

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. — Oproep voor het Analyst-examen, Diploma C, te houden in Juni—Juli 1941. — Examen voor klinisch analyt. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging en Nederlandsch Radio Genootschap. — Amerikaansche Chemische Tijdschriften. — Universiteitsdag. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Dr. A. C. Schuffelen en Ir. L. J. N. van der Hulst, De alcaliteit van waschmiddelen, III. Over de betrekking tussen de concentratie en de p_H der waschvloeistof. — Hoofdcmissie, voor de Normalisatie in Nederland. Ontwerpnormaalbladen voor minerale-oliën. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía. — Correspondentie, enz. — Verbetering. — Vraag en Aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,
postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 1 Maart 1941 onder 106 t/m 108 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone leden.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1940.

- Blz. 27: Berg (Dr. J. ter), Eindhoven, Paradijslaan 38.
 „ 28: Beukers (Dr. Ir. M. C. F.), Delft, Maarten Tromp-
 straat 12.
 „ 46: Grevenstuk (drs. A. B.), Groningen, J. C. Kapteijn-
 laan 44a, ass. org. chemie a. d. R.U.
 „ 50: Heteren (Dr. W. J. van), Utrecht, Wilhelminapark 32.
 „ 56: Kanner (Dr. Ir. M.), Scheveningen, Berkenboschblok-
 straat 11, dir. chem. lab. en adviesbureau.
 „ 58: Klompé (Mej. Dr. M. A. M.), Arnhem, Sweerts de
 Landasstraat 91, leerars gymnasium „Mater Dei” te
 Nijmegen.
 „ 65: Louwe Kooijmans (Dr. L. H.), Bilthoven, Kruislaan 5,
 hoofd der chem. bact. afd. v. h. Rijksbur. v. drinkw.-
 voorziening.
 „ 68: Middelberg (Ir. A. W. F.), Velp (Gld.), Vondellaan 8,
 scheik. b. d. N.V. A.K.U.
 „ 73: Overbeek (drs. J. Th. G.), Eindhoven, Petrus Donders-
 straat 31, scheik. b. d. N.V. Philips' Gloeilampenfabr.
 „ 76: Ramondt (Ir. A. Slingervoet), Haarlem, Tuinwijk-
 laan 14.
 „ 78: Roelfzema (drs. H.), Delft, van Heemstrastraat 18.
 „ 93: Voogd (Ir. J. G. de), den Haag, van Weede van
 Dijkveldstraat 66.
 „ 96: Weijden (Dr. P. W. M. van der), Dordrecht, Singel
 51 B, scheik. b. d. Vereen. Oliefabrieken.
 „ „: Weijl (J.), chem. cand., Rotterdam, Graaf Floris-
 straat 23b.
 „ 97: Willems (drs. P. J. H.), Schiedam, Noordvestlaan 44.
 „ 98: Wolff (Mej. Dr. H. H. de), Rotterdam-O., Prinses
 Julianalaan 83.

* * *

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak, zowel over Verenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9.30—12 en van 2—4.30, des Zaterdags van 9.30—12 uur.

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

Agenda van Vergaderingen.

- 7 Mei. Haarlemsche Chemische Kring (Overveen): Dr. R. N. J. Saal, Rheologische eigenschappen van asphalt-bitumina. Zie Chem. Weekblad, pg. 239.
 9 „ Chem. Kring, Eindhoven, den Bosch e.o. (Eindho-
 ven): Dr. N. W. H. Addink, Selenium. Zie Chem.
 Weekblad, pag. 225.
 9 „ Twentsche Chemische Kring (Hengelo): Dr. H. Ger-
 ding, De bouw der atomen en de vorming van
 moleculen. Zie Chem. Weekblad, pg. 225 en 239.
 10 „ Nederl. Natuurkundige Ver. en Nederl. Radio Ge-
 nootschap (Utrecht): Symposium over Piezo-electri-
 citeit. Zie Chem. Weekblad, pg. 230.

Oproep voor het Analyst-examen, Diploma C, te houden in Juni-Juli 1941.

Aanmeldingen voor het aanvullend examen in physiologische chemie, bacteriologie en desinfectieel en voor het tweede gedeelte van het examen van klinisch analyt kunnen tot uiterlijk Zaterdag 24 Mei a.s. geschieden bij den Secretaris der Centrale Commissie voor het Analyst-examen, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage.

Aangiften voor het aanvullend examen moeten vergezeld gaan van:

1. het getuigschrift analyst-examen, 1e gedeelte voor de diploma's A en B;
2. opgave van de personen, die de(n) candidaat voor het examen hebben opgeleid;
3. een verklaring omtrent den duur der practische opleiding, ondertekend door de(n)gene(n), onder wier (wiens) onmiddellijke leiding de candidaat heeft gewerkt;
4. storting van f 10.— op postrekening No. 173900 van de Centrale Commissie voor het Analyst-examen van de Nederl. Chem. Vereeniging te 's-Gravenhage.

Dit examen vindt plaats te Utrecht in het Pharmaceutisch Laboratorium, Catharijnesingel 60.

Aangiften voor het *klinisch-analyst-examen*, 2e gedeelte, moeten vergezeld gaan van:

1. het getuigschrift analyst-examen, 1e gedeelte voor de diploma's A en B;
2. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd aanvullend examen;
3. een verklaring omtrent den opleidingsduur (tenminste één jaar) en omtrent den aard der verrichte werkzaamheden, ondertekend door de(n)gene(n) onder wier (wiens) onmiddellijke leiding de candidaat heeft gewerkt;

4. storting van f 20.— op bovengenoemde postrekening.
Dit examen vindt plaats te Utrecht en te Leiden.

Betaling van het examengeld anders dan door storting op genoemde postrekening is niet toegestaan.

's-Gravenhage,
W. Witsenplein 6.
Telef. 774520.

Secr. Centr. Comm. v/h
Analyst-examen.

Examen voor klinisch analyst.

Herexamen.

Te Utrecht is alsnog geslaagd voor het aanvullend klinisch analyst-examen (herexamen) mejuffrouw E. Tichelaar.

Nederl. Natuurkundige Vereniging en Nederl. Radio Genootschap.

Symposium over Piëzo-electriciteit

te houden op Zaterdag 10 Mei 1941 in het Fysisch Laboratorium, Bijlhouwerstraat 6 te Utrecht.

Symposiumcommissie: Ir. B. D. H. Tellegen, Voorzitter (Tongelreschestraat 193, Eindhoven), Prof. Dr. C. J. Gorter, Dr. J. M. W. Milatz, Ir. J. L. van Soest.

Programma:

- 9.30 uur: Inleiding door den Voorzitter der Symposiumcommissie.
9.45 uur: Dr. P. Terpstra (Groningen), *Piëzo-electriciteit in verband met kristalstructuur*.
10.45 uur: Ir. J. J. Vormer ('s-Gravenhage), *Vervaardiging van kwarts-kristallen voor technische toepassingen*.
11.35 uur: Prof. Dr. C. Zwicker (Delft), *Trillende kwarts-kristallen en hun toepassing in de ultra-acoustiek (met demonstraties)*.
Gemeenschappelijk noenmaal in Maison Schmitz, Nieuwe Gracht 49.
14.00 uur: Ir. J. K. Schouten (Hilversum), *De toepassing van kwarts-kristallen ten behoeve van de frequentie-stabiliteit in zenders en ontvangers*.
14.50 uur: Dr. J. de Boer (Eindhoven), *De toepassing van piëzo-electrische kristallen bij geluidswaargave (met demonstraties)*.

Na de voordrachten bestaat er gelegenheid tot discussieeren, waarvoor telkens ongeveer tien minuten beschikbaar is.

Voor deelneming aan het Symposium en aan den koffiemiddag wordt men verzocht zich op te geven vóór 7 Mei a.s. aan de Admin. van het Fysisch Lab., Bijlhouwerstraat 6, Utrecht. De kosten van het noenmaal bedragen f 1.— met $\frac{1}{4}$ broodbon, 1 vleeschbon en zoo mogelijk bonnen voor 15 gram boter.

Leden der Ned. Chem. Vereniging hebben toegang tot de vergaderingen en symposia der Nederlandsche Natuurkundige Vereniging.

Amerikaansche Chemische Tijdschriften.

Vele onderzoekers op chemisch en aanverwant gebied onder vinden onder de huidige omstandigheden het bezwaar, dat zij niet in staat zijn als voorheen kennis te nemen van de verhandelingen, verschijnende in Amerikaansche wetenschappelijke tijdschriften op hun gebied en zelfs niet weten of er verhandelingen over een bepaald onderwerp momenteel in de Amerikaansche literatuur verschijnen. Om hieraan zoo mogelijk eenigermate tegemoet te komen, doen wij hierbij een beroep op degenen, die nog Amerikaansche tijdschriften ontvangen, om ons op de hoogte te stellen van den naam van het tijdschrift en de in 1941 ontvangen nummers en tevens ons, telkens wanneer een volgend nummer hen bereikt, dit mede te deelen. Het is onze bedoeling van iedere ontvangst in het Weekblad onder een afzonderlijk hoofd melding te maken zonder vermelding van den naam van den ontvanger. Hiermede wordt in de eerste plaats bereikt, dat ontvangers van een zelfde tijdschrift weten, dat een bepaald nummer is aangekomen, en deze dus gewaarschuwd zijn voor het geval zij zelve dit niet ontvangen. Voorts zouden wij de mogelijkheid willen openen — indien de ontvangers der tijdschriften hiertoe mede zouden willen werken, waaraan wij niet twijfelen — door ons de inhoudsopgave van een ontvangen nummer aan belanghebbenden te doen verstrekken, terwijl bovendien de mogelijkheid geschapen zou kunnen worden in bepaalde

gevallen, indien een ontvanger van een tijdschrift dit ons na lezing voor eenige dagen zou willen afstaan, van een of ander belangrijk artikel voor hen, die dit wenschen, een fotocopie te doen vervaardigen.

