

# 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, Prof. 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.  
Redactiebureau: 's-Gravenhage, van Alkemadeaan 9, telefoon 776480.

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. — Sectie voor organische chemie. — Secties voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie. — Bond voor Materialenkennis. — Mejuffrouw Ir. A. C. van Vreeswijk, De uitvoering der fluiditeitsmeting van oplossingen van cellulose in koperoxydammoniak. Toepassingen van de bepaling voor de textiel-, papier- en waschindustrie. I. — Dr. A. C. van Schuffelen, Eenige in de landbouwscheikunde toegepaste microchemische methoden. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalialia. — Correspondentie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en Aanbod. — Economische berichten.

## Agenda van Vergaderingen.

- 25 October: Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging (Amsterdam): H. den Hartog, Processen in Geiger-Müller-tellers (met demonstratie). E. M. Bruins, Nieuwere uitkomsten en toepassingen van de theorie der showers. Zie Chem. Weekblad, pg. 594.
- 29 " 59ste ledenvergadering van den Bond voor Materialenkennis (Amsterdam): Het breukverschijnsel bij verschillende materialen. Zie Chem. Weekblad, pg. 597.
- 29 " Cursus in Gezondheidstechniek (T.H. Delft): J. P. Bijl, arts, Hygiëne en gezondheidstechniek vóór het midden der 19e eeuw. Zie Chem. Weekblad, pg. 611.
- 7 November: Amsterdamsche Chemische Kring (Amsterdam): Dr. G. A. van Klinkenberg, De chemie der hypofyse hormonen. Zie Chem. Weekblad, pg. 611.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING (Van Alkemadeaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

## VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 31: Boom (drs. E.), Amsterdam-C., Wijde Heistee 4.  
" 39: Dorp (drs. G. C. Th. van), Katwijk aan Zee, Beukelszoonstraat 12.  
" 48: Hammen (Dr. J. P. van der), den Haag, Johan van Oldenbarneveldlaan 89, octrooigemachtigde b. h. Ned. Octrooibureau.  
" 50: Hermans (Dr. J. J.), Oegstgeest, Louise de Coligny-laan 26.  
" 53: Houten (H. van), chem. cand., Amsterdam-Z., Jan Luykenstraat 20bv.  
" 61: Kwik (Ir. H. T.), den Haag, Pletterijstraat 75.  
" 70: Mulders (Mej. Dr. Ir. E. M. J.), Rijswijk (Z.H.), Koninginneweg 2.  
" 71: Nicolai (Dr. J. R.), Wageningen (post Bennekom), Grindweg 225, p.a. Lindenhovius.  
" 72: Nix (Ir. M. J.), Voorburg, Oosteinde 20.  
" 75: Petri (Mej. dra. E. M.), den Haag, Ruychrocklaan 100.  
" 78: Riet (Ir. G. van), Wageningen, Borneostraat 4.  
" 87: Steyn Parvé (Mej. dra. E. P.), Amsterdam-C., Keizersgracht 18A, ass. lab. v. physiologische chemie, Gem. Univ.  
" 97: Weg (Mej. Ir. C. A. van de), Delft, Oude Delft 2.

\* \* \*

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat gemaakte afspraak, zoowel over Vereenigingszaken 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 Zaterdag van 9.30—12 uur.

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

## Sectie voor organische chemie.

Op Zaterdag 13 December te 's middags 14 uur zal een sectievergadering worden belegd. Dengenen, die een voordracht willen houden, wordt verzocht dit op te geven aan de secretaresse Mevrouw Dr. A. J. P. Wibaut—van Gastel, Minerva-plein 10 V, Amsterdam-Z.

## Secties voor Fysische chemie en Kolloïdchemie.

Vereenigde vergadering van de sectie voor fysische chemie en de sectie voor kolloïdchemie op Zaterdag 13 December a.s., te Amsterdam. Dengenen, die op deze vergadering een voordracht wenschen te houden, wordt verzocht dit zoo spoedig mogelijk met vermelding van onderwerp en spreektijd op te geven aan ondergeteekende:

Dr. J. C. DERKSEN,  
Helmerslaan 83, Eindhoven.

