

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Lobry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Dr. C. Groeneveld,  
Dr. J. A. A. Ketelaar, M. D. Rozenbroek en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.

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

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — B. J. A. Nijdam, De alkaliteit van waschmiddelen, I. Inleiding. — Ir. L. J. N. van der Hulst en Ir. A. C. Schuffelen, De alkaliteit van waschmiddelen. II. Over de meting van de  $p_{H^+}$  van eenige componenten bij 85° C. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalia. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Bond voor Materialenkennis. — Correspondentie. — 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 Chemisch Weekblad van 11 Januari 1941 onder 89 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

### Candidaat-leden.

- 110: Went (L. N.), chem. cand., Amsterdam-C., Frederiksplein 33; voorgesteld door Mej. Ir. N. Kloppeert en Ir. J. Straub beiden te Amsterdam.
- 111: Schepman (F. R.), chem. cand., Groningen, Nassaulaan 2; voorgesteld door Dr. A. J. Zuithoff en Dr. W. Froentjes beiden te Groningen.
- 112: Bahrfeldt (Ir. K.), Maastricht, Henric van Veldekenplein 23, scheik. b.d. N.V. Kon. Nederlandsche Papierfabr.; voorgesteld door Prof. Dr. G. van Ijerson Jr. te Delft en Dr. Ir. J. van den Berge te Heemstede.

## VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1940.

- Blz. 24: Al (Ir. Jan), Voorburg (Z.H.), Parkweg 5, hoofd v. d. afd. secretariaat nijverheidsorganisatie T.N.O.
- „ 31: Bosch (drs. J. v. d.), Amsterdam, Cornelius Schuytstraat 26 boven, p.a. Zr. Vink.
- „ 42: Feis (Ir. R.), Groningen, Eendrachtsskade 13a, scheik. b.d. Opbouwdienst.
- „ 56: Kastelein (Dr. J.), Ede, Bennekomscheweg 40, scheik. b.d. A.K.U.
- „ 58: Klerck (A. C. L. de), chem. stud., Leiden, Lorentzskade 8.
- „ 76: Prooye (Dr. D. J. van), Rotterdam-C., Spoorsingel 13, firmant fa. Schalkwijk en Pennink.

In verband met de brandstofschaarschte is het Bureau tot nader aankondiging des Zaterdag gesloten. Op de overige werkdagen is het Bureau geopend van 10 u.—12 u. 30 en van 13 u. 30—17 u.

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak, zoowel over Vereenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken.

De vaste spreekuren op Maandag en Donderdag (Commissie T. en C.) van 13.30—15 uur zijn vervallen.

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

## Agenda van Vergaderingen.

- 15 Maart. Symposium over de Ultracentrifuge (Utrecht). Zie Chem. Weekblad, pg. 131.
- 21 „ Afdeling Gezondheidstechniek v. h. Kon. Inst. v. Ingenieurs (Hilversum), onderwerp: Bezichtiging Radiostudio.
- 22 „ Haarlemsche Chem. Kring (Overveen): Dr. H. A. Boekennoogen, De chromatografie en haar toepassing op het gebied der oliën en vetten. Zie Chem. Weekblad, pg. 140.
- 22 „ Nederl. Natuurkundige Ver. (Utrecht): J. van den Handel, Leidsche onderzoeken over paramagnetisme. C. J. Bakker, Fluctuaties in de beweging van electronen. Zie Chem. Weekblad, pg. 133.

## Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging.

In verband met het gesloten zijn der Rijksuniversiteit, kan de voor Zaterdag 22 Maart a.s. in Leiden aangekondigde vergadering (zie Chem. Weekblad pg. 121) niet doorgaan. In plaats daarvan komt nu de volgende wetenschappelijke vergadering op Zaterdag 22 Maart 1941 om 15 uur precies in het Fysisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht, Bijlhouwerstraat 6.

### Dagorde:

J. van den Handel, Leidsche onderzoeken over paramagnetisme.

C. J. Bakker, Fluctuaties in de beweging van electronen.

G. P. ITTMANN, 2e secr.  
Eindhoven, Boschdijk 433.

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

Bij den Octrooiraad kan geplaatst worden een scheikundig ingenieur of doctor(ands) in de scheikunde. Zie verder de advertentie in No. 9.

\* \* \*

Tegen 1 September a.s. is aan het Gymnasium en de Hoogere Burgerschool te Delft te vervullen de betrekking van leeraar in de scheikunde. Het aantal lesuren bedroeg in de laatste jaren aan het Gymnasium 10 en aan de H.B.S. 20. Inzending van stukken aan het College van Burgemeester en Wethouders vóór 15 Maart a.s. De rector en de directeur geven de gewenschte inlichtingen. Bezoeken alleen na uitnodiging.

## Gevraagde betrekkingen,

Zie blz. 144.

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

648.18 : 541.132.3

## DE ALCALITEIT VAN WASCHMIDDELEN; I.

door

B. J. A. NIJDAM.

*Inleiding*

Onlangs publiceerde Mejuffrouw de Wijs<sup>1)</sup> een en ander omtrent het industriele proces met zeepvrije waschmiddelen.

Mejuffrouw de Wijs betoogde daarbij, dat het zwaartepunt bij elke industriele waschbehandeling gelegen is in werken bij een bepaalde  $p_H$ .

Aangezien reeds sedert jaren, speciaal in buitenlandsche vakbladen op het gebied van zeep en aanverwante producten, de  $p_H$  van waschvloeistoffen in de bijzondere schriftelijke belangstelling stond, waarbij meermalen zeer bepaalde  $p_H$ -waarden als de eenig juiste aangeduid werden, om de beste reinigingsresultaten te bereiken, werd door ons besloten  $p_H$ -metingen uit te voeren in oplossingen van diverse zeepproducten en alcalische waschcomposities, d.w.z. onder de omstandigheden en bij de temperaturen, waarbij de waschvloeistoffen gebruikt worden.

In verband met het feit, dat met de ons bekende gangbare apparatuur, metingen bij de in aanmerking komende temperaturen (voor de „witwasch" 75—95° C) slechts moeilijk te doen zijn, rees twijfel aan de geloofwaardigheid van die  $p_H$ -mededeelingen op dit terrein, die geen enkele complicatie vermelden, welke bij de bepaling toch moest zijn opgetreden.

Eenige der voornaamste bezwaren, die wij ondervonden, waren: de meting bij de temperatuur der praktijkomstandigheden, voorts het optreden van vergiftiging van de waterstof-electrode, moeilijkheden met eenige andere elektroden, onzekerheid betreffende het lineaire verloop van composities bij verschillende temperaturen en dergelijke.

Het is een bekend feit, dat eenmaal gepubliceerde gegevens regelmatig worden aangehaald, hetgeen tot onaangenaam gevolg heeft, dat onjuiste gegevens moeilijk uit de literatuur verdwijnen. Zoo gold het axioma: wasschen bij  $p_H$  10.5.

Dat de waschmoeilijkheden niet uitsluitend met de  $p_H$  samenhangen, is uit de praktijk reeds te vermoeden.

Evenmin staat vast, dat diverse metaalaantastingen, als roestvorming, zwart of blinkend worden van koperen wasch-binnentrommels enz. uitsluitend van de  $p_H$  afhankelijk zijn.

In verband met het  $p_H$ -onderzoek werd ook aan deze verschijnselen aandacht geschonken.

Toen de oorlog in September 1939 de kans op een normalen grondstoffenaanvoer verkleinde en speciaal na Mei 1940 de grondstoffenaanvoer stagneerde, werd de noodzaak om wat meer te weten omtrent eigenschappen van waschvloeistoffen, dwingend dan ooit.

Wij meenen de Vaderlandsche Gemeenschap en de waschindustrie te kunnen dienen, door in een kleine reeks van publicaties een en ander mede te deelen omtrent het werk, dat in ons laboratorium in verband met waschvloeistoffen geschied is.

Moge een en ander ook voor anderen aanleiding zijn, dit terrein nader te verkennen en daaromtrent mededeelingen te doen.

<sup>1)</sup> H. J. de Wijs, Chem. Weekblad 37, 482, 539 (1940).

Wij spreken de hoop uit, dat door samenwerking van allen met het Proefstation voor de Waschindustrie en den Rijksvezeldienst te Delft de Gemeenschap gediend moge worden.

Rhenen, Februari 1941.

648.18 : 541.132.3

DE ALCALITEIT VAN WASCHMIDDELEN, II. OVER DE METING VAN DE  $p_H$  VAN EENIGE COMPONENTEN BIJ 85° C \*)

door

L. J. N. VAN DER HULST en A. C. SCHUFFELEN.

1. Op ons laboratorium is de  $p_H$  van waschmiddelen reeds verschillende malen een punt van onderzoek geweest. Op initiatief van den directeur der N.V. Rhenus, den heer B. J. A. Nijdam, werd reeds in 1935 van allerlei waschmiddelen de  $p_H$  bij 80° C bepaald, welke gegevens echter nooit gepubliceerd werden. Nu de laatste jaren het gebruik van metasilicaat in de waschindustrie hoe langer hoe meer naar voren kwam, werden deze onderzoeken voortgezet. De oorlogsomstandigheden waren er oorzaak van, dat zeep geheel of ten deele vervangen moest worden en allerlei vetarme en vetloze waschprocédés gepropageerd werden. Hoewel vele ervan in feite ook reeds in de jaren 1914—1918 werden toegepast, dwongen de gewijzigde omstandigheden, met name de schaarste aan textielvezels, er toe, thans meer dan ooit de deugdelijkheid ervan te onderzoeken en zoo werden wij door den heer Nijdam in staat gesteld deze problemen opnieuw ter hand te nemen, waarvoor wij hem onzen dank betuigen. Het onderzoek werd verricht in samenwerking met het landbouwscheikundig laboratorium der Landbouwhoogeschool te Wageningen (dir. Prof. Ir. J. Hudig), waar in verband met verweeringskwesties belangstelling voor  $p_H$ -metingen bij hogere temperaturen bestaat.

Het begrip waterstofionenconcentratie en haar aanduiding als negatieve logaritmie van het grondtal 10 ( $p_H$ ) is zoo gewoon geworden, dat men zich meestal niet meer realiseert, wat er voor de bepaling vereischt wordt. Vooral toen ook de toegepaste wetenschap deze dikwijls zoo gemakkelijk te bepalen grootheid van een oplossing of suspensie ging gebruiken, werd ze steeds meer als onafhankelijke constante beschouwd.

In de waschindustrie is de  $p_H$  ook een „gangbaar artikel" geworden en wordt er veel mee geschermd. Zonder hier nader op de beteekenis voor de wasscherij van de waterstofionenconcentratie der waschmiddelen in te gaan en haar invloed op het reinigingsproces, op de aantasting van de verschillende vezelsoorten en op de aantasting van de waschmachine te bespreken, willen wij op één moeilijkheid bij allerlei aanwijzingen duiden. Men spreekt immers in de wasscherij altijd van de  $p_H$  van een oplossing, zonder daarbij de temperatuur van de waschvloeistof te vermelden. Een van ons<sup>1)</sup> wees hier voor kort reeds op in verband met het debat van de Wijs<sup>2)</sup> en Smit en van

\*) Figuren verstrekt door de schrijvers.

<sup>1)</sup> L. J. N. van der Hulst, Chem. Weekblad 37, 539 (1940).

<sup>2)</sup> H. J. de Wijs, Chem. Weekblad 37, 482, 539 (1940).

Vreeswijk<sup>3)</sup>. Het is verklaarbaar, dat men in vele gevallen de temperatuur, waarbij de meting werd uitgevoerd, of waarop het gegeven werd betrokken, niet vermeldt. Een verschil in temperatuur van eenige graden heeft inderdaad niet zooveel invloed op de  $p_H$  van een oplossing. Dit geldt speciaal in het zure en neutrale gebied. Bij de waschvloeistoffen staat het echter geheel anders. Hierbij hebben wij zowel met groote temperatuurverschillen (kamertemperatuur-15°—20° C — waschtemperatuur 80°—90° C) als met alkalische vloeistoffen te doen. De dissociatieconstante van water neemt met de temperatuur toe. Globaal kunnen we aannemen, dat deze bij 100° C  $10^2$  maal zoo groot is als bij kamertemperatuur. Doordat het product  $[H'] \times [OH']$  bij een bepaalde temperatuur constant is, zal in het alkalische gebied de  $H'$ -ionenconcentratie sterk toenemen, terwijl de  $OH'$ -ionenconcentratie slechts weinig verandert. In het zure gebied zal juist de  $H'$ -ionenconcentratie constant zijn en de  $OH'$ -ionenconcentratie toenemen<sup>3a)</sup>.

