kan bevatten, met chloroform, tot de laatste kleurloos afloopt.

De salpeterzure oplossing wordt door toevoeging van ammonia 1 % tot $p_H = 4.0$ gebracht (de indicator broomkresolgroen is dan groengeel), men voegt 2 cm³ acetaat-azijnzuur-buffer van deze p_H toe en wascht met chloroform tot deze kleurloos afloopt. Dan is de vloeistof gereed voor de kwalitatieve proef op bismuth: men voegt 0.2 cm³ Dz toe, schudt 3 minuten en gaat verder volgens α of β .

α . Chloroformlaag oranje of vuil paarsrood. Er zijn dan 2 γ of meer Bi aanwezig, welke men in dezelfde vloeistof met Dz kan titreeren (zie onze volgende mededeeling). Indien men het gehalte aan bismuth niet behoeft te kennen, verwijderd men dit metaal door herhaalde extracties met Dz, tot de laatste twee extracten na 3 minuten schudden groen zijn gebleven. Vervolgens wascht men de overmatige Dz met chloroform weg, voegt 1 druppel phenolrood en kaliumcyanide tot $p_H = 7.5$ toe en titreert het lood.

β . Chloroformlaag groen of blauwgroen. Er is < 2 γ Bi aanwezig. Men voegt 1 druppel phenolrood en kaliumcyanide tot $p_H = 7.5$ toe en titreert het lood.

Samenvatting: De extractieve titratie van geringe hoeveelheden lood (1 tot 200 γ Pb) met dithizon is specifiek, ook naast relatief groote hoeveelheden thallium, zink en bismuth, indien men zich houdt aan het hierboven aangegeven analyseschema.

In dit schema is een eenvoudige kwalitatieve proef op bismuth ingelascht, die een grensgevoeligheid van

2 γ Bi bezit en door de 250-voudige hoeveelheid lood nog niet wordt gestoord.

Utrecht, Rijks Instituut voor de Volksgezondheid, Februari 1939.

545.2 : 546.87

DE TITRATIE VAN BISMUTH MET DITHIZON

door

J. F. REITH en C. P. VAN DIJK.

De extractieve titratie van sommige zware metalen (bijv. lood) met dithizonoplossing is een goede aanwinst voor de quantitatieve analyse. De titratie van bismuth op deze wijze is tot nu toe niet gelukt. Daar zij in sommige gevallen, vooral indien men toch reeds op quantitatieve bepalingen met dithizon is ingesteld, het onderzoek zou vergemakkelijken, hebben wij de bismuthtitratie nader bestudeerd.

Wij namen waar, dat cyanide deze titratie bemoeilijkt en dat reeds een spoor citraat de dithizonvorming sterk belemmert. Onze hieronder vermelde proeven zijn dan ook verricht in oplossingen, die geen cyanide of citraat bevatten. De gewenste p_H werd steeds vastgelegd met acetaat-azijnzuur-buffer. Zoowel het dithizonverbruik als de kleur der dithizonaten hangen sterk af van den zuurgraad. Fischer¹⁾ nam deze verschijnselen reeds waar bij één- en tweewaardige metalen en zocht de verklaring in het optreden van keto-verbindingen in zuur milieu en enolverbindingen in neutraal en alkalisch milieu. Het ketodithizonaat van bijv. zilver geeft hij de formule $AgDz$ en het enoldithizonaat Ag_2Dz . Van driewaardige metalen zouden volgens schr. wel keto-verbindingen bestaan (bijv. $BiDz_3$), doch den enolvorm heeft hij niet ontmoet. Echter wijzen onze titratieproeven wel op het bestaan van twee bismuthdithizonaten, want bij titratie bij $p_H = 7.5$ verbruikt bismuth ongeveer de helft van de hoeveelheid Dz, die bij $p_H = 4.0$ wordt verbruikt, terwijl de kleur van het dithizonaat in het eerste geval dieprood en in het zwakzure milieu oranje is. Mogelijk treedt er in het zwak alkalische milieu dus toch een enolvorm op, welke half zooveel Dz bevat als de ketovorm.

Bij $p_H = 7.5$ is een nauwkeurige extractieve titratie van bismuth niet mogelijk, omdat het totale titercijfer zeer afhankelijk is van de grootte van elke toevoeging van Dz. Bij toevoeging van telkens zeer kleine porties dezer titervloeistof bleek het titercijfer veel lager; mogelijk ontstaat er relatief meer enolcomplex onder invloed van de bismuthconcentratie, die in den aanvang van de titratie hooger is.

Bij $p_H = 3.0$ en lager ligt bij bismuth het evenwicht voor de complexvorming zoo ongunstig, dat titratie niet mogelijk is.

Bij $p_H = 4.0$ bleek ons de titratie het beste te verlopen en voor de practijk bruikbaar te zijn. Wel moet men met vrij lange schudtijden (2 à 4 minuten) nabij het eindpunt genoeg nemen. De grootte van de achtereenvolgende toevoegingen van dithizon-

⁸⁾ E. Wilkins, C. E. Willoughby, E. O. Kraemer en F. L. Smith, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 33 (1935).

⁹⁾ Het oorspronkelijk voorschrift vermeldt extractie met 2 hoeveelheden van 10 cm³ salpeterzuur. Later hebben C. Willoughby en E. S. Wilkins (J. Biol. Chem. 124, 639 (1938)) de tijdsbesparende eenmalige extractie beschreven. Wij stelden vast, dat tengevolge van deze vereenvoudiging 2% van het aanwezige lood in de chloroformphase achterblijft en 6.5% van het voorhanden bismuth. Bij loodbepalingen voor klinisch doel is dit loodverlies onbelangrijk.

¹⁾ H. Fischer en G. Leopoldi, Angew. Chem. 47, 685 (1934).

oplossing heeft ook bij deze p_H eenigen invloed op de uitkomst: bij titratie van 50 γ Bi met groote toevoegingen (6 + 3 + 2 + 1 cm^3 enz.) werden totaal 12.8 cm^3 verbruikt, terwijl dezelfde titratie met kleine toevoegingen (1 + 1 + 1 cm^3 enz.) opleverde 12.3 cm^3 . Wij kiezen daarom de grootte der toevoegingen zooveel mogelijk zoodanig, dat telkens ongeveer de helft van het nog aanwezige bismuth wordt omgezet.