## Bond voor Materialenkennis.

Op Woensdag 29 October 1941 zal in het Koloniaal Instituut, Linnaeusstraat 2a, Amsterdam (ingang groote hek) de 59ste ledenvergadering worden gehouden.

Programma: *Het breukverschijnsel bij verschillende materialen.*

- Opening.
- 2.00—2.45 uur Prof. Dr. C. Zwicker (Delft): Breukverschijnselen bij kristallijne stoffen.
- 2.45—3.00 " Discussie.
- 3.00—3.30 " Pauze.
- 3.30—4.15 " Dr. Ir. R. Houwink (Wassenaar): Breuk bij amorphe en organische materialen.
- 4.15—4.30 " Discussie.
- Sluiting.

De secretaris, J. W. JANZEN,  
's-Gravenhage, Eikstraat 17.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.

Zie blz. 612.

532.13 : 677.462 : 620.193.4  
 DE UITVOERING DER FLUIDITEITSMETING  
 VAN OPLOSSINGEN VAN CELLULOSE IN  
 KOPEROXYDAMMONIAK \*).

Toepassingen van de bepaling voor de textiel-,  
 papier- en waschindustrie. I,

door

A. C. VAN VREESWIJK.

*Korte inhoud:*

In dit artikel wordt een overzicht gegeven van de methodiek (V—VIII) en van de toepassingen (X) der fluiditeitsmeting van oplossingen van cellulose in koperoxydammoniak. De groote waarde van de fluiditeitsmeting is gelegen in het feit, dat men hierdoor in zeer vele gevallen een middel heeft om na te gaan, of katoen of een ander product, opgebouwd uit cellulose, een chemische aantasting heeft ondergaan, hetzij tijdens de fabricage of afwerking, hetzij in het gebruik of bij de waschbehandeling.

De fluiditeitsmeting wordt door den Rijksvezeldienst uitgevoerd met den capillairviscosimeter (VI) en in speciale gevallen met den microviscosimeter (XI). Bij de beschreven methode wordt voor het bereiden van de cellulose-oplossing en voor het meten van den fluiditeitscoëfficiënt van deze oplossing hetzelfde instrument gebruikt. Hierdoor wordt op een eenvoudige wijze de nadeelige invloed van de inwerking van de lucht op de cellulose-oplossing practisch uitgeschakeld. Achtereenvolgens wordt besproken de bereiding van het oplosmiddel koperoxydammoniak (V), het calibreeren van den capillairviscosimeter (VI) en de eigenlijke uitvoering der fluiditeitsmetingen (VII), waarna in hoofdstuk VIII nog eenige opmerkingen volgen over de meest gewenschte concentratie der cellulose-oplossingen, de nauwkeurigheid der metingen en den invloed van het nitriet- en ammoniakgehalte van de koperoxydammoniak op de resultaten der metingen.

Dank zij de ervaringen, opgedaan bij de fluiditeitsmeting, is het thans mogelijk de mate van de aantasting na te gaan, die textielproducten in de bleekerij, ververij, wasscherij, enz. ondergaan en eischen dien-aangaande op te stellen (X). Als hoogst toelaatbare waarde voor den fluiditeitscoëfficiënt van nieuwe, met hypochloriet gebleekte, afgekookte, niet gemerceriseerde katoen in een één-procentige oplossing van cuoxam kan 2 rhé's worden aangenomen. Het Shirley Institute meet de fluiditeit van half-procentige oplossingen en stelt als grenswaarde 10 rhé's, hetgeen, naar wij aantoonen, op denzelfden eisch neerkomt. Is de fluiditeit van met hypochloriet gebleekte katoen hooger, dan is het materiaal overbleekt. Voor gemerceriseerde, met hypochloriet gebleekte, gekookte katoen is de hoogst toelaatbare fluiditeit in een één-procentige en half-procentige oplossing resp. 3.5 en 13 rhé's. Aan geverfde en bedrukte katoen kan men in het algemeen dezelfde eischen stellen als aan ongeverfde, gebleekte katoen. Voor linnen zijn nog geen bepaalde grenswaarden aan te geven. Het is echter waarschijnlijk, dat de maximaal toelaatbare waarde voor den fluiditeitscoëfficiënt van gebleekt

linnen iets hooger zal liggen dan die van gebleekte katoen.