Ook kunnen we door de verhooging van de temperatuur een vermeerdering van de hydrolyse verwachten, waardoor de  $p_H$  in het alkalische gebied ook kleiner zal worden. We kunnen uit deze gegevens vooraf wel schatten, dat de  $p_H$  bij 85° C ongeveer 1 à 2 eenheden kleiner zal zijn, indien we oplossingen met een  $p_H$  van 11 à 12 tot die temperatuur verhitten.

Voor een goede behandeling van den invloed van de  $p_H$  op het waschproces is het daarom noodig de waterstofionenconcentratie van de waschmiddelen te kennen bij de temperatuur, waarbij ze worden toegepast. Hieromtrent zijn, zoover we konden nagaan, slechts weinig gegevens gepubliceerd. We noemen hier de onderzoeken van McBain en Martin<sup>4)</sup> en McBain en Bolam<sup>5)</sup>, die de  $p_H$  gemeten hebben van vetzure zouten bij 90° C. Op deze metingen hopen we later terug te komen. Voorloopig hebben we ons onderzoek beperkt tot een viertal waschcalciën (waterglas, alcalisch waterglas, soda en metasilicaat). We hebben tevens nagegaan, welke elektrodencombinaties voor de meting van deze alkalische vloeistoffen bij hooge temperatuur bruikbaar waren.

2. De  $p_H$ -metingen bij hogere temperaturen kunnen in principe met alle gebruikelijke meet- en vergelijkingselektroden worden uitgevoerd. De betrouwbaarste meting zal men echter doen met de waterstofgaselectrode, indien tevens de vergelijkingselektrode een waterstofgaselectrode is. In dat geval behoeft het gemeten potentiaalverschil niet gecorrigeerd te worden. De sommeering van het quotient, dat verkregen wordt door de gemeten E.M.K. (mV) te deelen door

<sup>3)</sup> R. Smit en A. C. van Vreeswijk, Chem. Weekblad 37, 511 (1940).

<sup>3a)</sup> Bijv. 0.01 n NaOH levert bij volledige dissociatie  $10^{-2}$  g-ionen  $OH'$  per l. Stellen we de  $p_H$  van de oplossing = x, dan is de  $OH'$ -ionen concentratie ( $10^{-2} + 10^{-x}$ ) en de  $H'$ -ionenconcentratie  $10^{-x}$ . Voor een temperatuur van 25° C geldt dus  $(10^{-2} + 10^{-x}) = 1.04 \times 10^{-14}$ ; voor 100° C geldt  $(10^{-2} + 10^{-x}) = 58.2 \times 10^{-14}$ . Hieruit berekenen we voor 25°  $x = p_H = 12.0$  en voor 100°  $x = p_H = 10.2$ . In het zure gebied is juist het omgekeerde het geval en dus de  $H'$ -ionenconcentratie constant. In het neutrale punt zullen beiden evenveel veranderen.

<sup>4)</sup> J. W. McBain en F. H. E. Martin, J. Chem. Soc. London 105, 957 (1914).

<sup>5)</sup> J. W. McBain en Th. B. Bolam, ibid. 113, 825 (1918).

$57.7 + 0.2(t - 18)$ , en de  $p_H$  van de vergelijkingselektrode geeft direct de  $p_H$  van de gemeten oplossing bij de temperatuur  $t$ . De metingen met de dubbele waterstofgaselectrode zijn echter de laatste decennia verlaten en vervangen door minder omslachtige systemen. Ook bij de  $p_H$ -metingen bij hogere temperatuur is dit het geval, ofschoon hierover slechts weinig mededeelingen verschenen.

Walbum<sup>6)</sup> heeft van verschillende bufferoplossingen de waterstofionenconcentratie gemeten in het temperatuurtraject 10°—70° C. De meetelektrode was een waterstofgaselectrode, de vergelijkingselektrode een 0.1 n KCl-calomelektrode. Door van de reeds door Koefoed<sup>7)</sup> bepaalde potentiaalverschillen tusschen de calomelektrode (0.1 n KCl) en de  $n$ -waterstofgaselectrode gebruik te maken, behoeften geen speciale correcties voor de dampspanning van het water in de waterstofgaselectrode en voor de temperatuurscoëfficiënten van de elektroden te worden toegepast.

Tekelenburg<sup>8)</sup> en Kolthoff en Tekelenburg<sup>9)</sup> uiten bezwaren tegen het gebruik van de calomelcel als vergelijkingselektrode bij de  $p_H$ -metingen bij hogere temperatuur.

De instelling van deze halfcel is te langzaam, wat ook hinderlijk is bij het gebruik van een thermostaat, die niet dag en nacht in bedrijf kan zijn. Zij passen de chinhydronelectrode in de bekende Veibel-oplossing (0.01 n HCl + 0.09 n KCl) als vergelijkingselektrode toe. Hun metingen van verschillende oplossingen, die met een chinhydron- of waterstofgas-meetcel werden uitgevoerd, gaan tot een temperatuur van 60° C. Zij vermelden, dat de chinhydron-halfcel bij 60° à 70° C slechts 15 min constant blijft en daarbij de goede potentiaal aangeeft. Bij onze metingen, die bij 85° C werden uitgevoerd, was deze vergelijkingselektrode echter niet toe te passen. De ontleding van het chinhydron verliep zoo snel, dat het potentiaalverschil zelfs niet een paar minuten constant bleef. De genoemde onderzoekers hadden hun opstelling zoo ingericht, dat de temperatuur van de meet- en van de vergelijkingselektrode gelijk was.

Walbum stelde uit voorzorg voor lekstroomen beide halfcellen in een luchtthermostaat op, Kolthoff en Tekelenburg pasten een waterthermostaat toe, waarbij voor isolatie en verdampingsbelemmering het water met een laag paraffine was afgedekt.

Bij de andere elektroden, die voor het meten van waterstofionenconcentraties in warme vloeistoffen worden toegepast, werd de vergelijkingselektrode op kamertemperatuur gehouden.

Perley<sup>10)</sup> vermeldt het gebruik van de antimoon-elektrode in de industrie. Volgens hem zou deze meetelektrode geschikt zijn voor metingen tusschen  $p_H$  2 en 12 en temperatuurtrajecten van 0°—100° C. Cijfers worden door hem echter niet vermeld.

Over het gebruik van de Sb-elektrode voor  $p_H$ -metingen bij kamertemperatuur zijn zeer vele mede-

<sup>6)</sup> L. E. Walbum, Biochem. Z. 107, 219 (1920).

<sup>7)</sup> R. Koefoed, Ergeb. Physiol. 12, 418 (1912).

<sup>8)</sup> F. Tekelenburg, De afsterving van micro-organismen onder invloed van temperatuur, waterstofionen en ongedissocieerde zuren. Diss. Utrecht 1926.

<sup>9)</sup> I. M. Kolthoff en F. Tekelenburg, Rec. trav. chim. 46, 18, 33 (1927).

<sup>10)</sup> G. A. Perley, Am. Inst. Chem. Eng. 29, 257 (1933); Chem. Met. Eng. 40, 417 (1933).

deelingen verschenen. Sommige onderzoekers werken met gecompliceerde elektroden, ook wel wordt gemeten in oplossingen, die eerst met  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  verzadigd zijn (Britton en Robinson<sup>11</sup>). Anderen geven de voorkeur aan de eenvoudige antimoonstaaf. Wij hebben ook de Sb-staafelectrode toegepast. Verschillende anionen (speciaal hydroxyzuren) storen; van een storing door het carbonaat-ion is niets bekend, terwijl de metingen in  $\text{SiO}_2$ -gels niet gestoord werden (Barnes en Simon<sup>12</sup>). De Sb-electrode is een instrument, dat zelfs voor metingen bij kamertemperatuur geijkt dient te worden. Ze heeft een zoutfout (King<sup>13</sup>), terwijl de opgaven voor de berekening van de  $p_{\text{H}}$  met een empirische formule uiteen lopen o.a. Perley<sup>14</sup>, Itano<sup>15</sup>), Fischbeck en Eimer<sup>16</sup>). Ook het bruikbare meettraject wordt wisselend vermeld, zoo geven Parks en Beard<sup>17</sup>) op, dat de electrode goede waarden geeft tusschen  $p_{\text{H}}$  2 tot 12, Taku Uemura en Hideo Sueda<sup>18</sup>) geven aan, dat van  $p_{\text{H}}$  9 tot 12 de resultaten nog aanvaardbaar zijn.

Behalve de gemakkelijk te hanteeren, robuuste antimoon-electrode, is ook de bruikbare glas-electrode voor  $p_{\text{H}}$ -metingen bij hooge temperatuur gebruikt.

Humphreys<sup>19</sup>) beschrijft metingen van bufferoplossingen met de glas-electrode bij 100° C. Hierbij werden zoowel de vergelijking- als de afleidings-electrode op kamertemperatuur gehouden. De metingen waren uit te voeren tot ongeveer  $p_{\text{H}}$  9. Boven deze temperatuur is het aantal millivolts per  $p_{\text{H}}$ -eenheid te klein voor een nauwkeurige waarneming. Van de glas-electrode zijn nog waarnemingen van Smirnov<sup>20</sup>) over de temperatuurcoëfficiënt tot 60° C. De meeste studies handelen echter over de toepassing bij gewone temperatuur, waarbij vooral aandacht aan den invloed van alkalimetalen, ook bij lage waterstofionenconcentraties is geschonken (Dole<sup>21</sup>). Bij hoogere temperatuur neemt de „alcalifout” toe (Dole en Wiener<sup>22</sup>), Gardiner en Sanders<sup>23</sup>). Ook over het traject, waarin de methode toe te passen is, lopen de meeningen uiteen, dit hangt met de zoutconcentratie van de oplossing samen. Door Burton en Baston<sup>24</sup>) werden in het alkalische gebied dezelfde afwijkingen als door ons gevonden.

Volledigheidshalve vermelden wij nog de colori-

metrische bepalingen van Neumann<sup>25</sup>) bij 98° C, die van water en zout-oplossingen bij deze temperatuur met behulp van indicatoren de  $p_{\text{H}}$  vaststelde. Op deze meetmethode hopen we later bij het onderzoek van zeepen terug te komen. Men meet met de indicatormethode soms de  $p_{\text{H}}$  (indicator is een zuur), soms de  $p_{\text{OH}}$  (indicator is een base).

Daar het niet mogelijk is met een chinhydron-electrode in het alcalische traject, waarin de  $p_{\text{H}}$ 's van de waschcalci-oplossingen gelegen zijn, te meten, zijn we voor een exacte bepaling op de waterstof-gaselectrode aangewezen. Om de kans op fouten zoo klein mogelijk te maken, zullen we liefst met twee elektroden meten, die dezelfde temperatuur hebben. Wij zijn door de ontleding van chinhydron bij 85° C dientengevolge op een dubbele waterstofgaselectrode aangewezen. Voor praktische doeleinden, indien men bijv. in de wasscherij de  $p_{\text{H}}$  zou willen meten, zijn er echter ernstige bezwaren aan deze combinatie verbonden, zelfs als men de vergelijkingselectrode op kamertemperatuur houdt. Het doorleiden van waterstofgas is lastig en vooral de toepassing van een  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2$ -electrode eischt veel zorg en toezicht. Of-schoon de instelling betrekkelijk snel is (bij de door gemeten oplossingen maximaal 15 min), is toch de waterstofelectrode omslachtig.

De antimoon-electrode is zeer stevig. Zij breekt niet gauw en kan zonder bezwaar in allerlei toestellen ingebouwd worden. Voor technische metingen, waarbij een onnauwkeurigheid van 0.2  $p_{\text{H}}$  eenheden toelaatbaar is, is zij de aangewezen meetelectrode. Ze vindt vele toepassingen in de industrie, bijv. in de suikerfabricage voor de  $p_{\text{H}}$ -meting van het sap van de tweede carbonatatie en het dunsap, waarbij de calomel-electrode bij kamertemperatuur als vergelijkingselectrode wordt toegepast. De instelling van deze electrode is snel.