De titratie bij $p_H = 4.0$ is voor bismuth specifiek, mits men haar toepast binnen het kader van den analysegang, welken wij in het voorgaande artikel beschreven, dus toegepast op de salpeterzure oplossing, die bismuth, lood en hoogstens sporen zink en thallium bevat. Deze drie metalen, die het bismuth nog kunnen vergezellen in dit stadium, storen de titratie niet, hetgeen wij in het voorgaande artikel voldoende meenen te hebben aangetoond.

Intusschen blijve men waakzaam bij de bismuth-titratie naast een grootere hoeveelheid lood, daar enkele procenten van het aanwezige lood toch aan de reactie deelnemen en het bismuthcijfer verhoogen:

Getitreerd	Titerscijfer Dz	Gevonden γ Bi
50 γ Bi	12.8	—
50 γ Bi + 50 γ Pb	12.7	50
50 γ Bi + 100 γ Pb	13.2	52
50 γ Bi + 500 γ Pb	16.4	64

Bij deze laatste bismuthtitratie heeft ruim 3 % van het aanwezige lood medegereageerd en is daardoor de uitkomst voor bismuth sterk verhoogd. In zulke gevallen moet men een reinigingstrap inschakelen, d.w.z. het bismuth eerst van de hoofdmassa van het lood scheiden. Men past daartoe de scheiding bismuth/lood bij $p_H = 4.0$ toe, welke in den analysegang is beschreven en waarbij alle bismuth en slechts enkele procenten van het totaal aanwezige lood in de chloroformphase overgaan. Het salpeterzure extract van deze chloroformphase is dan geschikt voor de bismuthtitratie.

Desgewenscht kan men het bismuthgehalte na afloop van de titratie bij $p_H = 4.0$ bevestigen op de volgende wijze. Men voegt de bismuthhoudende titervloeistoffen te zamen, onttrekt hieraan het bismuth met $2 \times 10 \text{ cm}^3$ salpeterzuur 1 % en verricht op de verkregen zeer zuivere bismuthoplossing de colorimetrische bepaling als chinine-bismuth-jodide volgens Picon²⁾ en Fabre en Okac³⁾.

Wij merken tenslotte nog op, dat de coprecipitatie met oxalaat voor de bismuthbepaling in urine niet geschikt is, daar slechts een deel van het aanwezige bismuth wordt medegesleept. Het gelukt trouwens niet, bismuth quantitatief met dithizon te extraheeren uit een oplossing, die veel citraat en veel calcium bevat. Men verrichte dus de destructie van het te onderzoeken materiaal en de ophooping van het bismuth volgens andere bekende methoden (Picon l.c.; Fabre en Okac l.c.; Tompsett⁴⁾), zoodat men dit metaal tenslotte in handen heeft in een een calcium- en fosfaatvrije oplossing, welke slechts een geringe citraattoevoeging vereischt, om bij $p_H = 8.5$ helder te blijven (zie analysegang).

Samenvatting: De extractieve titratie van bismuth (2 tot 200 γ Bi) is mogelijk, indien men deze bij

een $p_H = 4.0$ verricht in een gebufferde vloeistof, die geen cyanide en geen citraat bevat. De specificiteit van deze titratie wordt besproken.

Utrecht, Rijks Instituut v. d. Volksgezondheid.
Februari 1939.

BOEKAANKONDIGINGEN.

546(022)

Heinrich Biltz, Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie, 22. und 23. Aufl., bearbeitet von W. Klemm und W. Fischer. Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35, 1938, 15 $\times$ 23 cm, 174 pp., 24 Fig., 1 Tafel, RM. 5.80.

Deze experimenteele inleiding behandelt de elementen naar hun plaats in het periodiek systeem en verder uitvoerig hun analytisch-chemische eigenschappen.

Als op pag. 21 geschreven wordt „Für den analytischen Chemiker ist es wichtig, die chemischen Umsetzungen, die zur Erkennung eines Stoffes brauchbar sind, zu kennen. Er muss dabei die Bedingungen, unter denen diese Reaktionen eintreten, und ihre Zuverlässigkeit, d.h. ihre Spezifität und Empfindlichkeit, sorgfältig beachten“, kan dit gecombineerd met de zinsnede op pag. 115 „Zur Feststellung, ob ein Eisensalz der Ferro- oder der Ferrireihe angehört, ist die Kaliumrhodanideprobe nicht empfehlenswert, da sie zu empfindlich ist“, dienen om het gebruik van z.g.n. specifieke reacties van geval tot geval te beoordelen.

De theoretische gedeelten worden beknopt doch duidelijk behandeld en maken dit boek bijzonder geschikt voor de studie van de anorganisch-analytische chemie.

Dat de omzetting van zilverchromaat in zilverchloride met oplosbare chloriden, een bewijs zou zijn, dat zilverchloride een kleiner oplosbaarheidsprodukt heeft dan zilverchromaat, is onjuist; in werkelijkheid heeft zilverchloride een grooter oplosbaarheidsprodukt dan zilverchromaat. De concentratie van de zilverionen van opgelost zilverchromaat is evenwel grooter dan van opgelost zilverchloride, zoodat toch bovengenoemde reactie op kan treden. Terecht wordt gewezen op de verwarrende latijnse benamingen van „Kalium chloratum“ voor kaliumchloride en „Kalium chloricum“ voor kaliumchloraat, die in apotheken en door leveranciers van chemicaliën gebruikt worden.

Uit vele nuttige wenken van praktischen aard blijkt, dat de schrijvers uit eigen ervaring hebben geschreven, hetgeen het vertrouwen in de behandelde stof ten goede komt.

A. Slooff.

577.16/17(022)

Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. Zweiter Teil: Darstellung von Vitaminpräparaten von Dr. Frans Seitz. Verlag von S. Hirzel in Leipzig, 1939, 22 $\times$ 15 cm, 205 pp., kart. RM. 10.—

Dit boek vormt het tweede deel van een reeks van vier deelen, waarin de chemie der vitaminen en hormonen en de bereiding van vitamine- en hormoonpreparaten worden beschreven. In dit tweede deel behandelt de schrijver de bereiding van vitaminepreparaten.