De fluiditeitscoëfficiënt van een goede viscosezijde bedraagt in een twee-procentige oplossing 10—13 rhé's, voor een koperzijde is deze waarde ongeveer 4 rhé's.

In de papierindustrie heeft men in de fluiditeitsmeting eveneens een middel om na te gaan of de celstof tijdens het ontsluiten of het bleeken niet te sterk chemisch is aangetast. Bepaalde eischen konden hier door de verscheidenheid der grondstoffen nog niet worden vastgesteld. Teneinde toch een indruk te geven van de grootte der fluiditeitscoëfficiënten van verschillende celstoffen, zijn hierover eenige gegevens opgenomen (X).

Met het oog op de beoordeeling van de chemische aantasting, die katoen ondergaat tijdens het waschproces, werd het verband vastgesteld tusschen den fluiditeitscoëfficiënt en het sterkteverlies van een katoenen weefsel tengevolge van de inwerking van natriumhypochlorietoplossingen (IX). Hierdoor is het mogelijk, om met een voor de practijk voldoende nauwkeurigheid, de achteruitgang in sterkte tengevolge van mechanische en chemische invloeden vast te stellen, waarbij onder chemische invloeden wordt verstaan, de inwerking der alkalisch reagerende wasch- en bleekmiddelen.

Met het oog op het onderzoek naar de oorzaak van beschadigen in geconfectioneerde weefsels wijst de microviscosimeter goede diensten (XI).

Ten slotte volgt nog een classificatie van de uit cellulose opgebouwde producten in verband met hun viscositeit (XII).

I. *Inleiding.*

In verschillende mededeelingen van den Rijksvezeldienst werden reeds resultaten besproken van fluiditeitsmetingen van oplossingen van cellulose in koperoxydammoniak, waarbij echter nooit meer dan oppervlakkig aandacht werd geschonken aan de methodiek der metingen. Gedurende de jaren, dat de Rijksvezeldienst deze methode bij zijn onderzoekingen toepast, kwam het nog wel eens voor, dat uit de practijk den dienst verzoeken bereikten om voorlichting bij het uitvoeren dezer metingen. Gezien het feit, dat deze verzoeken steeds menigvuldiger worden en de oorspronkelijke literatuur niet gemakkelijk bereikbaar is, lijkt het den dienst gewenscht, thans een uitgebreide beschrijving van de methodiek der fluiditeitsmeting te geven, welke is gebaseerd op de desbetreffende literatuur en getoetst aan zijn eigen jarenlange ervaring.

De fluiditeitsmeting is van groot belang voor die industrieën, die grondstoffen verwerken of bewerken, die in hoofdzaak of geheel uit cellulose bestaan, omdat hiermede de mogelijkheid is geschapen op een betrekkelijk eenvoudige en snelle wijze na te gaan of de cellulose al of niet chemisch is aangetast. Zonder de fluiditeitsmeting is dit slechts in enkele bepaalde gevallen mogelijk door middel van een physisch onderzoek. Een dergelijk onderzoek is niet alleen zeer omslachtig en tijdroovend, doch behoeft bovendien geen positief resultaat op te leveren, omdat een eventueel opgetreden chemische aantasting, niet altijd direct tot uiting komt in een verandering der physische eigenschappen.

\*) Figuren verstrekt door de schrijfster.

Ten aanzien van de te leveren producten worden den fabrikant in het algemeen wel leveringseischen gesteld. Het halve en heele product wordt daarom wel gecontroleerd, doch deze controle beperkt zich gewoonlijk tot een meer of minder uitgebreid fysisch onderzoek. Het behoort echter nog steeds tot de uitzonderingen, dat ook aandacht wordt besteed aan een chemische controle der grondstof. Schakelt men naast de fysieke controle de fluïditeitsmeting in, zooals we die hier zullen beschrijven, dan worden daardoor van de grondstof of het product eigenschappen bepaald, die niet op een andere wijze concreet kunnen worden vastgelegd. Deze stellen ons in staat om niet alleen een oordeel te geven over de kwaliteit van het onderzochte materiaal, maar tevens voorspellingen te doen over het vermoedelijke gedrag der producten in het gebruik. De eischen, aan het materiaal te stellen, zullen echter geheel verschillend zijn naarmate bijv. een gebleekt katoenen weefsel wordt beoordeeld of bijv. een celstof, die bestemd is als grondstof voor de kunstzijde- of papierfabricage.