Wij zijn van meening, dat op deze wijze in belangrijke mate aan de heden ondervonden moeilijkheden tegemoet gekomen zou kunnen worden en vertrouwen, dat zij, die nog Amerikaansche tijdschriften ontvangen, hunne volle medewerking zullen willen verleenen. Het geldt hier een algemeen wetenschappelijk belang!

Opgaven worden gaarne verwacht bij het Redactie-bureau van het Chemisch Weekblad, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage.

Universiteitsdag.

Den 23sten Juni 1941 wordt door de Rijksuniversiteit te Utrecht voor alle afgestudeerden en studeerenden een universiteitsdag georganiseerd ter herdenking van het 305-jarig bestaan van de Universiteit. Nadere aankondigingen in de dagbladen en elders zullen volgen. Eventuele inlichtingen: Drift 3, Utrecht.

De Commissie Universiteitsdag.

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

Voor een uitkeering uit het Fonds Doctor C. van Tussenbroek voor 1941, zie Chem. Weekblad, pg. 196.

* * *

De N.V. Franken-Donders, Tilburg, vraagt een chemicus. Zie verder de advertentie in No. 15.

* * *

Het Bestuur van het Botercontrôlestation Assen roept sollicitanten op voor de functie van directeur. Zie verder de advertentie in No. 15.

* * *

De N.V. Nederlandsche Linoleumfabriek te Krommenie vraagt voor haar laboratorium een academisch gevormden chemicus of physicus. Zie verder de advertentie in No. 16.

* * *

Een chemische fabriek zoekt een chemicus (Ir., Chem. of Apoth.) voor fabriekscontrôle en researchwerk. Zie verder de advertentie in No. 16.

Gevraagde betrekkingen. 1)

No. 319. Chem. drs. organicus-bacterioloog, met lab.- en bedrijfservaring op het gebied van ontsmettingsmiddelen, insecticiden, teerproducten, zuivel, zoekt werkring.

No. 557. Scheikundig ingenieur, 27 jaar, twee jaar gewerkt in chemische groot-industrie, uitstekende referenties, zoekt werkring.

No. 582. Dr. in de scheikunde, organicus, electrochemisch, met ervaring op het gebied van metaalonderzoek, zetmeel, rubber, plastische materialen en moderne methoden in de analyse, zoekt werkring in de industrie.

No. 615. Chem. dra., 28 jaar, kunnende typen, door de tijdsomstandigheden zonder betrekking, zoekt administratieve werkring, reeds 1 jaar practijk in chemische fabriek, aanleg voor organisatorische werkzaamheden.

No. 677. Chem. docts., 27 jaar, kolloid- en physico-chemicus, bekend met Röntgenanalyse, ook org. en analytisch geschoold, goede talenkennis (ook Fransch en Italiaansch) zoekt betrekking, ook naar buitenland, bij voorkeur in de industrie der natuurlijke en synthetische hoogpolymeren. Goede ref.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

1) Plaatsing gratis voor leden.

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

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

DE ALCALITEIT VAN WASCHMIDDELEN, III. OVER DE BETREKKING TUSSCHEN DE CONCENTRATIE EN DE p_H DER WASCH- VLOEISTOF.

door

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

1. We hebben nagegaan, welke betrekking er tusschen de concentratie en de p_H bestaat bij oplossingen van waschcalciën. De kennis hiervan heeft voor den waschchemicus zoowel een theoretische als een practische zijde.

Zoolang het niet volkomen vaststaat, dat de p_H van de waschvloeistof de beheerschende rol bij het waschproces speelt, is het noodig dit nader te bestudeeren. Een van de middelen van onderzoek is het wasschen bij verschillende concentraties en constante p_H . Immers in het geval, dat de p_H beslissend is moet de helderheid, evenals de slijtage, onafhankelijk zijn van de concentratie. Daarnaast kan men waschproeven uitvoeren bij een reeks van p_H -waarden der waschvloeistoffen, waarbij dan verschillende waschcalciën genomen dienen te worden. In al deze gevallen is het van groot nut om uit de concentratie en de temperatuur de p_H te kunnen berekenen.

Uit de bepalingen, in het vorige artikel¹⁾ vermeld, is gebleken, dat de p_H toeneemt bij verhooging der concentratie. We kunnen verwachten, dat bij eenigszins hooge concentraties van waschcalciën de waterstofionenconcentratie, als gevolg van de steeds kleiner wordende dissociatie van het zout, nagenoeg constant zal worden. De ligging van dit gebied is echter, zoover we konden nagaan, niet beschreven.

Behalve deze theoretische kant heeft het vraagstuk een practische zijde. Voor een doelmatige samenstelling van waschmiddelen is het eveneens noodig, dat men de genoemde betrekking kent. Indien zou blijken, dat een bepaalde p_H -waarde der waschvloeistof de meest gunstige resultaten geeft, zou bij de samenstelling van het waschmiddel hiermede rekening gehouden moeten worden. Uit economische overwegingen, zooals kostprijs, beschikbaarheid, enz. zal men immers zoo zuinig mogelijk met de chemicaliën moeten omgaan.

Beide overwegingen brachten er ons toe, de functie p_H -concentratie nader te bestudeeren en te onderzoeken voor zoover dit voor ons doel noodig is. Daarbij hebben we ons in dit artikel bepaald tot enkelvoudige stoffen.

2. Indien een alcalisch reageerend zout in water wordt opgelost, dan zal bij een 1—1 waardige verbinding de betrekking tusschen p_H en concentratie (c) van het zout gegeven worden door de formule 2):

$$p_H = \frac{1}{2} p_w + \frac{1}{2} p_k + \frac{1}{2} \log c.$$

(p_k = neg. log. van de dissociatieconstante van

het' zuur, p_w = neg. log. van de dissociatieconstante van water).

Genoemde formule is zeer eenvoudig af te leiden uit de wet van Guldberg en Waage; zij geldt slechts, indien het zout volledig in zijn componenten gesplitst is. Wordt deze voorwaarde niet vervuld, dan moet voor den dissociatiegraad (α) of beter de activiteit gecorrigeerd worden, bijv. door aan de formule den term $+\frac{1}{2} \log \alpha$ toe te voegen.

De waschcalciën en speciaal die, welke wij nader onderzocht hebben, zijn echter 1—2 waardige zouten. De bovengenoemde formule is hiervoor niet geldig. De berekening van de p_H van oplossingen van dit soort verbindingen is dermate ingewikkeld, dat we er, mede in verband met het feit, dat slechts één van de vier door ons onderzochte verbindingen (soda, waterglas, alcalisch waterglas en natrium-metasilicaat) een ware oplossing vormt, van hebben afgezien.

Het is ook niet mogelijk — speciaal bij de silicaten — van een gemiddelde p_k uit te gaan, zooals ons berekeningen met de experimenteel gevonden waarden leerden. Doordat de splitsingen van de beide trappen van het zuur p_H -gevoelig zijn, verandert de gemiddelde p_k met de concentratie. Dit laatste is voor soda veel minder het geval dan voor

Tabel I.
Soda (Techn.).

No.	g/l	mg aeq Na/l	$p_H^{16^\circ}$ gevonden	$p_H^{16^\circ}$ berekend (I)	P $\times 10^3$
13	10.00	161.0	11.14	11.28	9
14	5.00	80.5	11.13	11.13	17
101	5.00	80.5	11.11	11.13	16
15	2.50	40.2	11.07	10.99	30
106	2.50	40.2	11.02	10.99	26
16	1.25	20.1	10.96	10.84	46
111	1.25	20.1	10.91	10.84	41
112	0.63	10.1	10.72	10.69	52
113	0.31	5.0	10.60	10.54	79
114	0.16	2.5	10.32	10.44	83
115	0.08	1.3	10.21	10.25	132

Tabel II.
Waterglas (38° Bé).

No.	g/l	mg aeq Na/l	$p_H^{16^\circ}$ gevonden	$p_H^{16^\circ}$ berekend (I)	P $\times 10^3$
123	20.00	51.2	10.89	10.93	15
5	12.50	33.6	10.85	10.79	22
6	6.25	16.8	10.67	10.58	28
21	6.25	16.8	10.59	10.58	23
7	3.13	8.4	10.37	10.36	28
26	3.13	8.4	10.33	10.36	26
8	1.56	4.2	10.16	10.14	35
31	1.56	4.2	10.06	10.14	28
34	0.78	2.1	9.88	9.93	36
36	0.19	0.6	9.47	9.51	51
37	0.10	0.3	9.37	9.29	85

de natriumsilicaten, zoodat hier de berekening met een benadering van ongeveer 0.3 p_H -eenheid met een gemiddelde p_k kan worden uitgevoerd. (p_k gemiddeld = 9.8 afgeleid uit de experimenteele waarden door toepassing van bovengenoemde formule, waarbij soda dan als 1—1 waardig zout beschouwd wordt).

¹⁾ L. J. N. van der Hulst en A. C. Schuffelen, Chem. Weekblad 38, 134 (1941).