De glas-electrode, die tegenwoordig veelvuldig wordt toegepast, heeft het voordeel van een spontane instelling, terwijl zij tevens voor redoxpotentialen ongevoelig is. Voor toepassing in de industrie is de breekbaarheid een ernstig bezwaar. De meting met behulp van triode-versterking levert tegenwoordig geen moeilijkheden meer op. Verschillende met lampen uitgeruste potentiometers, die in den handel zijn, kunnen zonder veel voorzorgen voor de meting van de E.M.K. gebruikt worden. Ook hier heeft de meting meestal plaats met een vergelijkingselectrode (calomelhalfcel), die op kamertemperatuur gehouden wordt.

3. Bij de door ons uitgevoerde  $p_{\text{H}}$ -metingen werd van de elektroden combinaties gebruik gemaakt, die in tabel I zijn samengevat.

Voor de  $p_{\text{H}}$ -meting met de combinatie waterstof-gaselectrode-waterstofgaselectrode, werd van het toestelletje, dat in figuur 1 (a, b, c) is afgebeeld, gebruik gemaakt. Het bestaat uit een tweetal U-vormige buizen (A), waarvan één been wijd en het andere nauw is. Het wijde been wordt gesloten door een gummistop (B), waarin een drietal doorboringen. Hierdoor zijn geschoven: een inlaatpijpje voor de waterstofgastoevoer (C), een met platina-zwart bedekte platina-electrode (D) en een uitlaat-

<sup>11</sup>) H. T. S. Britton en R. A. Robinson, J. Chem. Soc. 139, 458 (1931).

<sup>12</sup>) E. E. Barnes en R. H. Simon, J. Am. Soc. Agron. 24, 156 (1932).

<sup>13</sup>) N. J. King, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 323 (1933).

<sup>14</sup>) G. A. Perley, ibid. 11, 316 (1939).

<sup>15</sup>) Arao Itano, Ber. Ohara Inst. landw. Forsch. Japan [2] 4, 273 (1929); Chem. Abstr. 24, 2362 (1930).

<sup>16</sup>) K. Fischbeck en F. Eimer, Z. Electrochem. 44, 845 (1938).

<sup>17</sup>) L. R. Parks en H. C. Beard, J. Phys. Chem. 37, 822 (1933).

<sup>18</sup>) Taku Uemura en Hideo Sueda, Bull. Chem. Soc. Japan 8, 1 (1933); Chem. Abstr. 27, 2083 (1933).

<sup>19</sup>) R. G. Humphreys, Chemistry & Industry 58, 281 (1939).

<sup>20</sup>) A. A. Smirnov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 7, 796 (1937); Chem. Abstr. 31, 5688 (1937).

<sup>21</sup>) M. Dole, J. Am. Chem. Soc. 53, 4260 (1931).

<sup>22</sup>) M. Dole en B. Z. Wiener, Trans. Electrochem. Soc. 72, 21 (1937).

<sup>23</sup>) W. C. Gardiner and H. L. Sanders, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 274 (1937).

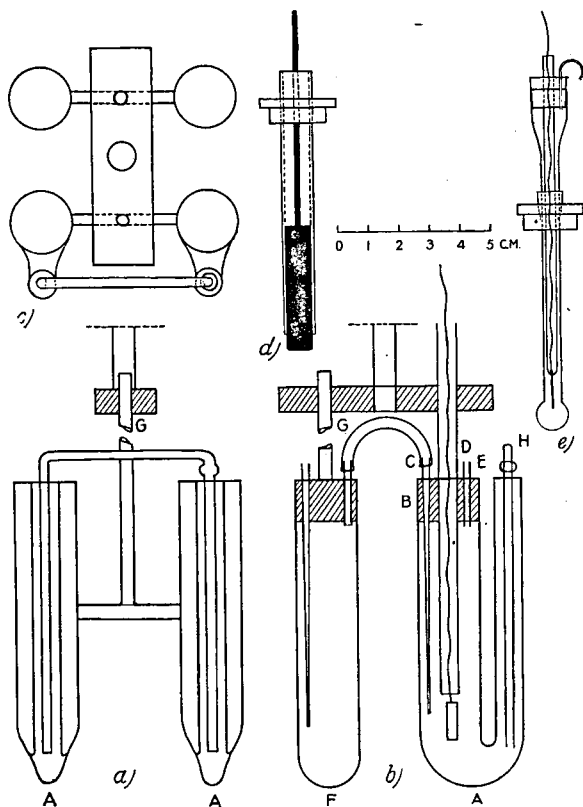
<sup>24</sup>) D. Burton en J. Baston, J. Intern. Soc. Leather Trades Chem. 19, 306 (1935); Chem. Abstr. 29, 6794 (1935).

<sup>25</sup>) W. Neumann, Z. anal. Chem. 94, 89 (1933); 96, 175 (1934); 101, 89 (1935).

Tabel I.

| Temperatuur voor $p_H$ berekening ( $^{\circ}\text{C}$ ). | Vergelijkingselectrode en haar temperatuur. | Meetelectrode en haar temperatuur. |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|
| 16 $^{\circ}$                                             | H <sub>2</sub>                              | 16 $^{\circ}$                      |
| 16 $^{\circ}$                                             | chinhydron                                  | 16 $^{\circ}$                      |
| 16 $^{\circ}$                                             | Sb                                          | 16 $^{\circ}$                      |
| 16 $^{\circ}$                                             | calomel                                     | 16 $^{\circ}$                      |
| 85 $^{\circ}$                                             | H <sub>2</sub>                              | 85 $^{\circ}$                      |
| 85 $^{\circ}$                                             | chinhydron                                  | 16 $^{\circ}$                      |
| 85 $^{\circ}$                                             | Sb                                          | 85 $^{\circ}$                      |
| 85 $^{\circ}$                                             | chinhydron                                  | 16 $^{\circ}$                      |
| 85 $^{\circ}$                                             | calomel                                     | 16 $^{\circ}$                      |
|                                                           |                                             | glas                               |

pijpje (E). Het inlaatbuisje moet capillair getrokken zijn om een goede verdeling van het waterstofgas over beide elektroden mogelijk te maken. Ook het uitlaatpijpje moet zeer nauw zijn, men heeft dan aan het sputteren van dit buisje een controle op de doorstroming van het waterstofgas door de electrode. Dit



Figuur 1.

- a) electrodevatjes vooraanzicht, b) electrodevatjes zijaanzicht, c) electrodevatjes bovenaanzicht, d) antimoon-electrode, e) glaselectrode.

is noodig daar men, indien het toestel in de thermostaat geplaatst is, een directe controle mist. Het is niet noodig de waterstofgasstroom langs de Pt-electrode te leiden, waarvan we ons door eenige metingen overtuigden. De toegevoerde waterstof, die uit een bombe genomen werd, passeerde eerst een alcalische pyrogallol-oplossing, daarna werd ze door water gewasschen, waarna de laatste wassing, om het gas met waterdamp te verzadigen, plaats had door dezelfde oplossing met dezelfde temperatuur als die, welke zich in de electrode bevond. Hiervoor werd het waschfleschje (F) gebruikt. De twee electrodevatjes waren met een glasstaafje aaneen gesmolten. Midden

op dit glasstaafje stond loodrecht naar boven een glasstaaf (G). Ook de twee waschvatjes waren op deze manier aan elkaar verbonden. De beide verticale glasstaven werden in een stukje rubber geschoven, dat tevens een dikkere glaspijp bevatte. Het geheel kon op deze manier ineens in of uit de thermostaat getild worden, terwijl het toch zoo soepel verbonden was, dat geen breuk optrad. Van de diverse vaatjes, die we construeerden, voldeed het beschreven apparaatje het best. Weliswaar komt de toevoerslang voor het waterstofgas boven het niveau van de thermostaat uit, maar het plaatsen hiervan in de vloeistof gaf zooveel moeilijkheden (lekken en „paraffine-schuiverijen”), dat daarvan werd afgezien. Ook de verbindingsbrug, die uit 3.5 n KCl-agar of 1.75 n KCl-agar (H) bestond, komt boven het vloeistofniveau van de thermostaat uit. T e k e l e n b u r g <sup>8)</sup> ondervond hiervan evenals wij geen hinder.

Vergelijkingsvloeistof was de reeds genoemde Veibel-oplossing. De gemeten E.M.K. (Leeds and Northrup Student Potentiometer) werd volgens B j e r r u m voor diffusiepotentiaal gecorrigeerd. De gecorrigeerde E.M.K. (millivolt bij 85 $^{\circ}$ ) werd door  $71.1 = (57.7 + 0.2 \times 67)$  gedeeld. Voor de metingen bij 16 $^{\circ}$  werd gedeeld door 57.3 (deze metingen hadden niet in de thermostaat plaats). Het gevonden quotient werd daarna voor de  $p_H$ -berekening bij de  $p_H$  van de Veibel-oplossing ( $p_H = 2.04$ ) opgeteld; hierbij werd aangenomen, wat ook K o l t h o f f en T e k e l e n b u r g <sup>9)</sup> doen, dat de dissociatie van het HCl door de temperatuurverhoging niet verandert. De verkregen resultaten zijn in tabel II opgenomen.

Voor de  $p_H$ -metingen, die werden uitgevoerd met de waterstof-electrode als meetelectrode en de chinhydron-electrode als vergelijkingsselectrode ( $p_H = 2.04$ ), werden bij de metingen bij 85 $^{\circ}$  de twee vloeistoffen verbonden door een lange scheef-W-vormige buis, die met verzadigd KCl gevuld was. De chinhydron-electrode stond met zijn hevel rechtstreeks in de KCl-brug. De kraan van den hevel werd alleen gedurende de meting geopend. Het meetvat (ook voor deze metingen werd het beschreven electrodevatje gebruikt) was via een verzadigde-KCl-agar hevel met de KCl-brug verbonden. De metingen bij 16 $^{\circ}$  hadden in de lucht plaats, de metingen bij 85 $^{\circ}$  met het meetvat in de thermostaat en de vergelijkingsselectrode in de lucht. De afstand tusschen thermostaat en de vergelijkingsselectrode bedroeg 40 cm. Er was geen invloed op de temperatuur van de chinhydron-electrode te bemerken. De gevonden E.M.K. (L. en N. Student-Potentiometer) van het element werd gecorrigeerd voor a) *barometerstand en waterdampspanning*, b) *temperatuurcoëfficiënten van de elektroden*. Voor een meting bij 85 $^{\circ}$  en een barometerstand van 753 mm kwik bedraagt de correctie voor a) +13.4 mV; de correctie voor de chinhydron-electrode t.o.v. 18 $^{\circ}$  bedraagt -0.6 mV, die voor de waterstofelectrode +30.8 mV. Van de gecorrigeerde E.M.K. werd nu het potentiaalverschil tusschen de Veibel-chinhydron- en de n-waterstofelectrode afgetrokken; dit verschil gedeeld door 71.1 en het quotient vermeerderd met 2.04. De zoo berekende waarde geeft de  $p_H$  van de gemeten oplossing bij 85 $^{\circ}$ . De resultaten zijn weer samengevat in tabel II.