Bij toepassing van deze methode dient men zich er wel rekenschap van te geven of men bij fluïditeitsmetingen van oplossingen van cellulose inderdaad gerechtigd is conclusies te baseeren op de gedane waarnemingen. Worden de metingen bijvoorbeeld uitgevoerd met verschillende soorten katoen, dan kan men de vraag stellen of alle katoen in zooverre chemisch gelijk is, dat hiervan in niet aangetasten toestand de fluïditeitscoëfficiënten eveneens gelijk zijn. We mogen als bekend veronderstellen, dat de katoenvezels groote verschillen in vorm vertoonen, waarvan die in de lengte reeds met het bloote oog waarneembaar zijn. Bij een microscopische beschouwing blijken er echter nog meer dimensieverschillen te bestaan, waarvan echter het meerendeel niet afhankelijk is van de katoenvariëteit of van de groeiplaats, doch ook bij de vezels van eenzelfde plant voorkomen.

Nu zijn in de literatuur geen directe gegevens te vinden of en in welke mate de chemische eigenschappen en meer in het bijzonder de fluïditeitscoëfficiënten van cellulose-oplossingen verband houden of variëren met de verschillende soorten katoen.

Het Shirley Institute geeft in een van zijn mededeelingen aan, zonder dit overigens met cijfers te staven, dat de fluïditeitscoëfficiënten van de verschillende soorten katoen, nadat deze met loog zijn afgekookt, praktisch gelijk zijn. Verder kunnen we hierover nog wel iets concluderen uit de onderzoekingen van Staudinger<sup>1)</sup>.

Staudinger en zijn medewerkers hebben met behulp van viscositeitsmetingen den polymerisatiegraad berekend van verschillende soorten cellulose, waarbij zij gebruik maakten van de door Staudinger afgeleide „viscositeitswet”. Deze viscositeitswet wordt zeker niet algemeen onderschreven. Afgezien echter van het feit of de onderstellingen, die Staudinger bij de afleiding van zijn „viscositeitswet” invoerde geheel door ons kunnen worden onderschreven, zijn de resultaten van de door hem en zijn medewerkers verrichte onderzoekingen wel vergelijkbaar en kunnen zij dienen als basis voor onze beschouwingen.

<sup>1)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932.

Uit hun onderzoekingen blijkt, dat de polymerisatiegraad van cellulose, onverschillig of deze bepaald is van ruwe katoen of verschillende soorten vlas, ramie, enz. een waarde heeft van omstreeks 2000. Voor linters, gemercenteriseerde katoen of gemercenteriseerde ramie worden iets lagere waarden gevonden en wel van ca. 1500.

Het is onze ervaring, dat stoffen als bovengenoemde, die een dergelijken hoogen polymerisatiegraad hebben, opgelost in koperoxydammoniak in de door ons toegepaste concentraties, zeer hoog visceuse oplossingen geven met een fluïditeitscoëfficiënt, die veel kleiner is dan één. Zooals we verderop zullen zien, is het voor de beoordeeling van het bleekproces van katoen slechts van belang of de fluïditeitscoëfficiënt een zekere maximum waarde niet overschrijdt en deze maximum waarde ligt hooger dan één. Worden nu waarden gevonden, die kleiner zijn dan één, dan heeft het op onze conclusies geen invloed of deze waarden veel of weinig kleiner zijn dan één. Op grond van deze overwegingen meenen wij, dat het wel verantwoord is, de fluïditeitsmeting, met inachtneming van zekere voorwaarden, te gebruiken om vast te stellen of katoen chemisch is aangetast, ook al is de katoen van onbekende herkomst.