²⁾ I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindikatoren. Berlin 1926.

Tabel III.
Alcalisch waterglas (50° Bé).

No.	g/l	mg aeq Na/l	pH ^{16°} gevonden	pH ^{16°} berekend (I)	P x 10 ³
9	12.50	61.4	11.68	11.62	78
10	6.25	30.7	11.36	11.37	74
42	6.25	30.7	11.31	11.37	66
11	3.13	15.4	11.11	11.11	83
47	3.13	15.4	11.14	11.11	89
52	1.56	7.7	10.72	10.85	91
55	0.78	3.8	10.71	10.60	105
56	0.39	1.9	10.26	10.34	115
57	0.20	1.0	10.33	10.09	129
58	0.10	0.5	9.66	9.83	96

Tabel IV.
Natriummetasilicaat.

No.	g/l	mg aeq Na/l	pH ^{16°} gevonden	pH ^{16°} berekend (I)	P x 10 ³
82	14.20	99.4	12.63	12.72	427
17	8.00	56.0	12.40	12.44	447
86	7.10	49.7	12.39	12.38	501
18	4.00	28.0	12.13	12.10	479
92	3.55	24.9	12.05	12.04	447
19	2.00	14.0	11.72	11.76	372
20	1.00	7.0	11.54	11.42	490
98	0.56	3.9	11.24	11.14	447
99	0.28	2.0	10.82	10.80	331
100	0.11	0.8	10.19	10.34	288

Bovenstaande gevoegd bij het gebruik van technische zouten, waarvoor de toepassing immers bedoeld is, en het feit, dat de dissociatieconstanten van kiezelzuur zeer wisselend worden opgegeven³⁾ noopten ons tot het vaststellen van empirische formules.

3. Van een aantal oplossingen met varierende concentraties, die in het gebied van de toepassing

of lager liggen, werd bij kamertemperatuur de p_H bepaald. We maakten bij dit onderzoek gebruik van het in de tweede mededeeling¹⁾ beschreven apparaat, nu echter teneinde twee metingen tegelijk te kunnen uitvoeren. We pasten de waterstofgaselectrode toe met als tegenelectrode een verzadigde KCl-calomel-halfcel. De verkregen resultaten zijn in de tabellen I, II, III en IV weergegeven. Bij de hoge concentraties nadert de p_H tot een limiet, die voor soda bij $p_H \pm 11.2$, voor waterglas 38° Bé bij $p_H \pm 10.9$, voor alcalisch waterglas 50° Bé bij $p_H \pm 11.7$ en voor natriummetasilicaat bij $p_H \pm 12.5$ ligt. De laatste verdubbeling van de hoeveelheid toegevoegd zout gaf voor soda, waterglas, alcalisch waterglas en metasilicaat een p_H verandering in alcalische richting van respectievelijk 0.01, 0.04, 0.32 en 0.24 p_H eenheden.

De bepalingen zijn in fig. 1 weergegeven, waar de p_H is afgezet t.o.v. het aantal mg aeq Na, dat per 1 aanwezig is. Deze laatste schaal werd gekozen teneinde de oplossingen gemakkelijker te kunnen vergelijken. Ter oriëntering omtrent het gehalte, uitgedrukt in grammen van de gebruikte chemicaliën, zijn schalen in grammen in de grafiek aangegeven.

4. Uit het verkregen cijfermateriaal konden eenige empirische formules worden afgeleid, die voor de practijk bruikbaar zijn. Hierbij werd gebruik gemaakt van de betrekking:

$$p_H = A + B \log c,$$

welke op grond van den vorm der lijnen in fig. 1 voor de functie $p_H = f(c)$ waarschijnlijk leek.

De gevonden cijfers werden hiervoor vereffend volgens de methode der kleinste kwadraten. De waarden voor de gevonden constanten zijn in tabel 5 samengevat. De met behulp van deze formules berekende waterstofionenconcentraties zijn even-

³⁾ W. D. Treadwell en W. Wieland, Helv. Chim. Acta 13, 842 (1930).

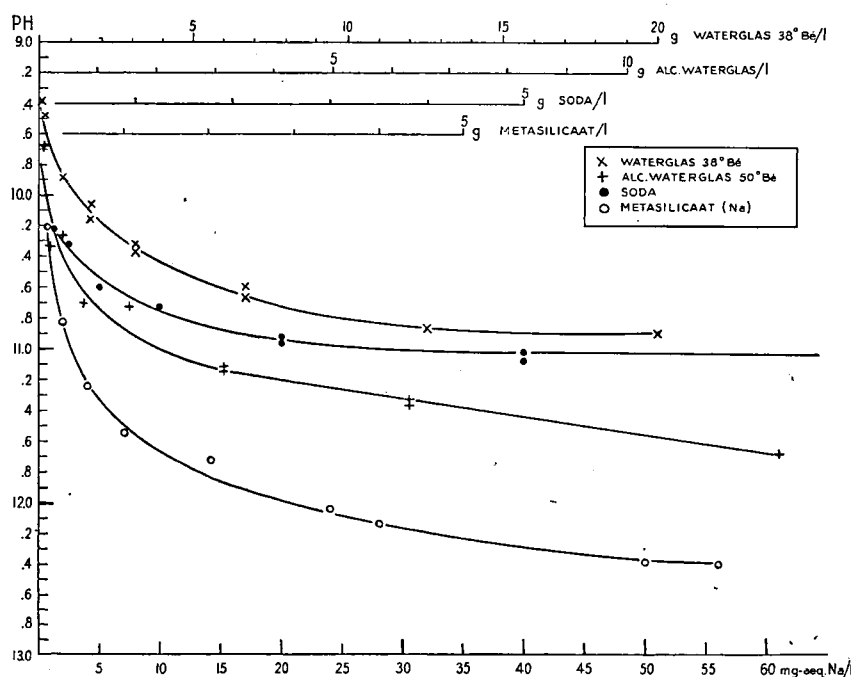


Fig. 1. De betrekking tusschen de concentratie van het waschcalci en de waterstofionenconcentratie.

Tabel V.

Zout	I g = g per l	II m = molen per l	III n = aeq Na per l
Soda (techn.)	$p_H^{16^\circ} = 10.79 + 0.49 \log g$	$p_H^{16^\circ} = 11.82 + 0.49 \log m$	$p_H^{16^\circ} = 11.64 + 0.49 \log n$
Waterglas (38° Bé)	$p_H^{16^\circ} = 10.01 + 0.71 \log g$	$p_H^{16^\circ} = 11.41 + 0.71 \log m$	$p_H^{16^\circ} = 11.20 + 0.71 \log n$
Alc. waterglas (50° Bé)	$p_H^{16^\circ} = 10.69 + 0.85 \log g$	$p_H^{16^\circ} = 11.34 + 0.85 \log m$	$p_H^{16^\circ} = 11.08 + 0.85 \log n$
Natrium metasilicaat 9 aq. (techn.)	$p_H^{16^\circ} = 11.42 + 1.13 \log g$	$p_H^{16^\circ} = 14.19 + 1.13 \log m$	$p_H^{16^\circ} = 13.80 + 1.13 \log n$

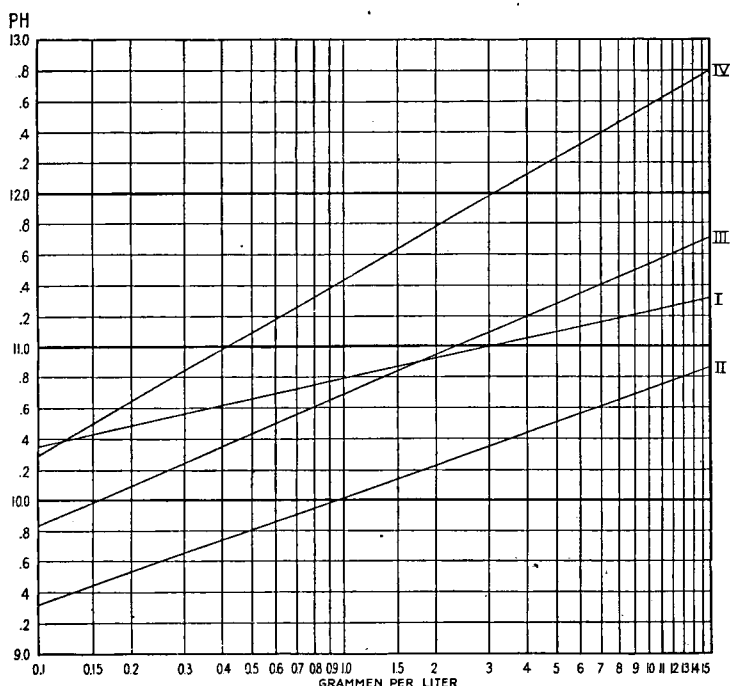


Fig. 2. De betrekking tusschen gehalte aan waschcalci en de waterstofionenconcentratie van de oplossing. (Berekende lijnen, I soda, II waterglas (38° Bé), III alcalisch waterglas (50° Bé), IV natriummetasilicaat 9 aq (techn.).)

eens in de tabellen I, II, III en IV opgenomen. In het door ons gemeten concentratiegebied blijken ze slechts een onnauwkeurigheid van 0.1 p_H eenheid te bezitten. Hiermede kan voor de praktijk volstaan worden. De formules II en III uit tabel 5 werden vervolgens uit de formules I berekend, door de concentratie in grammen respectievelijk in molen en aequivalenten Na om te rekenen.