Voor de metingen met de antimoon-vergelijkings-electrode en de antimoon-meetelectrode werd even-

Tabel II.

| P <sub>H</sub> |                                                                              |                                          |                          |            |                           |                                                              |                                                    |                                      |                                          |                                                              |                                                    |                                      |                                        |       |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------|------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|-------|
| No.            | Omschrijving                                                                 | Chemische<br>samenstelling               | Gehalte in grammen per l | Molariteit | Aeq Na <sup>+</sup> per l | 16°                                                          |                                                    |                                      |                                          | 85°                                                          |                                                    |                                      |                                        |       |
|                |                                                                              |                                          |                          |            |                           | Meet- en vergelijkingselectrode met temperatuur              |                                                    |                                      |                                          | Meet- en vergelijkingselectrode met temperatuur              |                                                    |                                      |                                        |       |
|                |                                                                              |                                          |                          |            |                           | H <sub>2</sub> <sup>16°</sup> —H <sub>2</sub> <sup>16°</sup> | H <sub>2</sub> <sup>16°</sup> —chin <sup>16°</sup> | Sb <sup>16°</sup> —Sb <sup>16°</sup> | glas <sup>16°</sup> —chin <sup>15°</sup> | H <sub>2</sub> <sup>85°</sup> —H <sub>2</sub> <sup>85°</sup> | H <sub>2</sub> <sup>85°</sup> —chin <sup>16°</sup> | Sb <sup>85°</sup> —Sb <sup>85°</sup> | Sb <sup>85°</sup> —chin <sup>16°</sup> |       |
| 1              | Phosphaatbuffers<br>volgens Kolthoff<br>en Vleesch-<br>houwer <sup>26)</sup> |                                          |                          | ± 0.05     |                           | 10.46                                                        | 10.46                                              | st.*)                                | 10.59                                    | 9.37                                                         | —                                                  | st.                                  | st.                                    | st.   |
| 2              |                                                                              |                                          |                          | ± 0.05     |                           | 11.03                                                        | 11.04                                              | st.                                  | st.                                      | 9.98                                                         | —                                                  | st.                                  | st.                                    | st.   |
| 3              |                                                                              |                                          |                          | ± 0.05     |                           | —                                                            | 11.59                                              | st.                                  | 11.59                                    | 10.46                                                        | —                                                  | st.                                  | st.                                    | st.   |
| 4              |                                                                              |                                          |                          | ± 0.05     |                           | —                                                            | 12.11                                              | st.                                  | 11.90                                    | 10.61                                                        | —                                                  | st.                                  | st.                                    | st.   |
| 5              | Waterglas                                                                    | waterige op-<br>lossing van              | 12.5                     | 0.017      | 0.032                     | —                                                            | 10.85                                              | 10.85                                | 10.91                                    | 9.62                                                         | 9.59                                               | 9.72                                 | 9.65                                   | 9.95  |
| 6              | "                                                                            | Na <sub>2</sub> O . 3.4 SiO <sub>2</sub> | 6.25                     | 0.008      | 0.017                     | —                                                            | 10.67                                              | 10.65                                | 10.67                                    | —                                                            | —                                                  | 9.33                                 | 9.22                                   | 9.80  |
| 7              | "                                                                            | (38°Be)                                  | 3.13                     | 0.004      | 0.008                     | —                                                            | 10.37                                              | 10.31                                | 10.44                                    | 8.91                                                         | 8.97                                               | 8.97                                 | 8.65                                   | 9.42  |
| 8              | "                                                                            |                                          | 1.56                     | 0.002      | 0.004                     | —                                                            | 10.16                                              | 10.07                                | 10.27                                    | —                                                            | —                                                  | —                                    | 8.65                                   | 9.54  |
| 9              | Alkalischwaterglas                                                           | waterige op-<br>lossing van              | 12.5                     | 0.031      | 0.061                     | —                                                            | 11.68                                              | 11.69                                | 11.59                                    | 10.06                                                        | 10.07                                              | 10.07                                | 10.39                                  | 10.19 |
| 10             | "                                                                            | Na <sub>2</sub> O . 2.1 SiO <sub>2</sub> | 6.25                     | 0.015      | 0.031                     | —                                                            | 11.36                                              | 11.34                                | 11.38                                    | —                                                            | —                                                  | 9.96                                 | 10.07                                  | 10.16 |
| 11             | "                                                                            | (50°Be)                                  | 3.13                     | 0.008      | 0.015                     | —                                                            | 11.11                                              | 11.01                                | 11.19                                    | 9.70                                                         | 9.69                                               | 9.65                                 | 9.52                                   | 10.01 |
| 12             | "                                                                            |                                          | 1.56                     | 0.004      | 0.008                     | —                                                            | —                                                  | 10.78                                | 10.98                                    | —                                                            | —                                                  | 9.37                                 | 9.33                                   | 10.01 |
| 13             | Soda                                                                         | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | 10.0                     | 0.081      | 0.161                     | —                                                            | 11.14                                              | 11.12                                | 11.08                                    | 10.17                                                        | 10.39                                              | 10.11                                | 10.27                                  | 9.91  |
| 14             | "                                                                            | (technisch<br>zout)                      | 5.0                      | 0.040      | 0.081                     | —                                                            | 11.13                                              | 11.05                                | 11.11                                    | —                                                            | —                                                  | 9.96                                 | 10.09                                  | 10.10 |
| 15             | "                                                                            |                                          | 2.5                      | 0.020      | 0.040                     | —                                                            | 11.07                                              | 11.01                                | 11.10                                    | 10.08                                                        | 10.13                                              | 9.80                                 | 10.00                                  | 10.19 |
| 16             | "                                                                            |                                          | 1.25                     | 0.010      | 0.020                     | —                                                            | 10.96                                              | 10.86                                | 11.07                                    | —                                                            | —                                                  | —                                    | —                                      | —     |
| 17             | Metasilicaat                                                                 | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>         | 8.0                      | 0.028      | 0.056                     | —                                                            | 12.40                                              | 12.6                                 | 12.18                                    | 10.76                                                        | —                                                  | 10.45                                | 10.61                                  | 10.58 |
| 18             | "                                                                            | 9 AQ                                     | 4.0                      | 0.014      | 0.028                     | —                                                            | 12.13                                              | 12.29                                | 12.06                                    | —                                                            | —                                                  | 10.35                                | 10.28                                  | 10.75 |
| 19             | "                                                                            | (technisch<br>zout)                      | 2.0                      | 0.007      | 0.014                     | —                                                            | 11.72                                              | 11.82                                | 11.90                                    | 10.17                                                        | —                                                  | 9.89                                 | —                                      | —     |
| 20             | "                                                                            |                                          | 1.0                      | 0.004      | 0.007                     | —                                                            | 11.54                                              | 11.44                                | 11.62                                    | —                                                            | —                                                  | 9.69                                 | 9.71                                   | 10.24 |

\*) is standaard.

eens van het beschreven apparaat gebruik gemaakt. De gummistoppen met inleidbuisje, electrode en uitlaatbuisje werden weggenomen en vervangen door de Sb-electroden. De verbinding tusschen de vloeistoffen had plaats met een verzadigde-KCl-agar hevel. Daar we niet over Sb-electroden, zooals die in den handel zijn, de beschikking hadden, werden ze zelf gemaakt. We goten hiervoor met antimoon (Sb puriss. Merck) staafjes van 4 cm lang en een diameter van ongeveer 0.8 cm. Aan de eene zijde werd een dikke koperstaaf gesoldeerd, aan de andere zijde werd de electrode eerst glad geschuurd en daarna met polijstpapier gepolijst. Nadat de elektroden goed schoongemaakt waren, werden ze in een gummislangetje geschoven, zoodat alleen het gepolijste einde ongeveer 0.5 cm uit de gummislang stak. (Zie figuur 1d). Deze elektroden zijn goed bruikbaar, nadat ze eenige uren in water gestaan hebben. De oxydelaag heeft zich dan gevormd. We hebben altijd in de niet bewogen oplossing gemeten. Men kan ook gas doorleiden of roeren, wat echter een andere potentiaal geeft. Ook het tikken tegen het vaatje geeft andere resultaten. Al deze zaken geven aanleiding tot het vaststellen van een conventionele methode, die dan behoorlijke resultaten oplevert. Er is een klein verloop van de potentiaal, dat echter voor onze metingen van weinig invloed was; het bedraagt meestal

maar 1 à 2 mV per 5 min. Wij hebben bij de metingen bij 16° C steeds de E.M.K. van de cel gemeten na 3 en 6 min, bij de metingen bij 85° (Sb<sup>85°</sup>—Sb<sup>85°</sup>) na 4 en na 8 min en bij 85° (Sb<sup>85°</sup>—chin<sup>16°</sup>) na 4 min, waarbij slechts kleine verschillen tusschen de waarden van de E.M.K. gevonden werden (L. en N. Student-Potentiometer).

De vloeistof voor de vergelijkingselectrode bestond bij de metingen met de dubbele Sb-electrode, die we bij 16° uitvoerden, uit een fosphaatbuffer met een p<sub>H</sub> van ± 6.5, bij de metingen bij 85° was dit een fosphaatbuffer met een p<sub>H</sub> van ± 8. Het doet er niet veel toe, waaruit de vergelijkingsvloeistof bestaat, als zij de electrode maar zoo min mogelijk aantast. Een V e i b e l-oplossing is natuurlijk door haar lage p<sub>H</sub> minder geschikt. Wij kozen voor de hooge temperatuur een p<sub>H</sub> in de nabijheid van de te meten oplossingen, maar toch zoo, dat we den potentiometer niet behoefden om te schakelen. Uit de metingen van een aantal buffers met bekende p<sub>H</sub> bij de gekozen temperatuur (H<sub>2</sub>-electrode metingen) werd de E.M.K.-p<sub>H</sub> curve geconstrueerd en door interpolatie de p<sub>H</sub> van de soda- en silicaat-oplossingen bepaald. De curve liep bij 16° ongeveer recht tot p<sub>H</sub> 11.6, bij 85° tot ongeveer p<sub>H</sub> 10.3, daarboven wordt het potentiaalverschil per p<sub>H</sub>-eenheid groter.

Voor de metingen met de Sb-meetelectrode (85° C) en de chinhydron-vergelijkingselectrode (p<sub>H</sub> 2.04—16°) werd de vloeistofverbinding tusschen de elec-

<sup>26)</sup> I. M. Kolthoff en J. J. Vleeschhouwer, Biochem. Z. 189, 191 (1927).

troden met behulp van de scheef-W-vormige buis tot stand gebracht. Voor de berekening werd ook hier weer van de uit de standaardoplossing geconstrueerde curve uitgegaan. De E.M.K. werd hierbij slechts eenmaal gemeten (na 4 min), daar het verschil tusschen de twee metingen bij vroegere waarnemingen practisch geen invloed op het resultaat bleek te hebben.

De metingen met de glaselectrode werden uitgevoerd met den Coleman lampenpotentiometer (Type 3D). Aan de opstelling, zooals die door de fabriek geleverd werd, was slechts de verbinding tusschen meetelektrode en vergelijkingselektrode (calomel) eenigszins gewijzigd. Voor andere metingen (speciaal voor colloïdale oplossingen, waar de zoogenoemde zoutshock optreedt) was het electrodevatje voorzien van een met verzadigde KCl-agar gevulde capillair, die aan het slangetje van het vat van de vergelijkingselektrode was verbonden. Omdat we ook hier met colloïdale oplossingen te doen hebben, is dit misschien een verbetering. De glas-electrode werd ingesteld op den buffer met een  $p_H$  van 11.04, terwijl de waterstofionenconcentraties van de andere oplossingen op de schaal direct werd afgelezen.

Voor de metingen bij  $85^\circ$  was het niet mogelijk van de handelsglaselectroden gebruik te maken, daar deze dichtgekit zijn. Er is daarbij teveel kans op het loslaten van het kit bij hooge temperatuur en tevens is het mogelijk, dat de dunne glaswand den druk, die door de temperatuurverhoging ontstaat, niet kan houden. We construeerden daarom een lange glaselectrode uit Corning No. 015 glas, die in figuur 1e is afgebeeld. De afleidingselektrode was een AgCl-

werden verricht. Uit een controle van de electrode na een gebruik van ongeveer 2 uur bij  $85^\circ$  bleek, dat ze slechts weinig veranderd was.

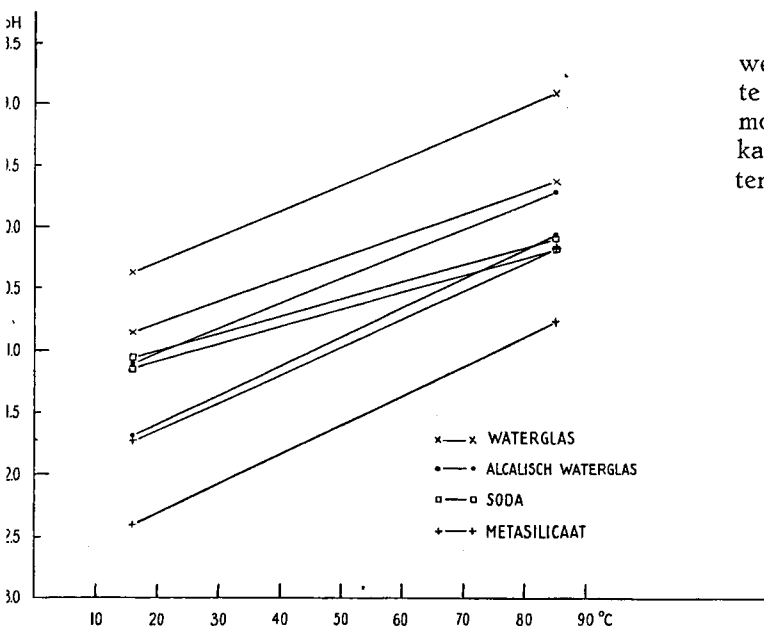
4. De resultaten van de  $p_H$ -metingen met de waterstofgaselectrode zijn in fig. 2 grafisch voorgesteld. Hierbij is een rechtlijnig verband aangenomen, wat echter door vergelijking met literatuurgegevens verantwoord is. Door verhoging van de temperatuur neemt de zuurgraad toe. De lijnen van de silicaat-oplossingen kruisen die van de carbonaatoplossingen, waaruit we tot een anioneninvloed moeten concluderen. Dit is het gevolg van een verschil tusschen de hydrolyse-veranderingen van de oplossingen bij de twee temperaturen. Het verschil in  $p_H$  tusschen  $16^\circ$  en  $85^\circ$  C bedraagt, zooals we verwacht hadden, 1 à 1.6  $p_H$  eenheden, d.w.z., dat de H-ionen concentratie tot 80 maal zoo groot kan worden. De berekende temperatuurcorrecties zijn in tabel III aangegeven.