## II. Het begrip viscositeit en fluïditeit.

De viscositeitscoëfficiënt en de fluïditeitscoëfficiënt, d. i. de reciproke waarde van den viscositeitscoëfficiënt, zijn een numerieke maat voor de vloeibaarheid van een vloeistof. Wij kunnen bijv. tegenover elkaar stellen hoog en laag visceuse vloeistoffen. Een voorbeeld van de eerste is olie, van de tweede alcohol, deze hebben dus resp. een lagen en een hoogen fluïditeitscoëfficiënt.

De fluïditeitscoëfficiënt kan o.a. berekend worden uit de waarde, die men vindt voor den tijd, die een zeker volume van een vloeistof nodig heeft om door een capillair te stroomen. In dit verband kan worden opgemerkt, dat voor de beweging van vloeistoffen over elkaar (lamellaire strooming) Newton de volgende formule heeft opgesteld:

$$\tau = \eta \frac{dv}{ds}$$

Hierin is  $\eta$  de viscositeitscoëfficiënt,  $\tau$  de schuifspanning en  $dv/ds$  het snelheidsverval. Als de waarden in deze formule in het C.G.S. stelsel worden uitgedrukt, dan is  $\eta$  uitgedrukt in  $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$ . De eenheid van deze coëfficiënt heeft den naam gekregen van een *poise*. Gebruikt men inplaats van den viscositeitscoëfficiënt den fluïditeitscoëfficiënt, dan wordt deze aangeduid met de letter  $\varphi$ . We krijgen dus  $1/\eta = \varphi$ ; de eenheid hiervan heet een *rhé*. Het voordeel van het gebruik van den fluïditeitscoëfficiënt is gelegen in het feit, dat deze een additieve grootheid is.

Uitgaande van de onderstelling van Newton, heeft Poiseuille een formule afgeleid voor de hoeveelheid vloeistof, die in een bepaalden tijd door een capillair stroomt. Deze luidt:

$$V = \frac{\tau}{8\eta} \frac{P_1 - P_2}{l} a^4,$$

waarin  $V$  = het volumevloeistof per tijdseenheid,  $P_1 - P_2$  = het drukverschil,  $l$  = de lengte en  $a$  = de straal van de capillair.

$\eta$  komt verder ook nog voor in de formule van Stokes, die deze heeft afgeleid voor de snelheid  $v$ , waarmee een kogel door een visceuse vloeistof omlaag valt. Hiervoor geldt:

$$v = \frac{mg}{6\tau\eta a}$$

waarin  $m$  = de massa van den kogel,  $g$  = de versnelling van de zwaartekracht en  $a$  = de straal van den kogel.

Bij het voorbeeld, dat we hierboven gaven van twee vloeistoffen, die in fluiditeit verschilden, hadden we in plaats van twee zuivere vloeistoffen ook oplossingen van verschillende stoffen in een willekeurig oplosmiddel als voorbeeld kunnen nemen. De fluiditeitscoëfficiënt is zoowel een maatstaf voor zuivere vloeistoffen als voor oplossingen.

Indien men dus producten, opgebouwd uit cellulose, eerst in het een of andere oplosmiddel tot oplossing brengt, kan men van de verkregen oplossing eveneens den fluiditeitscoëfficiënt bepalen. Als oplosmiddel voor cellulose wordt in ons geval gebruik gemaakt van een oplossing van koperoxydammoniak, die in het vervolg cuoxam zal worden genoemd.

Beschouwen we nu naast elkaar een oplossing van cellulose, bijv. katoen, in cuoxam en een oplossing van suiker in water, dan zijn, indien de concentratie aan opgeloste stof gelijk is genomen, deze twee oplossingen geheel verschillend. Oplossingen van suiker geven nl. pas een dik vloeibare siroop, wanneer de oplossing zeer geconcentreerd is en ca. 75 % suiker bevat. Oplossingen van katoen, d.w.z. van katoen die niet of in geringe mate chemisch is aangetast, zijn daarentegen reeds zeer visceus bij een lage celluloseconcentratie van bijv. 0.5 à 1 %.