Door toepassing van een logarithmische schaalverdeling voor de concentratie, kunnen we het verband tusschen p_H en concentratie met rechte lijnen weergeven. Dit is in fig. 2 gedaan, waarbij we uit praktische overwegingen de richting, waarin de p_H toeneemt tegenovergesteld genomen hebben aan die in fig. 1.

5. We gingen verder na hoe groot de hydrolysegraad van de verschillende waschcalciën is. Hiertoe hebben we een eenigszins gewijzigde methode toegepast. Daar het in de wasscherijchemie gebruikelijk is de alcaliteit van het waschmiddel door titratie te bepalen, waarbij dus eigenlijk het gehalte aan natrium- (of andere alcali-) ionen wordt vastgesteld, meenden we het aantal OH-ionen, dat bij

de hydrolyse van het zout gevormd wordt, hierop te moeten betrekken. We berekenden daarom het aantal aeq OH-ionen, dat per aequivalent Na gevormd wordt, telkens bij de desbetreffende concentratie. Het quotient $[OH] : [Na]$ hebben we P genoemd. Het is in de tabellen I, II, III en IV opgenomen.

Soda hydrolyseert beter dan waterglas, alcalisch waterglas hydrolyseert beter dan soda en waterglas, maar minder sterk dan metasilicaat. Het natriummetasilicaat hydrolyseert van de door ons onderzochte zouten verreweg het meeste.

We nemen verder waar, dat P bij soda snel toeneemt; toch is bij de laagste concentratie de hoeveelheid actieve OH-ionen slechts ruim 10 % van hetgeen er bij volledige hydrolyse kan gevormd worden. Bij waterglas neemt P veel minder snel toe, bij alcalisch waterglas nog minder. Bij metasilicaat, waar ongeveer 45 % van het mogelijke aantal actieve OH-ionen gevormd is, heeft de concentratie weinig invloed. Het dalen van P bij de lage concentraties is waarschijnlijk aan experimentele fouten (CO_2 absorptie) toe te schrijven.

6. We keeren nu terug tot onze opgave nl. het verband tusschen p_H en concentratie bij hogere temperatuur. Het aantal waarnemingen, dat wij bij 85° C uitvoerden, is echter te klein om met voldoende nauwkeurigheid over een groot concentratiegebied een empirische formule op te stellen. We kunnen in het geval van enkelvoudige componenten ons echter behelpen, door de berekening bij kamertemperatuur uit te voeren en daarna met de temperatuurscoëfficiënt te corrigeren. Hierbij moeten we rekening houden met het feit, dat de in onze eerste mededeeling¹⁾ opgegeven temperatuurscoëfficiënt voor de silicaten slechts geldig is tusschen $p_H \pm 10$ en $p_H \pm 11.5$, voor een hogere p_H waarde moeten we den coëfficiënt — 0.0024 gebruiken.

De langs dezen weg berekende waarden zijn in tabel VI opgenomen. De onnauwkeurigheid is ook nu weer ongeveer 0.1 p_H eenheid en dus voor de praktijk bevredigend te noemen.

7. Wanneer we de vraag stellen, of voor het wasschen de p_H de beheerschende factor zou kunnen zijn, dan dienen we ons te realiseren, dat deze vraag eigenlijk aldus zou moeten luiden: *Is de waschwerking afhankelijk van de hydroxylionenconcentratie?* Immers bij de p_H waarden, waarvan hier sprake is, is de OH-ionen concentratie $\pm 10^7 \times$ grooter dan de concentratie der H-ionen. Deze op-

Tabel VI.
p_H waarden bij 85° C.

Zout	No.	g/l	p _H gevonden	p _H berekend
Soda (techn.)	13	10.0	10.28	10.31
	15	2.5	10.10	10.02
Waterglas (38° Bé)	5	12.5	9.60	9.41
	7	3.13	8.94	8.98
Alcalisch waterglas (50° Bé)	9	12.5	10.06	9.96
	11	3.13	9.69	9.73
Natrium metasilicaat 9 aq. (techn.)	17	8.0	10.76	10.78
	19	2.0	10.17	10.10

vatting is reeds door verschillende onderzoekers naar voren gebracht (Snell⁴)).

We hebben daarom de p_{OH} waarden voor verschillende gevallen berekend bij de temperaturen 16 en 85° C.

Uit tabel VII zien we, dat voor soda de p_{OH} bij verhoging van temperatuur niet onbelangrijk afneemt, maar bij variereing van concentratie slechts weinig verandering ondergaat. Bij de silicaten is het verschil bij een viervoudige verdunning belangrijk grooter en wel bij het metasilicaat het grootst. *Daarentegen is er geen noemenswaardig verschil*

Tabel VII.
p_{OH} waarden.

Zout	No.	g/l	16° p _{OH}	85° p _{OH}
Soda (techn.)	13	10.0	3.10	2.27
	15	2.5	3.17	2.45
Waterglas (38° Bé)	5	12.5	3.39	2.95
	7	3.13	3.87	3.61
Alcalisch waterglas (50° Bé)	9	12.5	2.56	2.49
	11	3.13	3.10	2.86
Natrium metasilicaat 9 aq. (techn.)	17	8.0	1.84	1.79
	19	2.0	2.52	2.38

tusschen de hydroxylionenconcentraties der silicaten over dit temperatuurstraject. Dit wijst er op, dat de hydrolyse bij verhoging van temperatuur bij soda wel, maar bij de silicaten niet voortschrijdt.

Wanneer men deze gegevens koppelt aan de in de praktijk opgedane ervaring omtrent het wasschen met silicaatoplossingen⁵), waarbij een goed wascheffect pas dan verkregen wordt, wanneer de temperatuur hoog wordt opgevoerd, komt men tot de voorloopige conclusie, dat noch de actieve hydroxylionenconcentratie (p_{OH}), noch de daarmee samenhangende actieve waterstofionenconcentratie (p_H) voor de waschwerking direct bepalend zijn.

Rhenen, Laboratorium der N.V. Chemische Fabriek „Rhenus”, Maart 1941.

HOOFDKOMMISSIE VOOR DE NORMALISATIE IN NEDERLAND.

Ontwerp-normaalbladen voor Minerale oliën.

De Hoofdkommissie voor de Normalisatie in Nederland deelt mede, dat onderstaande ontwerp-normaalbladen ter critiek zijn afgekondigd. Critiek wordt vóór 1 Augustus 1941 gaarne ingewacht bij het Centraal Normalisatie Bureau, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage.

V 1353 Minerale oliën. Bepaling van het zuurgehalte of van het gehalte aan alkaliën, en van het verzeepingsgetal. I.

V 1354 Idem. Idem. II.

V 1319 Idem. Bepaling van het bovenste ontvlammingspunt.

V 1320 Idem. Idem. Toestel van Reinders.

De bladen werden ontworpen door commissie 32, voor de normalisatie van de nomenclatuur en beproevingsmethoden van minerale oliën, onder voorzitterschap van Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman.

De bladen zijn à f 0.10 per stuk (de verzendingskosten bedragen tezamen f 0.05) verkrijgbaar bij het Centraal Normalisatie Bureau, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage (postrekeningnummer 25301).

Toelichting.

V 1353 en V 1354.

Door de International Federation of the National Standardizing Associations (I. S. A.) zijn voor de bepaling van het zuurgetal en het verzeepingsgetal van minerale oliën ontwerpen voor ISA-bulletins samengesteld.

Aan de hand van deze ISA-ontwerpen werden door commissie 32 de bladen V 1353 en V 1354 opgesteld, welke definities en voorschriften voor de bepaling van het totale zuurgehalte (zuurgetal), het gehalte aan in water oplosbare zuren, het gehalte aan alkaliën en het verzeepingsgetal bevatten. Op grond van een door de commissie ingesteld practisch onderzoek werden nog eenige aanvullingen op het ISA-ontwerp in de V-bladen opgenomen, o.a. gegevens betreffende de reproduceerbaarheid van de bepaling van het zuurgetal en de afronding van het verzeepingsgetal. Het bleek, dat donkergekleurde oliën bij de bepaling van het zuurgetal moeilijkheden opleverden, welke konden worden ondervangen door een geringere hoeveelheid olie te titreren. Teneinde bij de bepaling van het gehalte aan in water oplosbare zuren, waarbij de olie met water wordt geschud, een eventueel gevormde emulsie te verstoren, werd nog een voorschrift voor verdunning met benzine opgenomen.

V 1319 en V 1320.

Het bovenste ontvlammingspunt wordt bepaald volgens de methode en met het toestel van Reinders. Commissie 32 heeft de normalisatie van dit onderwerp ter hand genomen op aansporing van de Benzinecommissie 1927. Deze commissie heeft een rapport, waarin ontwerp-reglementen voor het vervoer van brandbare vloeistoffen, uitgegeven. De ontwerp-reglementen bevatten onder meer een indeeling van

⁴) F. D. Snell, Ind. Eng. Chem. 24, 76 (1932).

⁵) Zie o.a. Mededeelingen Proefstation voor de Waschindustrie te Delft.

de brandbare vloeistoffen in gevarenklassen. Als grens van eenige van deze gevarenklassen is een waarde voor het bovenste ontvlammingspunt volgens Reinders opgegeven, zoodat het wel gewenscht was deze methode nauwkeurig vast te leggen.

Nadat commissie 32 een practisch onderzoek aan de hand van benzinemonsters had ingesteld, waarbij bleek, dat een voldoende nauwkeurigheid kon worden bereikt, is de oorspronkelijke methode nog nader vastgelegd, o.a. zijn de afmetingen van het toestel genormaliseerd.