Tabel III.

Temperatuurcorrectie voor de  $p_H$  van verschillende zouten (kamertemperatuur  $p_H$  11).

| Anion         | Zout                         | temperatuurcorrectie in $p_H$ eenheden per $^\circ C$ | Onderzocht door: |
|---------------|------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------|
| Phosphaat     | $NaHPO_4 + NaOH$             | — 0.015                                               | Kolthoff         |
|               |                              | — 0.015                                               | v. d. H. en Sch. |
| Silicaat      | $Na_2O \cdot 2 SiO_2$        | — 0.020                                               | v. d. H. en Sch. |
| Carbonaat     | $Na_2CO_3$                   | — 0.014                                               | v. d. H. en Sch. |
| Boraat        | $H_3BO_3 + NaOH$             | — 0.021                                               | Walbum           |
| Amino-acetaat | $NH_2CH_2COOH + NaCl + NaOH$ | — 0.028                                               | Walbum           |

Bij het opgeven van een voor het waschproces gewenschte  $p_H$  is het absoluut noodig de temperatuur te vermelden. Door het verschil in hydrolyse, die het mogelijk maakt, dat twee oplossingen, welke bij kamertemperatuur dezelfde  $p_H$  hebben, bij hogere temperatuur verschillende waterstofionenconcentraties

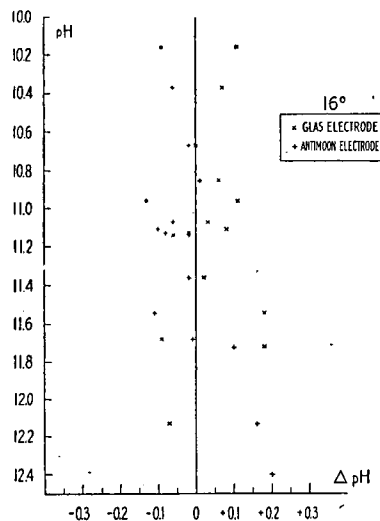


Figuur 2.

De verandering van de  $p_H$  door de temperatuurverhoging.

electrode, die in 0.1  $n$  HCl — de binnenvloeistof van het vat — was gedompeld. Een controle van de zelf vervaardigde electrode bij gewone temperatuur gaf aan, dat ze voldoende nauwkeurig was. De glaswand was vrij dik, maar met den Coleman potentiometer gaf dit geen moeilijkheden.

Van deze glas-electrode werd eerst een ijkcurve vastgesteld met behulp van de bufferoplossingen, waarna de metingen van de overige oplossingen



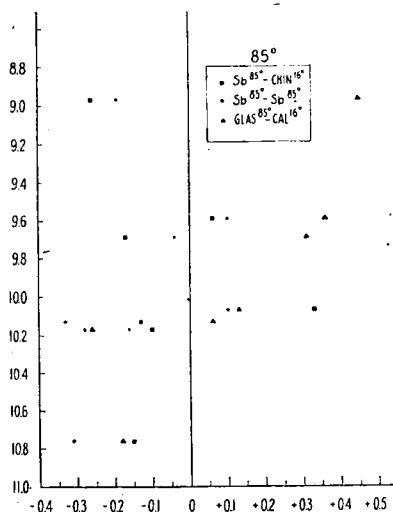
Figuur 3.

De afwijkingen van de Sb- en de glaselectrode bij  $16^\circ$  C.

bezitten, moeten we zelfs verdere eischen stellen. De gewenschte  $p_H$  moet vermeld worden bij de waschtemperatuur, wil men er eenige waarde aan toe-kennen.

Bij kamertemperatuur is, indien men met een

onnauwkeurigheid van 0.2  $p_H$  eenheden kan volstaan, zoowel de antimon- als de glas-electrode te gebruiken. Men mag dan echter geen metingen verrichten bij waterstofionenconcentraties, die kleiner zijn dan  $10^{-12}$  n. Bij  $85^\circ$  is de fout van de antimon- en van de glas-electrode groot. Het is daarbij onverschillig of men met de dubbele antimon-electrode meet of met een vergelijkingselectrode, die kamertemperatuur heeft. Hetzelfde geldt voor de water-



Figuur 4.

De afwijkingen van de Sb- en de glaselectrode bij  $85^\circ$  C.

stofgaselectrode: ook hier kan men met een op een andere temperatuur gehouden vergelijkingselectrode werken. De glas-electrode is onbruikbaar bij  $85^\circ$ ; vooral in het  $p_H$ -traject boven  $p_H$  10 is naast de zoutfout een bezwaar gelegen in de kleine  $d_{E.M.K.}/d_{pH}$ .

Naar onze meening is voor technische doeleinden de Sb-electrode ook bij  $85^\circ$  C bruikbaar. Zij kan dan het beste, zooals dat in de suikerfabriek gebruikelijk is, met een vergelijkingselectrode (calomelhelfcel), die kamertemperatuur heeft, gebruikt worden.

*Rhenen*, Laboratorium der N.V. Chemische Fabr. „Rhenus”, Februari 1940.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

778.534.2(021)

Major Adrian Bernard Klein, M.B.E., A.R.P.S., Technical Executive, Dufay Chromex Ltd.; Associate Member, Society of Motion Picture Engineers; Member, The British Kinematography Society, *Colour Cinematography*, 2nd Ed. revised and enlarged. Londen, Chapman & Hall, Ltd., 11 Henrietta Street, W.C. 2, 1939, XXII + 463 pp., 14 × 22 cm, prijs 35 s.

Reeds twee jaar na de eerste uitgaaf blijkt een tweede van dit werk noodig te zijn. In den tusschenliggenden tijd zijn weliswaar geen practisch bruikbare nieuwe procédés op dit gebied bekend geworden maar toch zijn er vele octrooien verleend. Deze zijn zooveel mogelijk in dezen druk verwerkt. Evenals in den vorigen wordt in dezen druk de cinematographie in kleuren uitgebreid en overzichtelijk behandeld. Veel literatuur wordt vermeld en talrijke afbeeldingen en grafieken verduidelijken den tekst. Een negental appendices over speciale onderwerpen, waaronder zich een verklarende alfabetische lijst van vaktermen bevindt, besluit het werk. Het boek is in de eerste plaats

bedoeld als standaardwerk voor den vakman. Dit doel heeft de schrijver zeer zeker bereikt. Doch ook de theoreticus en de amateur zullen in dit werk veel interessants en wetenswaardigs aantreffen. Indeling en typografische verzorging laten niets te wenschen over. H. J. van Opstall.

\* \* \*

547.915 : 665.1/3(021)

The Chemical Constitution of Natural Fats, by T. P. Hilditch D.Sc. (London), F. I. C. Campbell Brown Professor of Industrial Chemistry in the University of Liverpool, Chapman & Hall Ltd., 11 Henrietta Street, London W.C. 2, 1940, 438 pp., 17 × 26 cm, 35 s.

De naam van den schrijver, iederen vetchemicus bekend, is reeds een waarborg dat men hier een interessant boek over de scheikunde der vetten ter hand neemt. Circa 420 plantenvetten en -oliën, 80 vetten van landdieren en 100 van waterdieren worden uitvoerig behandeld. Uit den aard der zaak wordt veel ruimte besteed aan de methoden van den schrijver zelve en zijn regel van gelijkmatige verdeling der vetzuren over de gemengde glyceriden.

Men krijgt door de lezing een goeden indruk van den stand van onze wetenschap betreffende de constitutie der vetten en ziet tevens wat hieraan nog allemaal ontbreekt.

De lezing van het boek kan iederen vetchemicus ten zeerste worden aanbevolen. De uitvoering is goed verzorgd, de prijs is naar verhouding van omvang en inhoud zeer matig te noemen.

S. H. Bertram.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Haarlemsche Chemische Kring*. Op Zaterdag 22 Maart houdt Dr. H. A. Boekennoogen in het Kennemer Lyceum te Overveen, om 14.30, een lezing over: „De chromatografie en haar toepassing op het gebied der oliën en vetten”.

## PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames H. M. Berenschot en J. Kooijman en de heer A. H. v.d. Berg.

\* \* \*

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer D. Tollenaar; idem voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter g, de heer R. J. Vogels; idem. letter f, de heer H. Sax.

\* \* \*

Ir. Jan Al, octrooigemachtigde te Voorburg, is thans werkzaam als hoofd van de afdeling secretariaat nijverheidsorganisatie T.N.O.

\* \* \*

Ir. R. Feis is te werk gesteld als scheikundige bij den Opbouwdienst.

\* \* \*

Ir. K. Bahrfieldt (Delft) is benoemd tot scheikundige bij de N.V. Kon. Nederlandsche Papierfabriek, Maastricht.

\* \* \*

De eerstvolgende ledenvergadering der Afdeling voor Gezondheidstechniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs zal plaats hebben op Vrijdag 21 Maart te Hilversum. Onderwerp: *Bezichtiging Radiostudio*.

\* \* \*

*Manuscripten en brieven van Herman Boerhaave*. Binnenkort verschijnt in de Verhandelingen van de Nederlandsche Akademie van Wetenschappen, Afdeling Natuurkunde, een verhandeling van Ernst Cohen en W. A. T. Cohen-de Meester, getiteld: „Katalog der wiedergefundenen Manuskripte und Briefwechsel von Herman Boerhaave”. Het Boerhaavecomité, dat in 1938 de leiding had bij de plechtige herdenking van dezen

beroemden geleerde te Leiden en te Harderwijk, heeft uit erkentelijkheid van den bij die gelegenheid van de Ned. Chem. Vereeniging ondervonden steun 100 exemplaren van deze verhandeling voor onze leden beschikbaar gesteld. Zij, die een exemplaar wenschen te ontvangen, kunnen hunne aanvragen richten tot het Secretariaat der Ned. Chem. Vereeniging, Willem Witsenplein 6, den Haag.

\* \* \*

*Ontwerp Nederlandsche Electrotechnische woordenlijst.* Dezer dagen is verschenen het ontwerp-normaalvoorschrift

V 1016 Nederlandsche Electrotechnische Woordenlijst.

Deze lijst omvat ca 2000 termen voor de electrotechniek, systematisch gerangschikt in de volgende groepen:

|                                                       |                                 |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Grondbepalingen.                                      | Electrothermische toepassingen. |
| Machines en transformatoren.                          | gen.                            |
| Schakel-, verdeel- en regel-inrichtingen.             | Verlichting.                    |
| Meetinstrumenten.                                     | Electrochemie.                  |
| Voortbrenging, overbrenging en verdeling van energie. | Telegrafie en telefonie.        |
| Tractie.                                              | Radioverkeer.                   |
| Electromechanische toepassingen.                      | Radiologie.                     |
|                                                       | Electrobiologie.                |

Tevens is een alfabetische lijst dezer termen opgenomen.

Doel van deze woordenlijst is, te komen tot meer eenheid in benamingen op het gebied der electrotechniek.

De Nederlandsche Electrotechnische Woordenlijst, omvang 80 blz., bevat alle termen, waarvoor in de Internationale Electrotechnische Woordenlijst definities en termen zijn gegeven. De laatstgenoemde lijst (I.E.C.-Publicaties No. 50) ligt voor belanghebbenden ter inzage bij het Centraal Normalisatie Bureau.

De lijst is verkrijgbaar bij het Centraal Normalisatie Bureau, Willem Witsenplein 6, den Haag. Giro No. 25301. Prijs f 1.30 (inclusief omzetbelasting en verzendingskosten); voor leden van de stichting „Fonds voor de Normalisatie” bedraagt de prijs f 1.05.