Achtereenvolgens worden de verschillende vitaminen besproken in verband met hun chemische eigenschappen, bereiding van preparaten uit natuurproducten en, voor zoover bekend, de chemische synthese der vitaminen. De octrooiliteratuur is bijgewerkt tot einde 1937, terwijl aan het eind een overzicht is gegeven van vele handelspreparaten en hun vitaminegehalte.

Bij de bespreking van dit boek moet men rekening houden met het feit, dat de schrijver een overzicht heeft willen geven van de bereiding der preparaten en dat er,

²⁾ M. Picon, J. Pharm. chim. (8) 19, 49 (1934).

³⁾ R. Fabre en A. Okac, J. Pharm. chim. (8) 26, 434 (1937).

⁴⁾ S. L. Tompsett, Biochem. J. 29, 1851 (1935); Analyst 61, 591 (1936) en 63, 250 (1938).

vooral onder de oudere octrooien, verscheidene tegenwoordig waardeloos of in tegenstelling met de feiten blijken te zijn. Ook hebben verschillende bereidingsmethoden uit natuurproducten slechts historische waarde in verband met de ontdekte chemische synthese. Over het geheel een goed verzorgd en lezenswaardig boek, waarin enkele kleine onjuistheden niet storend werken.

A. Emmerie.

621.357(022)

J. A. M. van Moll, Handboek der practische galvanotechniek. N.V. Wed. J. Ahrend & Zoon, Amsterdam, 1938, 295 pp., 15 × 21 cm, 49 afb., geb. f 5.25.

Met recht kan dit boekje een aanwinst voor de Nederlandsche technische literatuur worden genoemd. Na een weliswaar zeer beknopt overzicht over de scheikundige en natuurkundige grondbeginselen, worden uitvoerig het vernikkelen, verchromen, verzilveren, verkoperen en verzinken behandeld, terwijl ook het neerslaan van andere metalen, zooals cadmium, tin, lood, ijzer op zoodanige wijze is behandeld, dat men, dank zij de talrijke recepten voor badsamenstelling, voor de practijk een behoorlijke handleiding heeft. In de tweede helft van het boek wordt de voorbereiding van te galvaniseeren voorwerpen uitvoerig besproken, alsmede de inrichting van galvanische bedrijven. Het hoofdstuk over onderzoek van galvanische baden is m.i. het minst geslaagde. De niet scheikundig onderlegde lezer zal den indruk krijgen, dat hij slechts de in het lijstje genoemde apparatuur heeft aan te schaffen en dan verder zelf het onderzoek van zijn baden volgens de gegeven schema's kan verrichten. Ongetwijfeld moet dit tot mislukkingen leiden, om maar niet te spreken van de gevaren, zooals b.v. verbonden aan het toevoegen van sterke zuren bij het onderzoek van baden, die tot 10% NaCN bevatten.

Het literatuuroverzicht aan het einde van het boek bevat uitgebreide gegevens voor hen, die zelf de bronnen willen raadplegen. Jammer is het, dat geen latere publicaties dan van 1936 zijn vermeld.

Een aantal overzichtelijke tabellen en een alphabetisch register besluit dit boekje, dat zeker alle aandacht verdient van hen, die met de galvanotechniek in aanraking komen.

R. Zondervan.

664.11(022)

J. G. Davies, The Principles of Cane Sugar Manufacture (together with a description of the machinery). Norman Rodger, Londen E. C. 3, 1938, VIII + 144 pp., 16 × 25 cm, 10 sh.

Dit boek is geschreven voor den niet-technicus, die gaarne een indruk zou willen hebben van de moeilijkheden en de problemen in de rietsuikerfabriek. Voornamelijk wordt daarom de aandacht gevraagd voor de verschillende stadia in de fabricage, te weten de extractie (moleninstallatie), de sapzuivering (hierbij wordt aangevoerd, dat de defecatie, „subsidiatie“, de goedkoopste wijze is van de scheiding van de onzuiverheden en waarom deze nog het meeste is toegepast; een uitspraak, die niet in overeenstemming is met den hoogen stand der techniek op Java, waar defecatiefabrieken verdwijnen om plaats te maken voor carbonatatiefabrieken), de verdamping, het kookproces en de scheiding van de kristallen suiker van de stroop. De auteur is erin geslaagd een goed overzicht van de rietsuikerfabricage te geven; of het boek toch nog niet te technisch is voor den niet-technicus, zou ik aan de beoordeeling van laatstgenoemde willen overlaten. Wil men meer weten, dan wordt men verwezen naar uitgebreidere boeken, waaronder die van Prinsen Geerlig's, Tromp e.a.; waarom ook niet Koppeschaar?

A. L. van Scherpenberg.

660.48.3(022)

C. S. Robinson and E. R. Gilliland, The Elements of Fractional Distillation, third edition. McGraw-Hill Publishing Co., Ltd., Aldwych House, London, W.C. 2, 1939, 267 pp., 98 figuren en enkele bijlagen met dampdrukdiagrammen en verdampingswarmte-gegevens, 18 s.

Achtereenvolgens worden in dit boek de één-, twee- en meer-componenten-systemen behandeld. Enkele berekeningen hebben betrekking op de gaswetten, de wet van Clapeyron en die van Raoult en Henry. Als voorbeelden van destillatie worden behandeld de verwerking van ammoniakwater, het destilleeren van benzol-wascholie-mengsels en van ruwe methanol en aethanol.

Eenige hoofdstukken zijn gewijd aan de rectificatie van diverse mengsels, waarbij ook in het bijzonder aan toepassing op het gebied der koolwaterstoffen is gedacht.

Inrichting en werking van colonnes en condensoren worden afzonderlijk besproken.

Het laatste hoofdstuk behandelt de continue destillatie. Het nuttige effect van de verschillende hoofdstukken is verhoogd door eenvoudige voorbeelden van berekeningen.

Het boek heeft een goede reputatie en ondergeteekende is van meening, dat het ook in zijn huidige vorm de verdiende belangstelling zal vinden.