Minerale oliën.	V 1353
Bepaling van het zuurgehalte of van het gehalte aan alkaliën, en van het verzeepingsgetal. I.	F. I. D. 665.5 : 543.85

Definities.

Het *totale zuurgehalte*, gewoonlijk *zuurgetal* genoemd, is het aantal mg kaliumhydroxyde, dat equivalent is met de totale hoeveelheid vrije zuren, die 1 gram van de te onderzoeken olie bevat.

Het *gehalte aan in water oplosbare zuren* is het aantal mg kaliumhydroxyde, dat equivalent is met de hoeveelheid in water oplosbare, vrije zuren, die 1 gram van de te onderzoeken olie bevat.

Het *gehalte aan alkaliën* is het aantal mg kaliumhydroxyde, dat equivalent is met de hoeveelheid vrije alkaliën, die 1 gram van de te onderzoeken olie bevat.

Het *verzeepingsgetal* is het aantal mg kaliumhydroxyde, dat equivalent is met de totale hoeveelheid, zoowel gebonden, als vrije zijren, welke 1 gram van de te onderzoeken olie bevat. Het verschil tusschen het verzeepingsgetal en het totale zuurgehalte (zuurgetal), of de som van het verzeepingsgetal en het gehalte aan alkaliën, is dus een maat voor de hoeveelheid verzeepbaar materiaal (bijv. vetten en vette oliën), welke een minerale olie bevat¹⁾.

Uitvoering van de proeven.

1. Benodigde reagentia.

Methyloranje-oplossing: 0.1 g methyloranje wordt in 100 cm³ gedestilleerd water opgelost. De oplossing wordt zoo nodig gefiltreerd.

Zwavelzuur (ca 0.1 n) of zoutzuur (ca 0.1 n).

Zwavelzuur (ca 0.5 n) of zoutzuur (ca 0.5 n).

Kaliumhydroxyde-oplossing (ca 0.1 n; carbonaatvrij).

Alcoholische kaliumhydroxyde-oplossing (ca 0.1 n; carbonaatvrij).

Alcoholische kaliumhydroxyde-oplossing (ca 0.5 n; carbonaatvrij).

Gedestilleerd water (neutraal ten opzichte van methyloranje).

Alcohol (96 vol. %; neutraal ten opzichte van alkaliblaauw 6 B).

Natronkalk.

Oplosmiddel: Aan een mengsel van 1000 cm³ zuivere benzol en 500 cm³ aethylalcohol (96 vol. %) wordt 0.75 g alkaliblaauw 6 B toegevoegd. Nadat de

vloeistof gedurende den nacht heeft gestaan, worden de onopgeloste bestanddeelen afgefiltreerd.

2. Bepaling van het totale zuurgehalte (zuurgetal).

In een Erlenmeyerkol²⁾ van 250 cm³ inhoud wordt ca 10 g³⁾ van de te onderzoeken olie afgewogen met een nauwkeurigheid van ± 0.01 g (*P* g). Hieraan wordt 100 cm³ van het oplosmiddel toegevoegd, waarna wordt geschud (eventueel zacht verwarmd), totdat de olie is opgelost. Vervolgens wordt deze oplossing getitreerd met alcoholische kaliumhydroxyde-oplossing (ca 0.1 n; carbonaatvrij), totdat de kleur van blauw in rood is omgeslagen, waarna nog een geringe overmaat (ca 0.5 cm³) alcoholische kaliumhydroxyde-oplossing wordt toegevoegd (in het geheel is verbruikt a cm³ alcoholische kaliumhydroxyde-oplossing). Daarna wordt met zwavelzuur (ca 0.1 n) of zoutzuur (ca 0.1 n) teruggetitreerd, totdat de kleur juist van rood naar blauw omslaat (verbruikt b cm³ zwavelzuur of zoutzuur). Bij het titreeren wordt de oplossing voortdurend geschud.

Tegelijkertijd met deze proef wordt een blanco-proef uitgevoerd (verbruikt resp. c cm³ alcoholische kaliumhydroxyde-oplossing en d cm³ zwavelzuur of zoutzuur).

Het totale zuurgehalte (zuurgetal), uitgedrukt in mg KOH per g olie, bedraagt dan:

$$\frac{56.08 [t(a - c) - s(b - d)]}{P}$$

waarin *t* = de titer van de alcoholische kaliumhydroxyde-oplossing

en *s* = de titer van het zwavelzuur of zoutzuur.

De reproduceerbaarheid⁴⁾ van de hierboven beschreven bepalingsmethode is afhankelijk van de grootte van het zuurgetal, volgens onderstaande tabel:

zuurgetal	reproduceerbaarheid
0— 0.1	± 0.02
> 0.1— 0.5	± 0.05
> 0.5— 1.0	± 0.1
> 1.0— 5.0	± 0.3
> 5.0— 10.0	± 0.5
> 10— 100	± 1
> 100	± 2

Minerale oliën.	V 1354
Bepaling van het zuurgehalte of van het gehalte aan alkaliën, en van het verzeepingsgetal. II.	F. I. D. 665.5 : 543.85

²⁾ De gebruikte kol²⁾ moet bestaan uit waterbestendig glas (volgens Mylius: 2 g glasgruis mag ten hoogste 0.06 mg alkali, berekend als Na₂O, afgeven, of wel ten hoogste 0.2 cm³ 0.01 n zoutzuur verbruiken, indien het gedurende 1 uur bij 100° C met gedestilleerd water wordt behandeld).

Ten einde bij het titreeren den omslag beter te kunnen waarnemen, kan een z.g. Baaderkol²⁾ (d.i. een Erlenmeyerkol²⁾ met aangesmolten buis met ca 3 mm inwendige middellijn) worden gebruikt.

³⁾ Indien bij de titratie ter bepaling van het zuurgetal van zeer donker gekleurde oliën de omslag niet duidelijk kan worden waargenomen, mag ca 5 g olie worden afgewogen.

⁴⁾ De reproduceerbaarheid van een methode is het hoogst toelaatbare verschil tusschen de uitkomst van een volgens deze methode uitgevoerde bepaling en het gemiddelde van een aantal van deze bepalingen, indien deze door verschillende personen, met verschillende toestellen en in verschillende laboratoria werden uitgevoerd.

¹⁾ Indien de minerale olie vrije zwavel of reactieve zwavel-, phosphor- of chloorverbindingen bevat, kunnen deze reageren met het kaliumhydroxyde, waarmee de olie bij de bepaling van het verzeepingsgetal wordt behandeld, zoodat in dit geval te hoge uitkomsten kunnen worden verkregen.

3. Bepaling van het gehalte aan in water oplosbare zuren of aan alkaliën.

Ongeveer 100 g van de te onderzoeken olie, afgewogen met een nauwkeurigheid van $\pm 0,1$ g (P g), wordt in een scheitrechter van 250 cm³ inhoud gebracht. Vervolgens wordt 100 cm³ heet, versch gekookt, gedestilleerd water (neutraal t.o.v. methyloranje) toegevoegd. Gedurende drie minuten wordt de scheitrechter met inhoud krachtig geschud, waarna men de vloeistof rustig laat staan, totdat de olie- en de waterlaag zich volledig hebben afgescheiden⁵⁾. Vervolgens wordt de waterlaag afgetapt in een maatkolf van 250 cm³ inhoud en de olie in den scheitrechter nog tweemaal gewassen met hoeveelheden van 50 cm³ heet, versch gekookt, gedestilleerd water (neutraal t.o.v. methyloranje), welke na afscheiding der lagen eveneens in de maatkolf worden afgetapt. Na afkoeling wordt de oplossing in de maatkolf tot de merkstreep met versch gekookt, gedestilleerd water (neutraal t.o.v. methyloranje) verdund, vervolgens goed omgeschud, waarna 200 cm³ wordt afgepipetteerd in een Erlenmeyerkolf van 500 cm³ inhoud. Hieraan worden 20 druppels methyloranje-oplossing toegevoegd.

1. Indien de oplossing rood gekleurd is, wordt met kaliumhydroxyde-oplossing (ca 0,1 n) getitreerd, totdat de kleur in oranje omslaat (verbruikt x cm³ kaliumhydroxyde-oplossing).
2. Indien de oplossing geel gekleurd is, wordt met zwavelzuur (ca 0,1 n) of zoutzuur (ca 0,1 n) getitreerd, totdat de kleur in oranje omslaat (verbruikt y cm³ zwavelzuur of zoutzuur).

Tegelijkertijd met deze proef wordt geheel op de boven beschreven wijze, echter zonder olie, een blanco-proef uitgevoerd, waarbij op dezelfde oranje omslagkleur wordt getitreerd (verbruikt z cm³ zwavelzuur of zoutzuur).

In het eerste geval (1) bedraagt het gehalte aan in water oplosbare zuren:

$$\frac{70,10 (tx + sz)}{P} \text{ mg KOH per g olie } ^6)$$

waarin t = de titer van de kaliumhydroxyde-oplossing
en s = de titer van het zwavelzuur of zoutzuur.

In het tweede geval (2) bedraagt het gehalte aan alkaliën:

$$\frac{70,10 s (y - z)}{P} \text{ mg KOH per g olie } ^6)$$

waarin s = de titer van het zwavelzuur of zoutzuur.

De in de maatkolf overgebleven oplossing wordt eventueel voor het kwalitatief onderzoek gebruikt, waarbij volgens de algemeen gebruikte methoden wordt gereageerd op chloride, sulfaat, sulfiet, enz.