\* \* \*

#### *Hoofdkommissie voor de Normalisatie in Nederland.*

*Ontwerp-voorschriften voor de bacteriologisch-hygiënische keuring van drinkwater.*

De Hoofdkommissie voor de Normalisatie in Nederland deelt mede, dat de volgende ontwerp-voorschriften ter critiek zijn afgekondigd:

V 1028. Ontwerp-voorschriften voor de bacteriologisch-hygiënische keuring van drinkwater.

De voorschriften werden ontworpen door een commissie van deskundigen op drinkwatergebied, onder voorzitterschap van Prof. Dr. W. C. de Graaff, Hoogleraar aan de Rijksuniversiteit te Utrecht.

De commissie kwam tot stand als gevolg van de wenschelijkheid hier te lande tot eenheid te komen over de wijze van onderzoek en de beoordeling van drinkwater (hieronder wordt verstaan water, dat, hetzij als drank, hetzij bij de bereiding van levens- en genotmiddelen wordt gebruikt).

Gedurende verscheidene jaren heeft de commissie zich bezig gehouden met het opstellen van voorschriften voor de onderzoeksmethoden, welke voor het drinkwateronderzoek geschikt werden geacht. Tevens werden minimum-eischen, waaraan drinkwater moet voldoen, vastgesteld. De voorschriften, welke ten slotte tot stand zijn gekomen, zijn het resultaat van omvangrijke praktische onderzoeken, welke door de commissie werden ingesteld.

Behalve de bovengenoemde keuringseischen en de methoden van onderzoek werd ook de bereiding van de bij het onderzoek gebruikte voedingsbodems voorgeschreven en werden eischen opgenomen voor de grondstoffen, waaruit deze voedingsbodems worden samengesteld.

De voorschriften zijn in den vorm van een boekje à f 1.— (verzendingskosten f 0.05 extra) verkrijgbaar bij het Centraal Normalisatie Bureau, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage (postrekening C. N. B. No. 25301).

\* \* \*

*Koloniaal Instituut. Afdeling Handelsmuseum.* Sinds 1916 verzamelt de Afdeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut de titels van economische artikelen op tropisch en subtropisch gebied, voorkomende in de zeer vele tijdschriften, jaarverslagen, handelingen van congressen enz., die de Centrale Boekerij van het Koloniaal Instituut ontvangt.

Aanvankelijk werden deze titels, voorzien van een korte toelichting, wekelijks in „De Indische Mercur” gepubliceerd; later, toen het aantal te groot werd, geschiedde dat alleen met de belangrijkste.

Nu „De Indische Mercur” tijdelijk niet zal verschijnen, worden de titellijsten op het Koloniaal Instituut gemultipliceerd en tegen een abonnementsprijs van f 25.— per jaar wekelijks aan belangstellenden toegezonden.

In 1939 zijn ongeveer 7600 titels opgenomen, in 1940 4500, welke vermindering natuurlijk een gevolg is van de tijdsomstandigheden.

\* \* \*

*Bijeenkomst van den Kring voor Verf, Rubber, Asphalt en andere Plastische Materialen van den Bond voor Materialenkennis te Utrecht (Jaarbeursrestaurant) op Woensdag 17 Februari 1941.*

Onderwerp: *Vervanging van materialen.*

Te 11 u. 10 opende de voorzitter, Dr. J. Ph. Pfeiffer, de vergadering. Een 66-tal vakgenooten waren opgekomen. De voorzitter wees op het groote belang thans door te gaan met research voor vervangings- en andere doeleinden, ook al is soms een oplossing alreeds van onwaarde op het oogenblik, dat zij gevonden is, omdat de vervangingsgrondstof dan reeds niet meer beschikbaar is. Ook zulk een research levert echter indirect vruchten op; zoo ergens dan geldt hier: nul effort est perdu.

Hierna kreeg Dr. D. Cannegietter, chef van het Centraal Laboratorium der N.V. Pieter Schoen & Zn. te Zaandam, het woord voor zijn voordracht over: *Toepassingen van kunstharsen, welke leiden tot besparing van drogende oliën en vluchtige oplosmiddelen.*

Spr. begon met een vergelijken der Nederlandsche en der Deutsche crisisvoorschriften. Met kunstharsen en andere moderne bindmiddelen kan men betere verven bereiden dan met oliën. Olie-arme en -vrije lakken kunnen dus beter zijn dan de klassieke, al zijn ze veelal duurder. Ze zijn echter ook langer van levensduur, zoodat het „duurder” slechts schijn is. Als filmvormende synthetische producten komen in aanmerking: A phtalaatharsen; B phenolharsen; C ureumharsen; D cellulosederivaten; E polymerisatieharsen; F chloorrubber. De laatste is niet meer beschikbaar.

A. Deze bestaan uit phtaalzuuranhydride-glycerine olie of oliezuur. De viscositeit hangt samen met de verhouding phtaalzuur: vetzuur, en stijgt met meer pht.zr. Het pht.zr. gedeelte van dit bindmiddel droogt fysisch (verdampen oplosmiddel), het oliezuurdeel chemisch. Men kan lijnoliezuur (goed drogend, bij moffelen vergelend), soja-oliezuur (minder drogend, minder vergelend), ricinusoliezuur (niet drogend), „Synourin” vetzuur (luchtdrogend, bij moffelen niet vergelend) toepassen. Vrijwel alleen lijnolie is nog (beperkt) ter beschikking. Men kan met phtalaatharsen 50—80 % olie besparen.

B. Hiervan bestaan 3 soorten: de gemodificeerde phenolharsen (type Albertolen etc.), welke colophonium bevatten; de zgn. 100 %-ige phenolharsen (uit gesubstitueerde phenolen); in alcohol oplosbare harsen. De eerste werden verwerkt meest met houtolie, die niet meer aan de markt komt. De tweede kunnen dienen om lijnolielakken veel watervaster te maken en zodoende indirect de ontbrekende houtolie te vervangen. De alcohol-oplosbare phenolharsen vervangen schellak voor verschillende lakdoeleinden; voor de meubelindustrie houden de nieuwere soorten beloften in.

C. Ureumharsen zijn speciaal gunstig voor moffellakken. Ook in combinatie met acrylharsen geven zij olievrije bindmiddelen.

D. Nitrocellulose is de oudste vertegenwoordiger. Vooral de combinatielakken met phtalaatharsen zijn tegenwoordig van groot belang: zoowel voor meubels, automobielen als binnenwerk. Voor oplosmiddelbesparing en het verkrijgen van dikkere lagen wordt warm-spuiten toegepast. Andere cellulosederivaten (aethyl-, benzylcellulose, cellulose acetobutyraat en methylcellulose, welke laatste in water oplost) zijn nog van geringe praktische beteekenis, behalve voor speciale doeleinden.

E. Polystyreen, polyvinylchloride, -acetaat etc. en polyacrylzure harsen hebben een toenemend belang; sommige kunnen chloorrubber vervangen.

In Duitschland gebruikt men nog het E.L. Firnis (4,4 phtaalzuurglyceride, 36,4 vette olie, meest traanproducten, 13,1 hars-ester, 1,1 siccatief, 45 lakbenzine) voor binnenwerk en Eistan Firnis (49 standolie, meest uit vischtraan, 1 siccatief, 50 lakbenzine) voor buiten. Het gebruik van vele kunstharsen vergt meer oplosmiddel; ook hierop moet bespaard worden. Dit kan met emulsies. W.O. emulsies geven geen besparing, maar wel zeer hooze glans.

O.W. emulsies behoeven een schutcolloid en een emulgator. Als schutcolloid is caseïne zeer gebruikelijk, terwijl vluchtige alkalieën voor dit doel goede emulgatoren vormen. Emulsie-ervelen geven na drogen verflagen zonder glans, ten hoogste met eiglans.

Verschillende lakken (olie-, nitro-, methacrylaat-, vinyl-, hars-

en andere lakken) worden als emulsieverf gefabriceerd. In plaats van caseïne kan met vrucht methylcellulose gebezigd worden, dat, in tegenstelling tot caseïne, niet aan bederf onderhevig is. Ook methylcellulose op zichzelf kan als wateroplosbaar verbindingmiddel gebezigd worden, evenals een nieuw in water oplosbaar polyvinylproduct.

Op deze lezing volgde een uitgebreide discussie, waarin o.a. werd medegedeeld door spr., dat phthalaatharsen nog in het land gemaakt kunnen worden; phenolharsen zijn moeilijker te krijgen. Ureumharsen en nitrocellulose zijn verkrijgbaar, doch weekmakers bieden moeilijkheden en moeten vaak weer door andere vervangen worden. Van de polymerisatieharsen zijn enkele vlot te verkrijgen. Op een vraag, hoeveel water in de emulsieverven na drogen achterblijft, luidde het antwoord, dat deze geheel droog worden. Een onderzoek om drukinkt-standolie door phthalaathars te vervangen, bleek gaande te zijn. Op een vraag naar het gebruik van hogere alcoholen in plaats van glycerine, zegt spr., dat bijv. pentaerithriet beter drogende en glycol minder drogende phthalaatharsen geeft. Het toepassen van hogere alcoholen is nog in ontwikkeling.

Na de lunch kreeg drs. J. J. Raaff van het Rijksdistributiebureau voor chemische producten het woord en sprak over: *Pigmenten in distributietijd*.

Voor wat betreft de verbindingmiddelen was het onderzoek naar nieuwe producten reeds lang gaande; bij de pigmenten is het zoeken naar vervanging echter pas met den oorlogstoestand begonnen. Doorgaans moet men hier iets nemen, dat minder goed is; men gaat dan in de eerste plaats het pigment vermengen met een groote hoeveelheid vervangingsmiddel.

Wat loodmenie betreft: men heeft hier te lande een installatie voor productie gehad, maar werkelijke productie vond en vindt niet plaats. Het verbruik van loodmenie ligt voor 25 % in de keramische en glasindustrie, voor 75 % in verven. Alle import had uit Duitsland plaats, dat thans nog slechts loodmenie in 60:40 menging met ijzermenie en/of zwaarspaath levert. Loodmenie is een belangrijk product voor corrosiebestrijding; het loodoxyde erin geeft met oliezuur uit de olie een vast, waterbestendig bestanddeel in de verf, terwijl het aanwezige hogere loodoxyde een passiverende werking op het beschilderde ijzer uitoefent.

Het rijksbureau heeft nu 50 % als maximumgrens voor loodmeniegehalte in pigmenten gesteld. Voorgeschreven zijn 3 mengsels: voor vaste ijzerconstructies een pigment 50 % loodmenie, 50 % ijzermenie, dat met rauwe lijnolie, gekookte idem, standolie, phthalaathars of chloorrubberoplossing aangemaakt moet worden. Verder is toegelaten een mengsel 50 loodmenie, 16,7 ijzermenie, 33,3 zwaarspaath, dat echter nog niet geïmporteerd werd. Voor wat minder corrosieve omstandigheden is voorgeschreven een mengsel zinkwit 10, ijzermenie 90, dat als pigment ook zeer behoorlijk corrosiewerend fungeert. Het ZnO hierin dient weer om bestendige zeepen te vormen; de verf wordt hierdoor ook dikker en beter strijkbaar. Neemt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de plaats van loodmenie ten deele in, dan neme men het laatste met behoorlijk PbO-gehalte, om nog voldoende reactiemogelijkheid met de olie te behouden. Lastig is hierbij, dat hoog PbO-gehalte weer slechte houdbaarheid in de verfbussen veroorzaakt, terwijl het Rijksbureau juist de levering van het droge pigment aan den schilder heeft moeten verbieden.

Misschien zal nog voor het  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ -mengsel rauwe lijnolie als bindmiddel voorgeschreven moeten worden, voor de loodmeniemengsels phthalaathars.

Loodwit is een nog ouder product dan menie. Het geeft volgens spreker groote elasticiteit aan de verffilms en maakt, dat hout jarenlang beschermd blijft door loodwitgrondverf. Hoewel de schilder vaak wat loodwit aan zijn standwit (zinkwit dekverf) toevoegt, is loodwit thans voor dekverven verboden; ook mag geen pasta meer aan de schilders geleverd worden. De loodwitsituatie is zeer slecht, de 5 Nederlandsche fabrieken werken op halve kracht. Vroeger was er ook veel import. Kleine hoeveelheden komen nog uit België binnen. Voor grondverven is voorgeschreven 52:48 mengsels met zinkwit.