H. I. Waterman.

54:113(022)

Leçons de philosophie chimique par J. B. Dumas, avant-propos par M. Georges Urbain. Parijs, Gauthier-Villars, 1937, XXVIII + 270 pp.

Deze herdruk der fraaie en nog alleszins lezenswaardige voordrachten, door Dumas in 1836 in het Collège de France gehouden, vormt een deeltje van de thans reeds welbekende serie werkjes, verschijnende onder den titel van „Les classiques de la découverte scientifique“. Moge ook dit deeltje vele lezers vinden!

P. E. Verkade.

547:542.9(022)

Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik; von Dr. Hans Meyer, o.ö. Professor der Chemie i.R. an der Deutschen Universität zu Prag. Dritter Band: Synthese der Kohlenstoffverbindungen; Erster Teil: Offene Ketten und Isocyclen. Wien, Julius Springer, 1938, XVI + 1483 pp., 18 × 25 cm. RM. 135.—, geb. RM. 139.50.

Het doel van dit zeer omvangrijke werk — een tweede deel, de heterocyclische verbindingen betreffende, moet nog verschijnen — blijkt voldoende uit het volgende citaat uit het voorwoord van den schrijver: „Es werden zunächst für jede Körperklasse die Methoden besprochen, die zur Gewinnung ihrer Vertreter führen. Dann folgt eine „Beschreibung der Synthesen“, welche Konstitutionsformel, Arbeitsvorschrift, Ausbeutemöglichkeit und andere wichtige Angaben enthält. Die Beschreibung ist notwendigerweise kurz gehalten, wird aber im allgemeinen zum Nacharbeiten genügen, ohne dass es notwendig wäre, die überall angegebenen Literaturstellen einzusehen“.

Eén blik in het werk is voldoende om te doen zien, dat hier van een „leerboek“ wel allerminst sprake is. Wij hebben hier te doen met een hulpmiddel ten dienste van preparatief werk in het laboratorium en als zoodanig heeft ref. het reeds vele malen met vrucht gebruikt. Het werk is namelijk zeer geschikt voor een snelle oriëntatie aangaande de beste syntheses van tal van organische verbindingen. Dat de beschrijving der syntheses voldoende uitvoerig is om naverken mogelijk te maken, kan ref. niet beaamen; veel ellende zal worden voorkomen door steeds naar de aangegeven oorspronkelijke literatuur te grijpen.

Men kan slechts bewondering hebben voor de moeite, die aan dit werk ten koste is gelegd. Ref. beveelt het allen chemici, die met organisch-synthetisch werk te doen hebben, ten gebruike aan.

P. E. Verkade.

PERSONALIA, ENZ. 1)

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Invloed van anorganische en organische ionen op de lading van biokolloïden“, mevrouw L. Teunissen-van Zijp, geboren te Malang.

Prof. Dr. Ernst Cohen zal op Vrijdag 26 Mei des namiddags te half drie precies in het Groot Auditorium der Universiteit een afscheidscollege geven.

Bij de viering van het 25-jarig bestaan van de Société de chimie biologique op 25 en 26 Mei a.s. te Parijs zal de Nederlandsche Chemische Vereeniging vertegenwoordigd worden door Prof. Dr. Jan Smit te Wageningen, voorzitter van de Sectie voor Biochemie.

Op 6 Januari j.l. is de „Stichting tot wetenschappelijke voorlichting op voedingsgebied“ opgericht. Onlangs is het eerste nummer verschenen van het maandblad dier stichting. Het draagt den naam „Voeding“ en wordt geredigeerd door Dr. E. G. van 't Hoog, privaattoecent in de voedingsleer aan de Universiteit van Amsterdam. De redactiecommissie bestaat uit: Dr. M. van Eekelen (Utrecht), Prof. Dr. E. Gorter (Leiden), Prof. Dr. B. C. P. Jansen (Amsterdam) en Prof. Dr. W. Schüffner (Amsterdam). De administratie berust bij de N.V. Drukkerij M. Wijt & Zonen te Rotterdam.

In de vergadering van heden der afdeling natuurkunde van de Kon. Nederl. Akademie van Wetenschappen spreekt Prof. Dr. H. R. Kruyt, mede namens Prof. Dr. L. S. Ornstein en den heer G. H. Jonker over „Vorming en eigenschappen van het zilverbromidesol“ en Prof. Dr. A. J. Kluyver mede namens den heer T. Hof over „Een nieuw type van bacteriënkleurstof“.

In de 49ste algemeene vergadering van directeuren en adviseerende leden der Maatschappij ter bevordering van het natuurkundig onderzoek der Nederlandsche Koloniën, gehouden op 13 Mei j.l. te Amsterdam, heeft Dr. Th. G. E. Hoedt, directeur van het Proefstation West-Java, gesproken over „De moderne ontwikkeling van het proefstationwerk voor rubber en thee in Nederlandsch-Indië“.

Bij Kon. besluit van 3 Mei is, te rekenen van 1 Januari 1939, benoemd tot hoofdinspecteur bij den Octrooiraad mejuffrouw Ir. C. H. Pontier.

Symposium over radioactieve indicatoren. Onder de auspiciën der Stichting voor Biophysica is op 13 Mei j.l. in de Valeriuskliniek te Amsterdam dit symposium gehouden.

Spreekers waren Prof. Dr. G. J. Sizoo, Prof. Dr. G. de Hevesy, Prof. Dr. B. C. P. Jansen en Dr. M. J. L. Dols.

Wij ontvingen tot onze spijt geen bericht, dat dit symposium zou worden gehouden en konden daarom er de aandacht niet op vestigen van belangstellende lezers, die waarschijnlijk een introductie hadden kunnen aanvragen.

Daar de voorzitter, Prof. Dr. K. J. Jordan, een nadere samenwerking met de Nederl. Vereeniging voor Biochemie (Sectie der Nederl. Chem. Vereeniging) in het vooruitzicht stelde, bestaat er kans, dat het Chem. Weekblad in 't vervolg wel vooraf een bericht zal krijgen over zoodanige bijeenkomsten.