4. Bepaling van het verzeepingsgetal.

In een Erlenmeyerkolf⁷⁾ van 250 cm³ inhoud wordt ongeveer 10 g van de te onderzoeken olie afgewogen

⁵⁾ Wanneer tengevolge van emulsievorming geen volledige scheiding van de lagen wordt verkregen, wordt de olie vóór de extractie met 100 cm³ benzine (neutraal t.o.v. methyloranje) verdund.

⁶⁾ Wanneer in de uitkomst een grotere reproduceerbaarheid dan $\pm 0,003$ wordt verlangd, moet een grotere hoeveelheid olie worden afgewogen.

⁷⁾ Zie noot 2).

met een nauwkeurigheid van $\pm 0,01$ g (P g). Hieraan worden 75 cm³ van het oplosmiddel en 25 cm³ (nauwkeurig afgemeten) alcoholische kaliumhydroxyde-oplossing (ca 0,1 n; carbonaatvrij) toegevoegd. Vervolgens wordt op de Erlenmeyerkolf een terugvloeikoeler geplaatst, welke door middel van een omgebogen glazen buisje en een met verse natronkalk gevuld absorptiebuisje met de buitenlucht in verbinding staat. De inhoud van de kolf wordt vervolgens gedurende 1 uur aan het koken gehouden. Na afkoeling wordt het absorptiebuisje van het toestel afgenomen, de terugvloeikoeler van de kolf losgemaakt en de laatstgenoemde met 25 cm³ alcohol (96 vol. %; neutraal t.o.v. alkaliblaauw 6 B) boven de kolf uitgespoeld. Daarna wordt de oplossing in de kolf onmiddellijk getitreerd met zwavelzuur (ca 0,1 n) of zoutzuur (ca 0,1 n), totdat de kleur juist van rood naar blauw omslaat (verbruikt p cm³ zwavelzuur of zoutzuur). Bij het titreren wordt de oplossing voortdurend geschud.

Tegelijkertijd met deze proef wordt een blanco-proef uitgevoerd door 75 cm³ van het oplosmiddel en 25 cm³ (nauwkeurig afgemeten) alcoholische kaliumhydroxyde-oplossing (ca 0,1 n; carbonaatvrij), zonder olie, op dezelfde wijze te behandelen en daarna met zwavelzuur (ca 0,1 n) of zoutzuur (ca 0,1 n) te titreren (verbruikt q cm³ zwavelzuur of zoutzuur).

Het verzeepingsgetal, uitgedrukt in mg KOH per g olie, bedraagt dan:

$$\frac{56,08 s (q - p)}{P}$$

waarin s = de titer van het zwavelzuur of zoutzuur.

Indien het op deze wijze gevonden verzeepingsgetal meer dan 10 bedraagt, moet de bepaling worden herhaald, waarbij alcoholische kaliumhydroxyde-oplossing (ca 0,5 n) en zwavelzuur (ca 0,5 n) of zoutzuur (ca 0,5 n) in plaats van de 0,1 n-oplossingen worden gebruikt.

De verzeepingsgetallen lager dan 10 worden afgerond op één decimaal, van 10 tot 15 op heele en halve eenheden en boven 15 op geheele getallen.

Minerale oliën.	V 1319
Bepaling van het bovenste ontvlammingspunt.	F. I. D. 665,5 : 543,8

Toestel.

Voor de bepaling van het bovenste ontvlammingspunt wordt het toestel van Reinders gebruikt.

Dit toestel (volgens V 1320) bestaat uit de volgende onderdelen:

- A: een ongelijkbeenige U-buis van pyrex- of Jena-glas, voorzien van een merkstreep M;
- B: een holle ingeslepen stop van pyrex- of Jena-glas met een capillaire doorboring en voorzien van twee buisvormige verlengstukken;
- C: een capillair met vlak afgeslepen bovenrand, vastgesmolten aan de ingeslepen stop B in het verlengde van de capillaire doorboring;
- D: platina elektroden, waarvan de uiteinden haaksch zonder braam zijn afgevijld; de elektroden zijn in de stop B ingesmolten;
- E: koperdraden, gelascht aan de platina elektroden D;

temperatuur, welke een geheel aantal graden bedraagt en welke 5°C lager is dan het te verwachten ontvlammingspunt⁸⁾. Vervolgens laat men zoo kort mogelijk een vonk tusschen de platina elektroden overspringen en neemt waar, of de schijf met speld wordt afgeworpen, of wel over welken afstand het schijfje met de speld opwipt. Deze afstand wordt op het millimeterpapier afgelezen en geschat tot in halve millimeters.

Daarna wordt de speld met het schijfje tijdelijk uit de capillair genomen en de ruimte boven de vloeistof tweemaal met lucht gespoeld, door de vloeistof tweemaal in het lange been van de U-buis op te zuigen, totdat het andere oppervlak tot in de vernauwing is gedaald, en daarna weer terug te laten vloeien. Vervolgens zet men de speld met het schijfje op de capillair, laat onder roeren (eventueel inblazen van lucht) de temperatuur van het alcohol-koolzuurmengsel 1°C stijgen, houdt dan opnieuw de temperatuur gedurende 5 min constant en laat daarna weer zoo kort mogelijk een vonk overspringen, terwijl de bewegingen van schijfje en speld wederom als boven worden waargenomen.

Op de bovenbeschreven wijze worden de waarnemingen bij iederen graad Celsius herhaald, totdat het schijfje nog slechts een lichte, bij twee opeenvolgende waarnemingen niet meer merkbaar afnemende trilling vertoont.

De afgelezen hoogten worden grafisch uitgezet tegen de bijbehorende temperaturen van het alcohol-koolzuurbad, waarna uit de grafiek de temperatuur wordt afgelezen, waarbij het schijfje met de speld 0,5 mm omhoog springt. Indien deze temperatuur (afgerond op geheele graden Celsius) 3 tot 5°C hooger is, dan de temperatuur, waarbij de eerste waarneming werd gedaan, geldt zij als het bovenste ontvlammingspunt van de onderzochte olie. Indien zij minder dan 3°C of meer dan 5°C hooger is, dient de proef te worden herhaald met een nieuwe hoeveelheid olie, te beginnen bij een temperatuur, welke 4°C lager is dan die, welke bij de eerste, niet geldende proef werd gevonden.

Bij de einduitkomst dient de barometerstand te worden opgegeven.

BOEKAANKONDIGINGEN.

546(075.8)

Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie, H. J. Emeléus und J. S. Anderson, übersetzt von Kurt Karbe. Berlin, Verlag Julius Springer, 1940, 519 pp., RM. 22,50.

In het voorwoord van de oorspronkelijke Engelsche uitgave, waarvan dit boek vrijwel de getrouwe vertaling is, is als doel van het werk gesteld: aan oudere studenten en meer ervaren andere lezers de resultaten van de nieuwere anorganische chemie en de theoretische verklaringen daarvoor te doen kennen.

De schrijvers doen dit niet als in de gewone leerboeken, maar, in een 15-tal hoofdstukken, waarin na de eerste van meer algemeene strekking, bepaalde groepenverbindingen worden behandeld. Zo zijn er hoofdstukken over polyzuren en silicaten, waterstof en hydriden, vrije radicalen, peroxyden en perzuren, enz.

Het is dus juist alsof men, in een landschap, inplaats van de wegen te volgen, zich op bepaalde bergen plaatst en zo telkens het vlak daaromheen gelegen terrein overziet.

Deze methode heeft zelfs zijn nut voor dengene, die de vorderingen der chemie geregeld volgt, omdat men zich zo eerst goed bewust wordt, welke veranderingen zich geleidelijk en daardoor haast ongemerkt, in de anorganische chemie hebben voltrokken.

Bij de beschrijving hebben de auteurs niet naar volledigheid gestreefd. Deze wijze beperking verhoogt de leesbaarheid zeer. Maar een opgave van eenige samenvattende of karakteristieke werken, (niet een verwarrende volledige literatuuropgave) wijst voor diepere studie de weg.

Praktisch alle nieuwere kennis is verwerkt, maar de uitvoerigheid loopt in de verschillende hoofdstukken nog al uiteen, blijkbaar een gevolg van de persoonlijke voorkeur van de auteurs.

Zo zou e.v. ref. wel iets van de 83 pag. van het hoofdstuk van de Koördinationsverbindingen willen afnemen om die toe te bedelen aan de intermetallische verbindingen, die hun 30 pag. nog met allerlei andere, ook wetenswaardige bijzonderheden, moeten delen.

Men leze hierin echter geen afkeuring maar de verklaring, dat het naar meer smaakt.

Th. Strengers.

* * *

547(075.8)

The chemistry of organic compounds. Bij J. B. Conant, president of Harvard University, formerly Sheldon Emery professor of organic chemistry. Revised with the assistance of M. Tishler, Ph. D., research chemist, Merck and Co. The Macmillan Company, New York, 1939, X + 658 pp., 15×22 cm, 35 fig., \$ 4.00.

Er zijn in den laatsten tijd in de Vereenigde Staten verscheidene uitstekende leerboeken der organische chemie verschenen, welke — mede wegens hun uiterst lagen prijs — de aandacht van onze studenten ten volle waard zijn. Deze tweede druk van Conant's boek — de eerste verscheen zeven jaren geleden — neemt daaronder een eereplaats in. Het boek is systematisch en evenwichtig van opzet, van overlading is geen sprake en de inhoud is geheel op de hoogte van den tijd; dit laatste sluit in, dat bijv. ook aan elektronische beschouwingen de noodige plaats is ingeruimd.