Van de chromaten (lood en zink) is de positie tijdelijk wat beter. Er komen moeilijkheden met de bichromaat-voorziening. De chromaatpigmenten worden hier gefabriceerd en ook geïmporteerd. Ze geven goede duurzaamheid aan verven, maar hun kleur is hun voornaamste eigenschap. Zuinigheid in het gebruik is nog mogelijk, door de pigmenten verder te versnijden (mengen met bijv.  $\text{BaSO}_4$ ). Voor binnenwerk zou Hansa geel (duurder organisch pigment) kunnen dienen.

Loodtitanaat werd als dekverf verboden, d.w.z. er worden geen loodzouten voor de fabricage beschikbaar gesteld, ondanks het feit, dat het pigment een duurzame kleur heeft (geel) en U.V. licht niet doorlaat. Als dit pigment voor grondverf groote

voordeelen zou blijken te vertoonen, zou men hier anders over kunnen gaan denken.

$\text{TiO}_2$  is voldoende te verkrijgen.

Aluminium brons wordt misschien voor verftechnische doeleinden verboden, wat heel jammer is wegens de uitstekende be- en afdekkende eigenschappen hiervan (de blaadjes vormen tezamen practisch ondoordringbare lagen).

Carbon black wordt niet meer geïmporteerd uit Amerika. Misschien kan een verkolingsproduct uit stearinepek als vervangingsmiddel dienst doen.

Bremergroen en andere koperpigmenten zullen ook schaars worden. Uit Duitsland zijn zij alleen nog tegen levering van koper te betrekken. Het minimumgehalte aan koper van 25 %, dat door het Rijksbureau is vastgesteld, zal dan ook niet veel kunnen uitwerken.

Pigmenten op basis van krijt met organische kleurstoffen hebben een zeer hooge olieopneming en schijnen daarom minder geschikt in dezen tijd.

Hierna deelde spreker nog iets over de analyse van de besproken pigmenten mede.

Bij de discussie merkte Dr. Rinse op, dat de voorschriften van het Rijksbureau er niet toe mogen leiden, dat het initiatief der verffabrikanten wordt geknot; immers uit de industrie kunnen altijd voorstellen tot het gebruik van nieuwe producten voortkomen, waartoe het Rijksbureau op grond van haar kennis niet kan komen. Spreker wees er op, dat de voorschriften geen beschikkingen zijn en dus administratief zeer eenvoudig gewijzigd kunnen worden. Het doel der voorschriften is het verspillen van materiaal door gebruik van ondeugdelijke producten te voorkomen. Er werd door Ir. Matthijsen op gewezen, dat Al brons een zeer goede grondverf kan geven. Op diens vraag deelde Dr. Rinse nog mede, dat het Drentsche zwart, een met  $\text{NH}_3$  beladen roet der Norit Mij., met loodwit gemengd, wel goed werkt. De dekkraft is niet groot, de anti-corrosieve werking twijfelachtig. Opgemerkt werd, dat het gehalte van 25 % koper in Bremergroen te hoog is.

Nadat nog verschillende vragen waren gesteld en beantwoord, dankte de voorzitter den inleider hartelijk voor zijn voordracht en gaf het woord aan Ir. D. J. van Wijk (Rijksrubberdienst), die sprak over: *Hulpmiddelen, ter voorziening in het bestaande rubbertekort*.

Spreker ving zijn voordracht aan met erop te wijzen, dat rubber, vanwege haar unieke mechanische, chemische en elektrische eigenschappen niet te vervangen is, omdat iedere vervanging noodzakelijk leidt tot een andere combinatie van eigenschappen. In het tekort aan rubber moet derhalve door hulpmiddelen worden voorzien en bij de huidige bespreking hiervan dient men zich te beperken tot het bereikbare. In verband hiermede werden de synthetische rubbersoorten niet besproken. Als hulpmiddelen worden genoemd:

1. De noodzakelijkheid het gebruik van rubber te beperken tot die toepassingen, waarvoor de specifieke rubbereigenschappen essentieel zijn, zooals buiten- en binnenbanden, slangen e.d. Voor rubberpakking kan in vele gevallen geïmpregneerd carton gebruikt worden, voor de isolatie van elektrische leidingen thermoplastische kunstharsen.

2. Het toevoegen aan rubbermengsels van materialen met min of meer rubberachtige eigenschappen. Deze werden onderverdeeld in:

A. Op het oogenblik beschikbare materialen.

B. Materialen, waarvan de vervaardiging in de toekomst mogelijk is.

Tot groep A behooren factis en regeneraat. Factis wordt in ons land gemaakt en wordt in twee soorten, nl. bruine en witte factis, geleverd. Deze worden gemaakt door zwavel resp. chloorzwavel te laten inwerken op onverzadigde plantaardige of dierlijke oliën. In verband met de geringe voorraad dezer oliën is toepassing van factis slechts op beperkte schaal mogelijk. Regeneraat is plastisch gemaakte ge vulcaniseerde rubber. Hiervoor kunnen allerlei soorten oude rubber gebruikt worden. Verschiedene methoden voor bereiding van regeneraat werden besproken. Aan de hand van grafieken werd de invloed van regeneraat op de mechanische eigenschappen en op de duurzaamheid van rubbermengsels getoond.

Het gebruik van regeneraat is als een belangrijk hulpmiddel te beschouwen, mits maatregelen genomen worden alle oude ge vulcaniseerde rubber te verzamelen.

Als behorende tot groep B werden besproken:

1. Thiokol, een synthetisch product met eenigszins rubberachtige eigenschappen. Het wordt vervaardigd uit aethyleendichloride en natriumpolysulfide. Spreker gaf een overzicht van de eigenschappen van thiokolmengsels op grond van proeven,

welke eenige jaren geleden bij den Rijksrubberdienst zijn ver-  
richt. Een voordeel van dit materiaal is zijn groote bestendigheid  
tegen oliën en organische oplosmiddelen; nadeelen zijn de onaangename  
geur en de groote blijvende vormverandering na uitrekking of samendrukking.

2. *De gepolymeriseerde vinylchloriden*, welke in Amerika  
onder de namen van Koroseal, Korogel en Flamenol en in  
Duitsland als Igeliet en Mipolam geproduceerd worden. Deze  
materialen zijn thermoplastisch; zij kunnen met behulp van week-  
makers in verschillende hardheidsgraden bereid worden. Toe-  
passingen zijn o.m.: binnenlagen van slangen, pakking, water-  
dicht doek, transportbanden, isolatie van elektrische leidingen e.d.

3. *Eiwitachtige stoffen*, waaruit met behulp van daarvoor  
geschikte weekmakers een elastisch gel bereid kan worden, dat  
aan rubbermengsels kan worden toegevoegd.

Een voorbeeld hiervan is tarwegluten, hetwelk korten tijd ge-  
leden nog beschikbaar was, doch thans niet meer.

Tenslotte werd nog gewezen op de vervanging van de als  
kleefmiddel gebruikte rubbersolities en latexsoorten door syn-  
thetische materialen. Voorbeelden hiervan zijn Mowilith en  
Acronal, beide latex-achtige producten, welke kort geleden in  
beperkte hoeveelheden beschikbaar gesteld zijn. In dit opzicht  
kan wellicht door de kunstharindustrie hier te lande nog veel  
bereikt worden.

Bij de discussie, welke op deze lezing volgde, vroeg Dr.  
Houwink of het niet mogelijk was het gebruik van verf en rubber  
voor niet geheel noodzakelijke doeleinden, bijv. in het eerste  
geval het bijschilderen van interieurs uit aesthetische over-  
wegingen geheel te verbieden. Drs. Raaff wees op de werkloos-  
heid, die van een dergelijk verbod het gevolg kan zijn.

De heer Kloppers vroeg of de eigenschappen van rubber en  
regeneraat kwalitatief, zij het natuurlijk niet kwantitatief, over-  
eenstemmen, wat spr. bevestigde. De veroudering is ook goed.  
Natuurlijk is de beschikbare hoeveelheid beperkt. Op een verdere  
vraag naar het gedrag van polyvinylchloride-weekmaker-  
mengsels bij lagere temperatuur deelde Ir. Mol mede, dat men  
moeilijk tot beneden  $-20^{\circ}$  kan gaan, daar mengsels, welke bij  
nog lager temperaturen nog rekbaar zijn, geen voldoende warmte-  
bestendigheid meer vertoonen.

De warmtebestendigheid van Thiokol was volgens spreker  
bijna even voortreffelijk als die van rubber; er bestaat mogelijk-  
heid, dat Thiokol in ons land gemaakt zal worden; polyvinyl-  
chloride misschien ook. Prof. van Rossem zegt, dat Thiokol  
tezamen met gemalen Noritsoorten i.p.v. gaszwart waarschijnlijk  
in een aantal gevallen rubber eenigszins zullen kunnen ver-  
vangen; niet voor banden. Volledige vervanging van een ont-  
brekende stof door een andere is praktisch nooit mogelijk.

Tenslotte dankte de voorzitter ook dezen spreker voor zijn  
zeer instructieve en bevattelijke samenvatting en sloot te 16 h 40  
deze druk bezochte en geanimeerde vergadering.

J. HOEKSTRA,  
Secretaris.

#### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- E. Bamann, Tübingen, und K. Myrbäck, Stockholm, Die metho-  
den der Fermentforschung unter Mitarbeit von Fachgenossen.  
Georg Thieme, Verlag, Leipzig. 20 × 28 cm. Lieferung 1 bis 5  
(1940). Lieferung 6 (1941). (Total etwa 20 Lieferungen),  
2172 pp., Auslandspreis RM. 163.50.
- R. Bilfinger, Das Hartverchromungsverfahren. D.e elektrolytische  
Abscheidung von Hartchrom, Arbeitstechnik und Anwendungs-  
gebiete. Herm. Beyer Verlag, Leipzig O 5, 1939, 17 × 24 cm,  
148 pp., geb. RM. 9.—.
- E. Blechschmidt, Präzisionsmessungen von Kapazitäten, dielek-  
trischen Verlusten und Dielektrizitätskonstanten, Verfahrens-  
und Messkunde der Naturwissenschaft, Heft 2. Fr. Vieweg &  
Sohn, Braunschweig, 1940, 15 × 21 cm, VII + 116 pp., 62  
Abb., RM. 7.80.
- O. Engwicht, Der Gifthandel und Handel mit giftigen Pflanzen-  
schutzmitteln sowie die Vorbereitung auf die Giftprüfung. 12.  
vollständig neubearbeitete Auflage des früher von Erich Lasch  
herausgegebenen Buches. Verlagsgesellschaft R. Müller, Ebers-  
walde-Berlin-Leipzig C 1, 1940, 15 × 21 cm, VII + 219 pp.,  
RM. 3.60.
- Fehr-Norrenberg, Likörfabrikation auf kaltem Wege. Lehr- und  
Rezeptbuch der Likörfabrikation umfassend Nachbildungen  
berühmter französischer und holländischer Liköre, sowie Kon-  
sumbranntweine, 5. Auflage. Verlagsgesellschaft R. Müller,  
Eberswalde-Berlin-Leipzig C 1, 1939, 15 × 21 cm, 123 pp.,  
RM. 4.20.