Bij oplossingen van cellulose in cuoxam hangt de viscositeit echter niet alleen af van de concentratie der oplossingen, doch eveneens van de lengte der celluloseketens. Heeft men namelijk een oplossing van een bepaalde concentratie van chemisch niet aangetaste katoen, dan heeft deze door de veel grotere gemiddelde ketenlengte van de cellulose een veel hogere viscositeitscoëfficiënt dan een oplossing van chemisch aangetaste katoen van dezelfde concentratie. In het laatste geval is de gemiddelde ketenlengte kleiner en juist de grootte van deze gemiddelde ketenlengte bepaalt de mate van vloeibaarheid. Hierdoor hebben we omgekeerd in de viscositeits- of fluiditeitscoëfficiënt een maat voor de chemische aantasting, die een materiaal uit cellulose heeft ondergaan, mits met bepaalde factoren, als bijv. de wijze van aantasting, wordt rekening gehouden.

De fluiditeit van een cellulose-oplossing is, behalve van de beide genoemde factoren nog sterk afhankelijk van het oplosmiddel, waarvoor thans vrijwel algemeen de reeds genoemde oplossing koperoxydammoniak wordt gebruikt. Daar deze oplossing van koperoxyde in ammoniak van een vrij ingewikkelde samenstelling is, is het niet zoo eenvoudig oplossingen te bereiden, die een constante chemische samenstelling hebben. Bij toepassing van dit oplosmiddel doet zich bovendien de moeilijkheid voor, dat de cellulose, die in tegenwoordigheid van alkaliën reeds zeer gemakkelijk aan de lucht oxydeert, dit in nog veel snellere mate doet in tegenwoordigheid van koper, terwijl daarnaast

onder invloed van het licht eveneens nog een afbraak van de cellulose plaats heeft.

Door de bijzondere geaardheid van de cellulose-oplossingen mag de viscositeitscoëfficiënt niet berekend worden uit de formules, die hierboven werden gegeven. De onderstelling van Newton geldt namelijk alleen voor een vloeistofbeweging met lamellaire strooming, d.w.z. alleen voor vloeistoffen, die geen „structuurviscositeit” bezitten, zooals bijv. olie, alcohol of een suikeroplossing. Oplossingen van cellulose in cuoxam vertoonen daarentegen wel „structuurviscositeit” en voldoen daardoor niet aan de, door Newton gestelde voorwaarde. Hetzelfde geldt voor de wet van Poiseuille, zoodat  $\eta$  niet met behulp van de formule van Poiseuille mag worden berekend.

Om nu toch de fluiditeitscoëfficiënt te kunnen bepalen van oplossingen, die een dergelijke structuurviscositeit bezitten, heeft men zich op een andere wijze geholpen. Door het gebruik van gestandaardiseerde viscosimeters en door vergelijking van de uitstroomtijden van de cellulose-oplossingen met die van andere vloeistoffen met bekende fluiditeitscoëfficiënt, is het toch mogelijk de viscositeits- of fluiditeitscoëfficiënten van cellulose-oplossingen te meten.

In het verdere verloop van dit artikel zal worden aangegeven, hoe in het laboratorium van den Rijksvezeldienst een cuoxam-oplossing van constante chemische samenstelling wordt bereid en aan welke voorwaarden de viscosimeters en verdere hulpmiddelen bij deze metingen hebben te voldoen.

### III. Mogelijke viscosimetertypen.

De viscositeitscoëfficiënt is zoowel uit de formule van Poiseuille, als uit de formule van Stokes te berekenen. Zooals we zagen is de eerste formule gebaseerd op de strooming van de vloeistof door een capillair en de tweede op het vallen van een kogel door een vloeistof. Er zijn nu zoowel viscosimeters ontworpen, die op het eerste, als die welke op het tweede principe berusten. Deze twee typen viscosimeters onderscheidt men in de capillair- en de kogelviscosimeters. Bij hoge fluiditeiten zijn de uitkomsten met den capillairviscosimeter nauwkeuriger dan met den kogelviscosimeter; bij lage fluiditeiten is het omgekeerde het geval.