P. E. Verkade.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. Op 4 April j.l. hield Dr. W. de Groot (Eindhoven) een voordracht over „Fluorescentie“.

Onder fluorescentie verstaat men absorptie van licht met als gevolg uitstraling van licht, meestal met veranderde eigenschappen (kleur, polarisatie). Met het verschijnsel van fluorescentie is nauw verbonden, dat der fosforescentie. Vroeger onderscheidde men deze aldus: fluorescentie treedt op als alleen tijdens het bestralen de betrokken stof licht uitzendt; fosforescentie, wanneer dit ook na het bestralen gebeurt. E. Becquerel (~ 1850) toonde reeds met zijn „fosforoscoop“ aan, dat vele fluoresceerende stoffen (zooals uranyl-verbindingen) een eindigen nalichttijd hebben (in het geval van uranyl $\sim 10^{-4}$ sec.). P. Pringsheim stelt voor om alleen die verschijnselen met de naam fosforescentie te bestempelen, waarbij het nalichten sterk afhangt van de temperatuur, zooals bij de bekende „kristal-fosforen“ wier licht men kan dooven door afkoeling op -180°C , terwijl het lichten daarna door verwarming weer kan worden te voorschijn geroepen.

Een eenvoudig voorbeeld van fluorescentie (zg. resonantie) vertoonen éénatomige gassen, zooals Na-damp. Op verschillende wijzen heeft men kunnen bepalen, dat de nalichttijd van de orde van 10^{-8} sec is. Uit de klassieke electronentheorie volgen inderdaad nalichttijden van deze orde van grootte. In de quantentheorie speelt bovendien de zg. oscillatorsterkte een rol. Naarmate deze kleiner is (zg. verboden of half-verboden overgangen) is de nalichttijd groter. König en Ellett en Solcillet konden bij atoomstralen van Cd bestraald met $\lambda 3261 \text{ \AA}$ nalichttijden van $2,5 \cdot 10^{-6}$ sec experimenteel aantoonen. Voor de lijn $\lambda 3076$ van Zn is door Solcillet volgens de methode van depolarisatie in een magneetveld een nalicht-

tijd van 2.10^{-5} sec bepaald. Bij de fluorescentie van moleculen heeft men met het molecuulterm-schema (bandspectrum) rekening te houden. In het algemeen komt dan, ook bij monochromatisch bestralen, een emissiespectrum voor den dag, dat meestal ten opzichte van het bestralende licht naar grootere golf lengten verschoven is.

Bij jodiumdamp (R. W. Wood en Kimura) kan men de verschijnselen interpreteren door in aanmerking te nemen, dat de nalichttijd zoo kort is, dat in dien tijd de moleculen weinig of geen botsingen maken. Alle emissielijnen corresponderen met den rotatie-vibratiestoestand waarin het molecuul door licht-absorptie is gekomen.

Bij uranylverbindingen ($\tau \sim 10^{-4}$ sec) heeft het molecuul tijd gehad zich wat de bovenste vibratiestoestand betreft, overeenkomstig het temperatuurevenwicht in te stellen. Organische fluoresceerende stoffen zooals fluoresceïne hebben meestal een zeer korten nalichttijd ($\sim 10^{-8}$ sec). Experimenteel is dit aangetoond met den fluorometer van Gaviola, die als een verbeterde „fosforoscoop” kan worden beschouwd. Zeer fraai worden de door Gaviola gemeten waarden bevestigd door de proeven van F. Perrin over de depolarisatie van het fluorescentielicht tengevolge van de thermische moleculairbeweging.

Reeds E. Becquerel toonde aan, dat in vele gevallen het fluorescentielicht als functie van den tijd een exponentieele wet

$$I = I_0 e^{-t/\tau}$$

volgt, zooals bij een monomoleculaire reactie te verwachten is. Er waren echter ook gevallen waarbij een formule

$$I = I_0 \left(1 + \frac{t}{\theta}\right)^{-\alpha}$$

de verschijnselen beter beschreef. Voor ZnS en ZnSCdS-fosforen werd dit door Lewschin en Antonow-Romanowsky uitvoerig onderzocht, waarbij onder anderen bleek, dat θ omgekeerd evenredig is met $\sqrt{I_0}$, hetgeen wijst op een bimoleculaire reactie. Wanneer men zich voorstelt, dat de emissie tot stand komt door hereeniging van twee deeltjes, waarvan er aanvankelijk n_0 aanwezig zijn, dan geldt hiervoor de differentiaalvergelijking:

$$\frac{dn}{dt} = -bn^2$$

die als oplossing geeft

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + bt \quad \text{of} \quad n = \frac{n_0}{1 + bn_0 t}$$

Stelt men nu $I = bn^2$ en $I_0 = n_0^2$, dan volgt

$$I = \frac{I_0}{(1 + bn_0 t)^2} = \frac{I_0}{(1 + t \sqrt{bI_0})^2}$$

Voor een zeer intensieve belichting werd hetzelfde verschijnsel door spreker onderzocht. Daar de waarde van de absorptie-coëfficiënt der genoemde sulfiden thans vrij goed bekend is (uit waarneming onder de microscoop van de indringing van het licht in afzonderlijke kristallen), kan men de waarde van b bepalen. Deze is bijv. voor ZnS-Cu 2.10^{-14} .

Door Schön is het bimoleculaire mechanisme der sulfide-fosforen in verband gebracht met de theorie der energiebanden van de kristallen. In de theorie van Schön wordt verder ook een verklaring gegeven van de fosforescentie. De fosforescentie en de (bi-moleculaire) fluorescentie zijn bij de fosforen zoo innig verbonden, dat ze dikwijls moeilijk zijn te scheiden. Alleen bij lage temperatuur en bij niet te hooge intensiteit der bestraling kan men verwachten de verschijnselen vrijwel gescheiden waar te nemen.

Interessant in dit verband is nog de fluorescentie door röntgenstralen. Men moet zich daarbij voorstellen, dat een geabsorbeerd röntgenquantum bijvoorbeeld een K-electron van Zn of Cd vrijmaakt en dat dit tenslotte een groot aantal electronen van den, normaal gevulden, „vollen” band naar den daarboven gelegen leegen band brengt. Het blijkt nu, dat, vrijwel onafhankelijk van de intensiteit, $\theta = 2.10^{-4}$ sec, een waarde die veel kleiner is dan men, naar analogie van hetgeen bij lichtbestraling werd waargenomen, uit de geringe, per cm^3 van het kristal geabsorbeerde, energie zou mogen verwachten. Stelt men $1/\theta = b n_0 = b N/V$ en neemt men voor N (het aantal per röntgenquantum (50 kV) geactiveerde electronen) het getal 1000 aan, dan volgt voor V de waarde 4.10^{-15} cm^3 . Men moet

dit aannemen, dat de elementaire gebieden, waarin de electronen zich vrij in den leegen band kunnen uitbreiden van deze orde van grootte zijn. Het is merkwaardig, dat een dergelijke grootte ook vaak wordt genoemd in verband met de zoogenaamde mozaïkstructuur der kristallen.

Spreker liet tijdens zijn voordracht eenige interessante experimenten zien, en het geheel werd door de talrijke (40) aanwezigen met groote belangstelling gevolgd.

* * *

Haarlemsche Chemische Kring. Voordracht van Dr. R. N. J. Saal, scheikundige bij de B.P.M., over: „*Rheologische eigenschappen van asphaltbitumina*”, op Woensdag 7 Mei 1941 te 19.45 u. precies in het Kennemer Lyceum te Overveen.

Korte samenvatting: „1. Indeling van asphaltbitumina op grond van rheologische eigenschappen naar hardheid en naar type, 2. Asphaltbitumina als colloïd systeem, 3. Nadere beschouwing van de rheologische eigenschappen, 4. De keuze van het voor een gegeven toepassing geschiktste type bitumen.”

Jaarlijksche algemeene vergadering. Deze zal worden gehouden in de pauze van de voordracht van Dr. Saal.

Agenda: „Jaarverslag secretaris—jaarverslag penningmeester—goedkeuring rekening en verantwoording penningmeester—bespreking programma 1941/1942—mededeelingen van het bestuur—verkiezing van een nieuwen voorzitter wegens aftreden van den Heer J. van der Hoeven, die niet direct herkiesbaar is; candidaat van het bestuur is Dr. C. Groeneveld—benoeming van een vertegenwoordiger in den Raad van Overleg van de Ned. Chem. Vereeniging—rondvraag.”

Excursies.

Dr. H. van der Zee, die op 1 Maart j.l. een voordracht over „*Afvalwaterzuivering*” had zullen houden, welke door omstandigheden niet kon doorgaan, heeft zich welwillend bereid verklaard, die te houden in combinatie met een excursie naar de afvalwaterzuiveringsinrichting-Zuid van de gemeente Amsterdam. Een en ander zal vermoedelijk in de tweede helft van Mei plaats vinden. Een nadere aankondiging ervan volgt.

De wegens ziekte van den directeur uitgestelde excursie naar de Eerste Haarlemsche Stoomwasscherij zal, naar wij hopen, in de maand Juni worden gehouden.

* * *

Twentsche Chemische Kring. De titel van de lezing, welke Dr. H. Gerding op 9 Mei zal houden luidt: „*De bouw der atomen en de vorming van moleculen*”.