- K. Freudenberg, Organische Chemie, 2. Auflage. Verlag Quelle  
& Meyer, Leipzig, 1940, 13 × 19 cm, VIII + 231 pp., RM.  
4.20 (—25 %).
- F. Fuhrmann, Elektrometrische pH-Messung mit kleinen Lösungs-  
mengen. J. Springer, Wien, 1941, 15 × 23 cm, VI + 133 pp.,  
60 Abb., RM. 8.70.
- Geneeskundige onderzoeken en mededeelingen omtrent be-  
roepsziekten. Overdruk uit het centraal verslag der arbeids-  
inspectie over 1939. Algemeene Landsdrukkerij, 's-Graven-  
hage, 1940, 17 × 24 cm, 68 pp., f 0.50.
- Jahrbuch der Papierverarbeitung 1940, 1. Jahrgang. Verlag der  
Deutschen Arbeitsfront, Berlin, 1940, 10 × 16 cm, 194 pp.,  
RM. 1.—.
- A. Koch, Seidenbauforschung. Veröffentlichungen der Reichsfor-  
schungsanstalt für Seidenbau Celle. No. 2. W. Scheele, Über  
die Struktur der Naturseide und ihre dynamometrischen Eigen-  
schaften. Alfred Kernen Verlag, Stuttgart, 1940, 16 × 24 cm,  
56 pp. + Tabellen, RM. 8.50.
- C. I. Kruisheer, P. C. den Herder, W. C. Smit met medewerking  
van A. de Haan, Het bacteriologisch-chemisch kwaliteits-  
onderzoek der Nederlandsche keuringsboter. Voor het Departement  
van Landbouw en Visscherij, Directie van den Land-  
bouw, Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1940, 17 ×  
24 cm, 51 pp., f 0.60.
- E. A. Mitscherlich, Über die Phosphorsäure- und Kali-Aufnahme  
und Auswertung bei verschiedenen Kulturpflanzen. Schriften  
der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, Naturwissenschaft-  
liche Klasse, 17. Jahr, Heft 1. Max Niemeyer Verlag, Halle  
(S), 1940 18 × 26 cm, 42 pp., RM. 4.—.
- E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Orga-  
nische Chemie in Einzeldarstellungen, 1. J. Springer, Berlin,  
1940, 16 × 24 cm, X + 391 pp., 40 Abb., RM. 27.—, geb.  
RM. 28.80.
- Naleving der veiligheidswet en ongevallen. Overdruk uit het  
centraal verslag der arbeidsinspectie over 1939. Algemeene  
Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1940, 17 × 24 cm, 39 pp.,  
f 0.50.
- A. Neuberg, Das Weltbild der Biologie. In seinen Grundzügen  
und Hauptergebnissen betrachtet. Das Naturwissenschaftliche  
Weltbild der Gegenwart, Teil II. Vandenhoeck & Ruprecht,  
1941, 16 × 24 cm, 167 pp., RM. 4.80, Ausland RM. 3.60.
- A. Neuberg, Das neue Weltbild der Physik. In seinen Grund-  
zügen und Haupteergebnissen dargestellt, 2. Auflage, Das Wis-  
senschaftliche Weltbild der Gegenwart Teil I. Vandenhoeck &  
Ruprecht, Göttingen, 1940, 16 × 24 cm, 154 pp., RM. 4.80,  
Ausland RM. 3.60.
- Ongevallen in den landbouw. Overdruk uit het centraal verslag  
der arbeidsinspectie over 1939. Algemeene Landsdrukkerij  
1940, 17 × 24 cm, 6 pp., f 0.10.
- D. Reichinstein, Das Problem des Alterns und die Chemie der  
Lebensvorgänge. Übersicht und neue Forschungsergebnisse für  
Ärzte, Biologen, Chemiker und gebildete Laien nebst Anhang  
über Chemische Affinität, 2. Auflage. Publishing House,  
H. Akerets Erben, Dielsdorf-Zürich, 1940, 16 × 25 cm,  
420 pp.
- D. Reichinstein, Die Religion des Gebildeten (Religion von  
Giordano, Bruno, Spinoza, Kant, Goethe, Tolstoi, Einstein,  
Gandhi, Vivekananda etc. etc.) Allgemeinverständlich mit einem  
Anhang für Fachleute der Naturwissenschaft; Gott, das Ge-  
heimnisvolle und die Wissenschaft. Verlag M. E. Luther  
Addor, Zürich, 1941, 16 × 23 cm, 142 pp.
- M. Sartori, Die Chemie der Kampfstoffe. (Uit het Italiaansch).  
Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1940, 16 × 24 cm, VIII  
+ 377 pp., 20 Abb., RM. 22.—, geb. RM. 23.60.
- Wallerstein laboratories communications on the science and  
practise of brewing. No. 4 tot en met 10, December 1938,  
April, August, December 1939, April, August, December 1940.  
Wallersteins Laboratories, New York, 20 × 28 cm, 72 pp.,  
61 pp., 80 pp., 86 pp., 237 pp.
- Zeiss Nachrichten. Sonderheft 5, Dezember 1940. Kommissions-  
verlag G. Fischer, Jena, 1940, 15 × 21 cm, 12 pp., RM. 0.75.

#### Bond voor Materialenkennis.

*Cursus over rubbertechnologie en rubberbewerking, te houden  
door de Rubber-Stichting te Delft, 5/10 Mei 1941.*

Door de welwillende medewerking van de Rubber-Stichting  
kan de Bond voor Materialenkennis zijn leden in de gelegenheid  
stellen deel te nemen aan bovengenoemde cursus, waar de  
grondbeginselen der technologie, verwerking, keuring, chemie en  
physica van rubber behandeld zullen worden.

Als cursusleider zal optreden Ir. J. A. Plaizier. Verder zullen  
eenige andere medewerkers van de Rubber-Stichting, alsmede

Ir. D. J. van Wijk van den Rijksrubberdienst enkele speciale onderwerpen behandelen.

De cursus vindt kosteloos plaats voor leden van den Bond voor Materialenkennis; voor niet-leden wordt een bedrag, gelijk aan het persoonlijke lidmaatschap voor een jaar van den Bond geheven (f 10.—).

Maximum aantal deelnemers 20. De deelnemers worden geplaatst naar volgorde van binnenkomst van hun aanmelding.

De cursus vindt plaats in het gebouw van de Rubber-Stichting; een deel der demonstraties in de lokaliteiten van den Rijksrubberdienst.

Aanmelding vóór 25 Maart a.s. aan het adres van de Rubber-Stichting, Julianalaan 89, Delft.

### CORRESPONDENTIE.

Men vraagt de titels van boeken of (en) verhandelingen, waarin uitvoerige analyses van minerale wateren zijn vermeld (ook noemende de elementen, die slechts in uiterst geringe hoeveelheid voorkomen: „minor elements”).

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

No. 569. Chemisch doctorandus, 29 jaar, bekend met voedingsleer en bacteriologie, één jaar als tijdelijk leeraar scheikunde in 't M. O. aangesteld geweest, zoekt betrekking.

No. 588. Scheik. ing., dipl. Delft 1923, met langjarige ervaring in Indië en het buitenland, tevens commercieel en administratief onderlegd, zoekt werkkring.

No. 602. Scheik. Ir. diploma Delft 1939, assistent aan de T. H., met aanleg voor organisatorische werkzaamheden, zoekt verandering van betrekking.

No. 671. Jong scheikundig ingenieur te Delft zoekt bijverdienste voor de avonduren.

### VRAAG EN AANBOD.

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereniging.

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

#### Ter overneming gevraagd:

Precisie-barometer (noniusaflezing).  
1 teekenprisma met spiegel (Zeiss).  
Hückel, Theor. Grundlagen der org. Chemie deel II (1935).  
De Haas, Thermodynamica (1932).  
Jaarg. 1930 v. h. Pharm. Weekblad.  
Lewis & Randall, Thermodynamics.  
2 x Kolthoff and Sandell, Textbook of inorg. quant. analysis.  
Treadwell I, Qualitatieve analyse.

#### Ter overneming aangeboden:

A. C. Huysse, Atlas zum Gebrauche bei der mikrochem. Analyse, 1910, 64 pp., 27 pl.  
R. Blum, Moderne Wasserstoffanlagen, 1911, 34 pp.  
A. Einstein, Aether u. Relativitätstheorie, 1920, 15 pp.  
E. Fischer, Synthesen i. d. Purin- u. Zuckergruppe, 1903, 29 pp.  
E. Fischer, Die Chemie d. Kohlenhydrate u. ihre Bedeut. f. d. Physiol., 1894, 36 pp.  
Heinr. Hertz, Ueber die Bezieh. zw. Licht u. Elektrizität, 1890, 27 pp.  
E. Hertzsprung, Over de kleur der sterren, 1921, 13 pp.  
W. S. Laudis, Joseph. W. Richards memorial lecture, 1934, 11 pp.  
P. Lenard, Ueber Kathodenstrahlen, 1906, 44 pp.  
Jacques Loeb, Ueber d. Wesen d. formativen Reizung, 1909, 34 pp.  
H. A. Lorentz, De wegen d. theor. natuurkunde, 1905, 23 pp.

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

### Economische Berichten. <sup>1)</sup>

#### Nederland.

**Minerale was.** Bij in de Ned. Staatscourant van 6 dezer, no. 46, opgenomen wijziging wordt in artikel 1 van de Minerale Wasbeschikking 1940 no. 1 (Nederlandsche Staatscourant van 23/24 Augustus 1940 no. 164) de begripsbepaling van „minerale was” gelezen als volgt:

„minerale was”: onverzeepbare wassen (waaronder begrepen: natuurlijke en synthetische paraffine, petrolatum met een smeltpunt van 66° en hooger, superlawas, ceresine, ozokeriet en mengsels dezer producten onderling) en montaanwas.

**Smeerolie.** In de Staatscourant van 6 dezer, no. 46, zijn eenige wijzingen opgenomen van de Smeeroliebeschikking 1940, no. 1, waardoor o.m. de verplichting tot afgifte van een schriftelijk bewijs wordt uitgebreid tot alle gevallen van geoorloofde(n) verkoop of aflevering van smeerolie. Voorts verdient vermelding, dat de verplichting tot opgave van verbruik, voorraad en/of aflevering wordt ingesteld, zoodra de directeur van het Rijksbureau voor Aardolieproducten deze opgave van verbruikers en leveranciers verlangt, terwijl deze verplichting uitdrukkelijk wordt verklaard tot een krachtens de Distributiewet 1939 vastgestelde verplichting, waarvoor deshalve de sancties van artikel 18 dezer wet van toepassing zijn.

**Cacaoboonen.** Ingevolge Besluit van den Secretaris-Generaal van het Departement van Landbouw en Visscherij is hij, die cacaoboonen verhandelt of in voorraad heeft, verplicht deze bij de Nederlandsche Meelcentrale, Riouwstraat 178 te 's-Gravenhage, in te leveren tot een hoeveelheid op het tijdstip en op de wijze, als de directeur van voornoemde Centrale telkens voor ieder op wien deze verplichting rust, zal bepalen.

Voor de cacaoboonen welke aldus zijn ingeleverd, wordt een vergoeding toegekend, welke zal worden vastgesteld door den Directeur-Generaal van de Voedselvoorziening. (Ned. Staatscourant no. 45).

**Nederlandsch-Fransch betalingsverkeer.** Het Nederlandsche Clearinginstituut maakt het volgende bekend betreffende het betalingsverkeer met Frankrijk. De afwikkeling van het betalingsverkeer met Frankrijk, zoowel wat betreft het bezette als het onbezette gebied, inclusief de Fransche Koloniën, Protectoraten en Mandaatsgebieden, geschiedt voortaan binnen het kader der Nederlandsch-Duitsche en Duitsch-Fransche clearing.

**Maximumprijzen non-ferro metalen.** In de Stcrt. van 28 Febr. 1941, no. 42, is opgenomen de Prijzenbeschikking Non-ferro metalen no. 1, waarbij voor de voornaamste soorten aluminium, lood, koper, koperlegeringen, nikkel, zink en tin de prijzen zijn vastgesteld, waartegen deze metaalsoorten door groothandelaren aan verbruikers ten hoogste mogen worden verhandeld.

**Keramische industrie.** In de Stcrt. van 26 Februari j.l. no. 40 is door den Directeur van de Sectie Keramische Industrie van het Rijksbureau voor Verwerkende Industrieën bekend gemaakt, dat de van kracht zijnde algemeene dispensatie (Stcrt. van 26 Nov. 1940) van het verbod tot verkoop enz., bedoeld in art. 5, lid 1, van de Beschikking Verwerkende Industrieën 1940, no. 2, voorzover de onder genoemde sectie ressorteerende goederen betreft, per 28 Februari 1941 is ingetrokken.

**Koffiesurrogaten.** Thans kan worden medegedeeld, dat de termijn, gedurende welke artikel 5 van het Koffie- en Thee-besluit ten aanzien van koffiesurrogaten buiten werking is gesteld, ingevolge Stcrt. 44 is verlengd tot 15 Maart a.s. (oorspronkelijk 1 Maart).

#### België.

**Sera, entstoffen en pharmaceutische producten.** Bij een op 1 Maart j.l. in werking getreden besluit van 26 Februari j.l. is de invoer van sera en entstoffen, alsmede bereide geneesmiddelen, gedoseerde bereidingen en pharmaceutische merkproducten onderworpen aan de overlegging van een machtiging, uit te reiken door den Centralen Dienst voor contingenten en vergunningen te Brussel.

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

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending).

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

<sup>1)</sup> Al deze berichten zijn ontleend aan gegevens verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Dep. v. Handel, Nijverheid en Scheepvaart.