Bij het meten van de fluiditeit van cellulose-oplossingen werden aanvankelijk hogere concentraties toegepast dan thans het geval is. Tengevolge hiervan lagen de grenzen voor de viscositeitscoëfficiënten van chemisch niet en wel aangetaste katoen zeer ver uiteen. Daarom werd voor het meten van cellulose-oplossingen met een lagen viscositeitscoëfficiënt de capillairviscosimeter gebruikt en voor oplossingen met een hoogen viscositeitscoëfficiënt de kogelviscosimeter.

In het volgende hoofdstuk zullen we aan de hand van een literatuuroverzicht uiteenzetten waarom de Rijksvezeldienst den capillairviscosimeter toepast.

### IV. Beknopt literatuuroverzicht.

Ost<sup>2)</sup> is de eerste geweest, die het belang heeft ingezien van het meten van de viscositeit ter beoordeling van de kwaliteit van cellulose. Hij gebruikte

<sup>2)</sup> Ost, Z. angew. Chem. 24, 1892 (1911).

bij zijn metingen het type O s t w a l d-viscosimeter. O s t heeft zich wel rekenschap gegeven van de verschillende moeilijkheden bij dit soort viscositeitsmetingen. De door hem verkregen waarden zijn dan ook wel onderling vergelijkbaar, doch doordat hij de verschillende foutenbronnen niet heeft geëlimineerd, niet met die, welke met de huidige methoden worden verkregen.

Daarentegen werd bij de viscositeitsmetingen, uitgevoerd door G i b s o n, S p e n c e r e n M c C a l l<sup>3)</sup> zorg gedragen, dat lucht en licht geen invloed hadden op de resultaten der metingen. Voor hoge viscositeiten werd de kogelviscosimeter gebruikt, voor lage een capillairviscosimeter. Bij de laatste werd een waterstofatmosfeer toegepast. Door J o y n e r<sup>4)</sup> werd de methode met den kogelviscosimeter meer geperfectionneerd. Deze onderzoeker werkte met een twee-procentige cellulose-oplossing. Hierdoor kreeg hij zeer hoge en ver uiteenliggende waarden, reden, waarom hij zijn resultaten uitdrukte in de logaritmische van den viscositeitscoëfficiënt.

F a r r o w e n N e a l e<sup>5)</sup> gebruikten, evenals J o y n e r<sup>4)</sup> voor hoge viscositeiten een kogelviscosimeter, voor lage viscositeiten daarentegen een capillairviscosimeter volgens G i b s o n<sup>3)</sup>. Zij waren de eersten, die vonden, dat er een verband bestaat tusschen de viscositeit en de chemische aantasting, die katoen heeft ondergaan, wanneer deze aantasting wordt uitgedrukt in het sterkteverlies. Eveneens constateerden zij reeds, dat bij een hoge aanvangsviscositeit een aanvankelijk groote daling van de viscositeit practisch niet in de breekkracht tot uiting komt. Bij toepassing van een twee-procentige oplossing werden de veranderingen in de breekkracht pas groot, wanneer de viscositeitscoëfficiënt was gedaald tot beneden 1000 cp.

C l i b b e n s e n G e a k e<sup>6)</sup> hebben de oorspronkelijke methode met den capillairviscosimeter gehandhaafd, doch deze zeer veel verbeterd en vereenvoudigd. Inplaats van den invloed van de lucht uit te sluiten door het oplossen van de cellulose in de cuoxam in een waterstofatmosfeer te doen plaats vinden, voerden zij een nieuw type viscosimeterbuis in, waarbij het oplossen in het meetinstrument zelf kon gebeuren. Door het instrument geheel met het oplosmiddel te vullen, zoodat er geen lucht meer in achterbleef, werd de nadeelige invloed van de lucht geëlimineerd. Bovendien verlaagden zij de standaardcelluloseconcentratie van twee op een half procent. Hierdoor werden de waarden voor den viscositeitscoëfficiënt van niet aangetaste en sterk aangetaste katoen resp. 2.5 en 50 cp, die voor den fluiditeitscoëfficiënt resp. 40 en 2 rhé's. Zodoende werd het mogelijk, om zowel de viscositeit van chemisch niet aangetaste katoen, als die van chemisch sterk aangetaste katoen, na oplossen in cuoxam met één soort instrument nauwkeurig te meten.