3e Wereldpetroleumcongres, Berlijn, 9—15 Juni 1940. De vorige twee congressen werden gehouden te Londen (1933) en te Parijs (1937). De voorbereiding in Nederland is in handen gelegd van het Nederlandsche Nationale Comité, dat als volgt is samengesteld:

Ir. J. E. F. de Kok, directeur-generaal der N.V. Kon. Nederl. Maatschappij tot Exploitatie van Petroleumbronnen in Nederlandsch-Indië (eerevoorzitter), Ir. J. H. C. de Breij, ingenieur bij de N.V. De Bataafsche Petroleum-Maatschappij (voorzitter), Ir. U. Driebergen, ingenieur bij dezelfde maatschappij (secretaris), B. Klaare, directeur der Nederlandsche Koloniale Petroleum-Maatschappij en Dr. W. A. J. M. van Waterschoot van der Gracht, voorzitter van het Comité ter

bevordering van de internationale samenwerking op het gebied van boringen (leden).

Rapporteurs zijn voor Sectie I: Ir. A. van Weelden, ingenieur, Dr. H. Schuppli, geoloog en Ir. A. A. G. Schieferdecker, ingenieur bij de N.V. de Bataafsche Petroleum-Maatschappij; voor Sectie II: Ir. E. H. Schippers en Dr. Ir. A. Klinkenberg, beiden ingenieur bij de N.V. De Bataafsche Petroleum-Maatschappij; voor Sectie III: Dr. H. B. J. Schurink, chemicus bij de N.V. De Bataafsche Petroleum-Maatschappij en Dipl. Ing. R. Tillmann, ingenieur bij de N.V. Internationale Maatschappij voor hydrieringstechniek en -chemie; voor Sectie IV: Ir. J. J. Broeze, directeur van het Proefstation „Delft“ der N.V. De Bataafsche Petroleum-Maatschappij en de heer B. H. Moerbeek, chemicus bij het Laboratorium dezer maatschappij; voor Sectie V: Ir. L. J. P. Smulders, ingenieur bij deze maatschappij en Dr. Ir. H. van der Veen, ingenieur van de Centrale Corrosie-Commissie van het Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek; voor Sectie VI: Ir. J. A. Beukers, ingenieur bij de Standard Amerikaanse Petroleum-Compagnie; voor Sectie VII: Mr. W. van Elden, juridisch adviseur bij de Standard Amerikaanse Petroleum-Compagnie en Dr. Ir. A. W. J. Mayer, ingenieur bij de N.V. De Bataafsche Petroleum-Maatschappij.

Alle inlichtingen zijn verkrijgbaar bij den secretaris Ir. U. Driebergen, Carel van Bylandtlaan 30, 's-Gravenhage, aan wien men tevens de voorloopige aanmeldingen en bijdrage gelieve te richten.

De secties omvatten de volgende onderwerpen: Sectie I. A. *Geophysica*. 1. Zwaartekrachtmetingen. 2. Seismische methoden. 3. Electricische methoden. 4. Diversen. B. *Geologie*. 1. Ontstaan van de aardolie. 2. Ontstaan van de olieafzettingen. 3. Geologische werkmethoden. C. *Boorteknik en productie*. 1. Moderne boormethoden. 2. Moderne productiemethoden. 3. Aardolie-mijnbouwkunde. Sectie II. *Teknik van de raffinage*. 1. Destillatie. 2. Ontparaffinieren. 3. Extractie. 4. Ontzuren en ontkreosoteeren. 5. Adsorptieraffinage. 6. Zuurraffinage, terugwinning der zuren en verwerking van de raffinage residuen. Sectie III. *Teknik van de oliesynthese en -omzetting*. 1. Teerproductie bij lage temperatuur. 2. Idem bij hooge temperatuur. 3. Extractie van steenkool. 4. Kraken. 5. Hydrogeneeren. 6. Polymeriseeren. 7. Synthese. Sectie IV. *Beproeving en toepassing*. 1. Lichte brandstoffen. 2. Dieselbrandstoffen. 3. Smeermiddelen. 4. Stookoliën. 5. Speciale producten. 6. Viscosimetrie. Sectie V. *Bouw van apparatuur en machines, materiaal*. 1. Boorbedrijf. 2. Raffinagetechniek. 3. Hooge-druktechniek. 4. Pompen, appendages, leidingen en tanks. 5. Materiaal. 6. Corrosie. Sectie VI. *Transport, opslag en distributie*. 1. Pijpleidingen. 2. Tankschepen. 3. Tankwagens. 4. Verpakking. 5. Opslag in het groot. 6. Opslag in het klein. 7. Tankstations. Sectie VII. *Economie, recht, statistiek en algemeene vraagstukken*. 1. Economie. 2. Recht. 3. Statistiek. 4. Geschiedenis. 5. Opleiding. 6. Nomenclatuur en normalisatie. 7. Literatuur en bibliografie.

Lezing van Prof. Keilin. Dank zij de samenwerking tusschen het Comité voor Intellectual Intercourse van de Anglo-Batavian Society en de Afdeling Natuurkunde der Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen hield Prof. Dr. D. Keilin uit Cambridge hier te lande eenige lezingen over de *biochemie der celademhaling en de werking der daarbij optredende katalytische systemen*.

Op Woensdag 3 Mei sprak Prof. Keilin in het Zoologisch Laboratorium te Leiden over „The Mechanism of Cellular Respiration“. Het kenmerkende van het proces der celademhaling is, dat daarbij met groot gemak stoffen worden geoxydeerd, welke buiten de cel onder overigens gelijke omstandigheden geen merkbare oxydatie vertoonen. Dit wordt mogelijk gemaakt door de aanwezigheid van specifieke enzymen en coënzymen. Hiertoe behoren b.v. dehydrogenasen, welke de substraatmoleculen activeeren, waardoor hiervan bepaalde waterstofatomen labiel worden, zoodat deze kunnen overgaan op uiteenlopende acceptoren (b.v. O_2 , in welk geval H_2O_2 ontstaat, cytochrom-componenten, bepaalde coënzymen, etc.).