Dit is de eerste lezing van een serie van drie, getiteld: „*Grep uit de moderne fysieke chemie*”. De 2de lezing is op 23 Mei, de 3de op 13 Juni, zooals reeds is opgegeven (zie *Chemisch Weekblad*, pg. 255). In de twee laatste lezingen zal in hoofdzaak behandeld worden: „*Toepassingen van moderne meetmethoden op chemische vraagstukken*”.

PERSONALIA, ENZ.

Dr. F. H. Cohen te Amsterdam is met ingang van 21 April benoemd tot scheikundige bij de N.V. Amsterdamsche Chininefabriek.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot apotheker de dames A. M. van Buuren, H. J. W. Friederich en de heer C. H. de Loches Rambonnet; idem zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames A. M. H. Mooren, C. M. Ottow en de heer D. G. Boswijk.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaat-examen wis- en natuurkunde, letter 1, mejuffrouw L. H. F. Nauta.

* * *

Ir. A. W. F. Middelberg, voorheen scheikundige bij de N.V. Organon is thans werkzaam als scheikundige bij de N.V. A.K.U. te Arnhem.

* * *

Drs. J. Th. G. Overbeek (Utrecht), is benoemd tot scheikundige bij de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

* * *

Nederlandsch Congres voor openbare Gezondheidsregeling. De algemeene ledenvergadering zal worden gehouden op Zaterdag 28 Juni te Utrecht. Na een huishoudelijke vergadering zal

een wetenschappelijke vergadering, aanvangende te 11 uur 15, plaats vinden. Hiervoor is als onderwerp gekozen het reuma-vraagstuk. De sprekers zijn:

Prof. Dr. W. H. Kuenen (Leiden), De prophylaxe van het reuma.

J. van Breemen, arts (Amsterdam), De physische-(orthopaedische-) therapie van het reuma.

Dr. J. Goslings, arts (Leiden), De inwendige behandeling van het reuma.

Dr. P. Muntendam, arts (Groningen), De organisatie der reumatiek-bestrijding.

* * *

Bulletin van de Centrale voor Non-Ferro-Metalen in België.

Wij ontvingen het eerste nummer van een nieuw Belgisch maandblad, dat door de Centrale voor non-ferro-metalen, zoowel in het Nederlandsch als in het Fransch, wordt uitgegeven. Het blad wordt kosteloos toegezonden aan al diegenen, die in België non-ferro-metalen produceeren, bewerken of er handel in drijven, kortom aan allen, wier bedrijvigheid op een of andere manier aan de Centrale onderworpen is. Het doel van het blad wordt in een voorwoord als volgt omschreven:

„Dit blad zal niet alleen de raadgever van het organisme zijn waardoor het uitgegeven wordt, maar tevens een technisch tijdschrift en een tribune.

Als officieel blad van de Centrale zal het alle belanghebbenden op de hoogte houden van de door de Directie ter uitvoering der verordeningen uitgegeven omzendbrieven, alsmede van de mededeelingen en inlichtingen welke deze belanghebbenden in hun betrekkingen tot onze afdelingen zullen helpen; als technisch tijdschrift zal het algemeene industrievraagstukken, bijzondere technische punten, economische vraagstukken met betrekking tot de metalen, marktberichten en financieele berichten omtrent de ondernemingen, enz. behandelen; als tribune zal het de gelegenheid bieden aan allen die aan ons blad hun vrijwillige en spontane medewerking willen schenken, hun kennis tot onze beschikking te stellen.”

Het eerste nummer vangt aan met een artikel, getiteld: „Het zink: nationaal metaal”, van de hand van Prof. Dr. Ir. Robert de Strijcker, directeur van het Instituut voor Metallurgie aan de Universiteit te Leuven. Het bevat voorts Industriele overeenkomsten, Overzicht van de markt voor non-ferro-metalen, Financiële inrichtingen, Officiële mededeelingen en een rubriek „Over de voorschriften, uitgevaardigd door de Centrale”.

CORRESPONDENTIE.

Wie kan inlichtingen geven over de eischen, die aan goed vormzand gesteld worden door ijzergieterijen en door koper-eventueel bronsgieterijen? Wat verstaat men onder het vetgehalte en hoe bepaalt men dit?

VERBETERING.

Op blz. 225, 2e kolom, regels 7 en 8 v.o., lees: werkte hij in het laboratorium van Dr. B. van Dijken te Rotterdam (waaraan ook Dr. Jorissen verbonden was).

VRAAG EN AANBOD.

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

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

Ter overneming gevraagd:

E. Jospes, Heparin, its chemistry, physiology and applications in medicine, 1939.

Het Hormoon (Organon), alle jaargangen.

Ellis, The chemistry of synth. resins, deel I en II geb.

A. Haas, Einführung i. d. theor. Physik (2 dln.) 1930.

Ter overneming aangeboden:

Ostwald—Luther, Physiko-chemische Messungen.

de Haas, Thermodynamica.

Chem. Weekblad 1908 t/m 1939 geb.; 1940 in afl.

Rec. trav. chim. 1920 t/m 1932 geb.

Holleman, Anorg. Chemie, 5e dr., 1915.

Lunge & Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Band 2 u. 4, 6. Aufl.

R. Abegg u. Fr. Auerbach, Handbuch d. anorg. Chemie: 2. Band, Abt. 1 u. 2; 3. Band, Abt. 1, 2 u. 3; 4. Band, Abt. 1 u. 2.

J. Alexander, Colloid chemistry; vol. IV, technical applications, 1932, 734 pp.

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

Economische Berichten.¹⁾

Nederland.

Distributie van vaste brandstoffen. De Secretaris-Generaal van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart vestigt er de aandacht op, dat ten aanzien van de distributie van vaste brandstoffen niet de regel geldt, dat de desbetreffende bonnen bij het afleveren der goederen door den koper afgegeven en door den verkooper in ontvangst genomen moeten worden.

Voor vaste brandstoffen geldt hetgeen ook is bepaald voor de aflevering van melk, namelijk, dat de bonnen vóór of gelijktijdig met de aflevering der goederen aan den verkooper moeten worden ter hand gesteld.

Betalingsverkeer met Hongarije. Oude verplichtingen. Het Nederlandsche Clearinginstituut maakt bekend, dat de termijn, binnen welke dient te worden gestort wegens oude verplichtingen (oude Pengö-verplichtingen tegen den koers van 100 Pengö — f 36,519) is verlengd tot en met 30 April 1941.

Chemische producten. Commissie van Advies. In verband met de instelling van een Commissie van Advies ten behoeve van den Secretaris-Generaal van Handel, Nijverheid en Scheepvaart en van den Directeur van het Rijksbureau voor Chemische Producten, zijn in de Stcrt. van 17 dezer dienovereenkomstig wijzigingen aangebracht in de Chemische Productenbeschikking 1941, no. 1, de Acetonbeschikking 1939, no. 1, de Pyriet en Zwavelzuurbeschikking 1939, no. 1, de Teerbeschikking 1940, no. 1, de Zeepbeschikking 1939, no. 1, de Beenderbeschikking 1939, no. 1, de Verf- en Verfgrondstoffenbeschikking 1940, no. 1, en de Hars-, Gom- en Terpentijnbeschikking 1940.

Spijsvetten en -oliën. Inleveren van voorraden. Ingevolge een Besluit van den Secretaris-Generaal van het Departement van Landbouw en Vissscherij, opgenomen in de Stcrt. van 17 dezer, is hij, die een hoeveelheid spijsvetten, spijsoliën of vetzuren voorhanden of in voorraad heeft, indien de Nederlandsche Zuivelcentrale (Afdeling Margarine, Vetten en Oliën), dit verlangt, verplicht, deze hoeveelheid c.q. een gedeelte daarvan bij haar in te leveren op een nader te bepalen tijdstip en wijze.

Voor de spijsvetten, spijsoliën of vetzuren, welke aldus zullen zijn ingeleverd, wordt een bepaalde vergoeding toegekend.

Voorts is bepaald, dat de houders van voorraden spijsvetten, spijsoliën of vetzuren, die verpakkingsmateriaal, hetwelk voor de verpakking van genoemde producten kan dienen, voorhanden of in voorraad hebben, verplicht zijn bij bovenbedoelde inlevering de door de Centrale aan te wijzen verpakkingen aan haar in bruikleen af te staan tegen een bepaalde vergoeding.

België.

In-, uit- en doorvoervergunningen. Krachtens de bevoegdheid verleend aan den Secretaris-Generaal van het Ministerie van Landbouw en Voedselvoorziening bij besluit van 3 April 1941, waarbij een vergunning wordt vereischt voor den in-, uit- en doorvoer van sommige producten, wordt de Centrale Dienst voor contingenten en vergunningen bevoegd verklaard om namens den Secretaris-Generaal van het Ministerie van Landbouw en Voedselvoorziening, de in- en doorvoervergunningen voor de in dit besluit opgenoemde producten af te leveren.

De uitvoervergunningen voor diezelfde producten worden afgeleverd door den dienst voor vergunningen van de Nationale Landbouw en Voedingscorporatie, 4, Wilbroeckschekaa, te Brussel.

Zweden.

Algemeen uitvoerverbod. Van het algemeene uitvoerverbod in Zweden zijn eenige goederen uitgezonderd, te weten: veldspaat; kwarts; graniet; gneis en andere harde steensoorten in ruwe blokken; ontwikkelde Zweedsche bioscoopfilms en allerlei drukwerken.

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