De waterstofactiverende werking der dehydrogenasen wordt duidelijk gedemonstreerd, indien men methyleenblauw als waterstofacceptor toevoegt. Dit wordt n.l. ontleurd door omzetting in leucomethyleenblauw, bij welke omzetting zuurstof geen enkele rol kan spelen, daar in het molecule methyleenblauw geen zuurstof aanwezig is. Onder anaerobe voorwaarden kan deze reactie gebruikt worden om de activiteit van een dehydrogenase systeem te meten. Onder aerobe voorwaarden wordt het gevormde leucomethyleenblauw door de luchtzuurstof geoxydeerd en is de snelheid van zuurstofopneming een maat voor de activiteit van het onderzochte systeem. In beginsel kan men deze activiteit eveneens bepalen door meting van de snelheid, waarmee het substraat verdwijnt.

1) Berichten voor deze rubriek zijn steeds welkom.

Het is gebleken, dat er voor elke groep van substraten een specifieke dehydrogenase bestaat. Deze specificiteit wijst er op, dat tijdens de reactie een combinatie van het enzyme met een molecule van het substraat optreedt. Een verdere aanwijzing hiervoor ziet Keilin in het bestaan van „competitive inhibitors”, zooals malonzuur t.o.v. de succinodehydrase, waarbij het optreden van de remming zou berusten op de analogie in chemische structuur van de remmende stof met het normale substraat.

In de celademhaling reageert de door de dehydrogenase geactiveerde waterstof niet rechtstreeks met de luchtzuurstof maar via eenige tusschensystemen. Van deze tusschensystemen besprak Prof. Keilin nu achtereenvolgens de cytochromen en de cytochromoxydase.

Cytochrom is niet autoxydabel; het is een rood pigment en bestaat uit een mengsel van 3 haemochromogenen. Aangezien haemochromogenen zeer scherpe absorptiemaxima hebben, kan het cytochrom in de levende cellen gemakkelijk worden gezien. Door oxydatie gaat een haemochromogeen over in parahaematine, waarbij Fe^{2+} in Fe^{3+} verandert en het spectrum veel diffuser wordt. Door deze omstandigheid kon het gedrag van het cytochrom bij de ademhaling in de levende cel spectroscopisch worden gevolgd. Door selectieve remming der dehydrogenase enerzijds en der oxydase anderzijds kon de plaats van het cytochrom in de ademhalingsketen worden gelocaliseerd. Zoo bleek, dat het cytochrom door de dehydrogenase wordt gereduceerd en door de oxydase geoxydeerd. De 3 componenten van het cytochrom vertoonen een verschillend gedrag ten opzichte van diverse agentia. Cytochrom a en b zijn thermolabel, gevoelig voor toluol, aceton enz. en in 't algemeen nauw verbonden met de structuur van de cel. Cytochrom c daarentegen is zeer resistent en gemakkelijk extraheerbaar en zuiver te krijgen. Uit 10 kg hartspeer verkreeg Keilin 2.6 g cytochrom c. De analyse van deze verbinding leverde de volgende gegevens. Het haemochromogeen bleek aan eiwit gebonden, het moleculairgewicht dezer verbinding was ongeveer 18000. Theorell onderzocht het porphyrine van cytochrom c; dit bleek 2 cysteine-zijketens te dragen.

Prof. Keilin kwam nu tot de vraag, hoe een vergif als KCN de heroxydatie van cytochrom verhindert. Het cytochrom-spectrum verandert daarbij niet, wat er op wijst, dat KCN zich niet met het cytochrom verbindt, echter wel met de cytochromoxydase. Deze is identiek met de sinds lang bekende indophenoloxydase.

De rol der cytochromoxydase werd door Keilin bestudeerd aan een extract, verkregen door fijnwrijven van sterk uitgewassen hartspeer. Hoewel dit extract cytochrom en oxydase bevat, vertoont het geen zuurstofopname, door gebrek aan substraat. Door toevoegen van dit laatste verschijnt het cytochromspectrum en treedt zuurstofverbruik op. Bij de bestudeering van het systeem cytochrom—cytochromoxydase—zuurstof in een dergelijk extract, kan men zich vrijmaken van beperking door dehydrogenasen, door substraten toe te voegen, welke niet geactiveerd behoeven te worden, zooals ascorbinezuur, cysteine, adrenaline e.a. Dan blijkt b.v., dat door toevoegen van cytochrom c de zuurstofopneming versneld kan worden. Narcotica hebben op deze zuurstofopneming vrijwel geen invloed; KCN wel, terwijl CO een duidelijke remming teweeg brengt, welke door belichting kan worden opgeheven. Deze werking van CO komt overeen met de reeds vroeger door Warburg bij het ferment-haemine gevondene, van welker CO-verbinding deze onderzoeker langs photochemischen weg het absorptiespectrum bepaalde. Keilin stelde zich de vraag, of in de boven vermelde extracten deze verbinding ook rechtstreeks spectroscopisch kan worden aangetoond. De resultaten van Warburg wezen er reeds op, dat het gezochte spectrum zeer veel overeenkomst zou vertoonen met dat van cytochrom a. Inderdaad bleken de α en γ banden van cytochrom a van een complexe natuur te zijn. Deze banden bleken n.l. bij toevoeging van CO en KCN verdubbeld te worden door verschuiving van een deel van elke band in de richting van de korte golflengten. Dit deel wordt door Keilin toegeschreven aan een nieuwe cytochrom-component: α_2 . De bij toevoegen van CO optredende absorptiebanden van deze component bleken overeen te komen met de reeds door Warburg bepaalde. In combinatie met de boven vermelde overeenkomst in gedrag kan men besluiten tot de identiteit van beide verbindingen.

Tot slot bracht Prof. Keilin naar voren, dat bij beschouwingen over het mechanisme der ademhaling het belang van de structuur der cel niet uit het oog mag worden verloren. Deze zou vooral een rol spelen bij het bewerkstelligen van een goede „mutual accessibility” tusschen de verschillende katalytische systemen.

* * *

Blijkens een bericht in de Chemiker-Zeitung van 29 April is

sedert 1 April de chemische studie in Deutschland opnieuw geregeld, in verband met het streven om den studietijd te verkorten. Voortaan kan de studie aan de universiteiten worden afgesloten met een „Diplomprüfung”, waarbij de academische graad van „Diplom-Chemiker” wordt verleend. De studietijd is begrensd tot drie en een half jaar.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- E. Bassi, *L'erba medica*. No. 74 della biblioteca d'insegnamento agrario professionale. Ramo editoriale degli agricoltori, Roma, 1938, 15 × 21 cm, 64 pp., figuren, lire 3.—
- D. Chalonge, G. Déjardin et J. Terrien, J. Baillaud, A. Bayle, *Les courbes spectrales étalons*. Ed. de la Revue d'Optique et instrumentale, 3 et 5 Boulevard Pasteur, Paris 15e, 1937, 16 × 24 cm, 28 pp., frs. 8.—
- H. J. Flechtner, *Die Welt in der Retorte*. Eine moderne Chemie für Jedermann. Deutscher Verlag, Berlin, 1938, 15 × 22 cm, 414 pp., 200 Zeichn., 16 Tafeln, RM. 6.50, geb. RM. 7.80.
- L. F. Hamilton and S. G. Simpson, *Calculations of quantitative chemical analysis*, 3rd ed. McGraw-Hill Publishing Co., Ltd., Aldwych House, London, W. C. 2, 1939, 14 × 21 cm, 293 pp., 15 s.
- W. Kordatzki, *Taschenbuch der praktischen pH-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe*. 3. Auflage. Verlag von R. Müller & Steinicke, München, 1938, 15 × 23 cm, 233 pp., 65 Abb., RM. 6.90, geb. RM. 8.—
- R. Kronig, *De vaste toestand*. Rede, uitgesproken bij de aanvaarding van het ambt van Hoogleraar aan de Technische Hoogeschool. J. B. Wolters, Groningen—Batavia, 1939, 16 × 24 cm, 17 pp., f 0.75.
- Rudolf Michel (Dipl.-Ing.), *Die Zerlegung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen*. Heft I und II. Selbstverlag, Kolin IV./8, CSR., 1938, 21 × 29 cm, IV+128 pp., Kr. 80.—
- H. Freytag, *Die Werkstoffe der chemischen Apparate*. 3. Auflage, bearbeitet von H. Müller. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin W 35, 1939, 15 × 21 cm, 69 pp., Ausland: RM. 2.10.
- F. L. Neher, *Die Erfindung der Photographie*. Kosmos-Bändchen. Kosmos, Gesellschaft der Naturfreunde, Francksche Verlags-handlung, Stuttgart, 1938, 14 × 20 cm., 80 pp., 33 Abb., RM. 1.10, geb. RM. 1.80.
- W. Ostwald, *Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme*. Sonderheft der Kolloid-Z., Band 85, Heft 2/3. Haupt-Vorträge, gehalten auf der 12. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Stuttgart vom 16.—17. September 1938. Th. Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1938, 19 × 27 cm, 238 pp., 2 farb. Tafeln, Ausland: RM. 11.25.
- W. Reindersma en T. van Lohuizen, *Natuurkunde voor de eerste ronde voor Hogere Burgerscholen, Lycea en Gymnasia*. Eerste Deel, derde druk. J. B. Wolters, Groningen—Batavia, 1939, 15 × 24 cm, 159 pp., f 1.80, geb. f 2.10.
- M. Sartori, *Chimica delle sostanze aggressive*. 2a ed. Ulrico Hoepli, Milano, 1939, 17 × 25 cm, 420 pp., 20 fig., XV tabellen, lire 45.—
- H. Schönfeld, *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*. Zugleich zweite Auflage der Technologie der Fette und Öle von G. Hefter. Band IV, Seifen und seifenartige Stoffe. J. Springer, Wien, 1939, 18 × 26 cm, XV + 610 pp., 170 Abb., RM. 93.—, geb. RM. 97.—
- P. Terpstra, *Kristallografie als hulpwetenschap voor de scheikunde*. J. B. Wolters, Groningen—Batavia, 1939, 16 × 24 cm, 21 pp., f 0.75.
- A. A. J. Thomson en H. Peeters, *Het gevaar uit de lucht*. 2de druk. D. B. Centen's Uitg. Mij., Amsterdam, 1939, 15 × 21 cm, 106 pp., f 1.—
- H. Vestesen, *Elektronernes Virksomhed under Kemiske Reaktionen*. II. Organiske Forbindelser. P. Haase & Søn's Forlag, København, 1938, 16 × 25 cm, 183 pp., kr. 5.—

CORRESPONDENTIE ENZ.

D. te A. — Cinnaber kan langs den natten weg o.a. op de volgende wijze worden bereid: 300 gew. d. kwik, 114 gew. d. zwavel, 75 gew. d. kaliumhydroxyde en 400 gew. d. water worden eenige uren geschud. Daarna wordt geruimen tijd op 50° verwarmd. Het zwarte zwavelkwik gaat daarbij in het roode over.

* * *

Chem. (Ned.-Indië). Zie voor boekbinders- en bureaulijm: H. Stadlinger, *Die Leimfibel*. K. Micksch, Taschenbuch der Kitte und Klebstoffe (1939). E. J. Fischer, *Kittwegweiser*. Bennet, Chemical Formulary, dln. 1—4. Mengen en Roeren, dln. I en II. S. Lehner, *Die Kitte und Klebmittel*.

* * *

Figuren. Inzenders van verhandelingen worden er aan herinnerd, dat de daarbij behorende teekeningen *fotografisch* worden gereproduceerd, dat dus alle onnauwkeurigheden ook in het cliché voorkomen en dat vergeten letters of woorden niet meer in het cliché kunnen worden aangebracht.

* * *

Advertenties. Hoewel de redactie de bij haar inkomende advertenties aan de uitgeefster van het Chem. Weekblad doorzendt, verdient het aanbeveling deze advertenties rechtstreeks te zenden aan: D. B. Centen's Uitg.-Mij., 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam-C.

Programma vacantiecursussen 1939.

Aan de Chemische Kringen

De Commissie voor Vacantiecursussen verzoekt aan de Besturen van de Chemische Kringen te willen overwegen, of in den loop van 1939 bij de leden behoefte bestaat aan het volgen van een cursus.

Hoewel de Commissie is ingesteld voor vacantiecursussen, behoeven deze niet uitsluitend in de vakantie plaats te vinden, maar kunnen ook gehouden worden op avonden of andere tijden en op plaatsen, die in verband met het te behandelen onderwerp of de woonplaats der deelnemers daarvoor geschikt geacht worden.

Hieronder volgen eenige onderwerpen; ook andere onderwerpen kunnen behandeld worden, indien daarvoor belangstelling bestaat. De Commissie zal dan trachten een leider of spreker te vinden en tijd en plaats in overleg met de deelnemers te regelen.

Onderwerpen:

Chemische binding (anorg. chemie),
" " (organ. chemie),

Röntgenanalyse,
Radioactiviteit,

Onderwerpen betreffende lucht- en gasbescherming,

Bacteriologie,

Sterilisatie in de receptuur,

Goniometrische kristallografie,

Polarographische analyse,

Refractometrie,

Spectrographie en

Chromatographische analyse,

p_H-Metingen en potentiometrische titraties,

Druppelreacties,

Chemische en microscopische diagnostiek,

Microchemie.

De Besturen van de Chemische Kringen, alsmede de leden individueel, worden uitgenodigd, zich vóór 15 Juni aan te melden bij den ondergeteekende met vermelding van verlangd onderwerp, aantal deelnemers en eventuele tijd en plaats voor een cursus.

Namens de Commissie voor Vacantiecursussen,
D. VAN OS, voorzitter,
Pharmaceutisch Laboratorium, Groningen.

VRAAG EN AANBOD *).

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

Gratis aangeboden aan nieuw lid jaargangen 1937 en 1938 van het Chemisch Weekblad.

Ter overneming gevraagd:

Chemical Abstracts 1934 t/m 1938,
Soil Science 1938 en vroeger.

Ter overneming aangeboden:

Rec. trav. chim. 1929 en 1930, geb.

Henley, Book of recipes, 1928.

Van der Waals Jr., Wereldadether, 1929.

A. Meade, Modern gaswork practice, 2nd ed., 1921, 815 pp.

W. Hole, The distribution of gas, 4th ed., 1921, 699 pp.

A. Stewart, Recent advances in physical and inorganic chemistry, 1919, 284 pp.

A. Stewart, Some physico-chemical themes, 1922, 419 pp.

K. Heumann—O. Kühling, Anl. z. Experimentieren b. Vorlesungen ü. anorg. Chemie, 3. Aufl., 1904, 818 pp.

*) Wie uitvoerigere mededeeling wenscht, plaatse een advertentie.

M. W. Travers, Experim. Untersuchung von Gasen, 1905, 372 pp.

F. Haber, Thermodynamics of techn. gas-reactions, 1908, 356 pp.

S. Arrhenius, Theories of chemistry, 1907, 212 pp.

S. Arrhenius, Das Werden der Welten, 1908, 208 pp.

J. Newman, Metallic structures: corrosion and fouling and their prevention, 1896, 374 pp.

Cross & Bevan, Researches on cellulose (1900—1905); 1906, 184 pp.

G. Martin, Researches on the affinities of the elements, 1905, 287 pp.

R. Lloyd Whiteley, Chem. calculations, 1907, 100 pp.

N. Schoörl, Beiträge z. mikrochem. Analyse, 1909, 160 pp.

J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung, 1907, 241 pp.

W. Bertelsmann, Die Technologie der Cyanverbindungen, 1906, 332 pp.

N. R. Dhar, The chemical action of light, 1931, 512 pp.

J. Timmermans, Les solutions concentrées, 1936, 646 pp.

O. Kröhnke u. D. W. Beck, Die Korrosion, I (1929), 208 pp.

E. Darmais, Leçons sur la conductibilité des électrolytes, 1929, 145 pp.

G. Grijns, Researches on vitamins, 1935, 254 pp.

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

Economische Berichten.

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

België*

Paraffine-olie. Bij douanecirculaire van 22 April wordt er de aandacht op gevestigd, dat paraffine-olie, vaseline-olie, pharmaceutische olie of medicinale olie belast moet worden volgens tariefpost 195-d-2 (zware minerale oliën, smeeroïlen: frs. 20.— per 100 kg netto) en niet meer volgens post 196 (Paraffine) vrij van invoerrechten ingeklaard mogen worden.

Estland.*

Invoerbepanking. Door een verordening der Estlandsche regeering van 28 April 1939 werd de lijst van artikelen, voor welke invoer in Estland een licentie vereischt wordt, gewijzigd. Voor het volgende artikel is de invoerlicentie komen te vervallen: zwavel en gasreinigingsmassa, tariefpost 91,1.

Letland.

Uitvoerbepanking. De minister van financiën heeft onlangs een verordening uitgevaardigd, waarbij de uitvoer van talrijke producten voortaan slechts met een bijzondere toestemming van het departement van buitenlandschen handel toegestaan is. Het betreft hier o.a. cellulose, houtteer, beenderlijm, koper, aluminium, nikkel, cobalt en bismuth.

Noorwegen.

Contrôlevoorschriften voor bijenwas. Het ministerie van landbouw heeft voorschriften voor invoer en verwerking van was uitgevaardigd, teneinde de verbreiding van de bijenpest in Noorwegen te vermijden. Voor den invoer van was en bepaalde waswaren uit landen, waarin bijenpest heerscht, zijn voor dit doel bijzondere maatregelen voorgeschreven. O.a. mogen geperste stukken was voor het gebruik in bijenkorven slechts ingevoerd worden, wanneer zij vergezeld zijn door bepaalde ambtelijke vergunningen en op bepaalde wijze gewaarmerkt zijn.

Venezuela.*

Flesschen en flacons. Met ingang van 14 April j.l. is het invoerrecht op flesschen en flacons met of zonder stop, onverschillig de grootte, vastgesteld op Bs. 0.24 per kg bruto. Tot dusverre bedroeg het recht voor deze artikelen Bs. 0.40 bij een inhoud van minder dan 16 cl en Bs. 0.28 bij een grooteren inhoud.

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