Er zijn nog verschillende andere onderzoekers geweest, die weer geëxperimenteerd hebben met een kogelviscosimeter. Deze onderzoekingen zullen we ver-

der niet releveeren, daar de methode, zooals deze door C l i b b e n s e n G e a k e<sup>6)</sup> is ontwikkeld, thans de meest toegepaste is, wanneer moet worden beoordeeld, of en in welke mate, katoen of een ander celluloseproduct een chemische aantasting heeft ondergaan. Het Shirley Institute te Didsbury past deze methode toe bij het onderzoek van katoen en de TAPPI<sup>7)</sup> heeft ze als officiële standaardmethode opgenomen in haar voorschriften<sup>8)</sup> voor de keuring van celstof en papier. In navolging van het Shirley Institute past de Rijksvezeldienst deze methode al jaren met succes toe.

Bij het vaststellen van een standaardmethode hebben C l i b b e n s e n zijn medewerkers<sup>6)</sup> <sup>9)</sup> zich laten leiden door de overweging, dat naast de gewenschte nauwkeurigheid de wijze van uitvoering toch zoodanig moest zijn, dat de methode ook op industrie-laboratoria gemakkelijk zou zijn uit te voeren. Een eerste voorwaarde was, dat bij alle metingen eenzelfde soort instrument kon worden gebruikt en dat de concentratie van de oplossing altijd zooveel mogelijk gelijk was. Moet namelijk voor het meten van hoge viscositeitswaarden een ander instrument worden toegepast dan voor de lage waarden, dan krijgt men het bezwaar, dat het verband tusschen de waarden, met de beide instrumenten gevonden, niet bekend is. Hetzelfde bezwaar doet zich voor, wanneer men met één instrument werkende, verschillende concentraties moet toepassen om het geheele viscositeitsgebied te bestrijken. In het tweede geval moet het verband bekend zijn tusschen de waarden, die bij verschillende concentraties voor den viscositeitscoëfficiënt worden gevonden. Voor dit verband zijn wel een aantal formules afgeleid, doch hierop zullen wij niet nader ingaan.

Bij het uitvoeren der bepaling, zooals deze door C l i b b e n s e. m. <sup>6)</sup> <sup>9)</sup> is vastgesteld, wordt altijd, behalve bij kunstzijde, een concentratie van een half procent toegepast, waardoor, zooals we reeds opmerkten, met hetzelfde instrument zowel de fluiditeitscoëfficiënt van chemisch niet, als die van wel aangetaste cellulose voldoende nauwkeurig kan worden bepaald. Wij passen echter naast een één-procentige oplossing in gevallen, waarbij de cellulose practisch niet is aangetast ook een half-procentige oplossing toe, daar het in dergelijke gevallen met een half-procentige oplossing iets gemakkelijker manipuleeren is. Het verband tusschen den fluiditeitscoëfficiënt van een half- en een één-procentige oplossing werd door den Rijksvezeldienst experimenteel bepaald.

#### V. Methodiek der fluiditeitsmeting.

##### *De koperoxydammoniakoplossing en haar bereiding.*

Het „Fabrics Co-ordinating Research Committee” heeft in 1932 in een mededeeling<sup>10)</sup> de samenstelling aangegeven van de oplossing van koperoxydammoniak. In dezelfde samenstelling werd de oplossing later door C l i b b e n s e n L i t t l e<sup>9)</sup> toegepast,

<sup>7)</sup> Technical Association for the Pulp and Paper Industry.

<sup>8)</sup> TAPPI, T 206 m., Off. Text. Stand. Meth. of the Pulp and Paper Ind.

<sup>9)</sup> D. A. Clibbens en A. H. Little, Shirley Inst. Mem. 15, 25 (1936).

<sup>10)</sup> „Fabrics Research Committee”, „The Viscosity of Cellulose Solutions”, published by His Majesty's Stationery Office, London, 1932.

<sup>3)</sup> Gibson, Spencer en Mc Call, J. Chem. Soc. 117, 479 (1920).

<sup>4)</sup> Joyner, J. Chem. Soc. London 121, 1511 (1922).

<sup>5)</sup> F. D. Farrow en S. M. Neale, J. Textile Inst. 15, T 157 (1924).

<sup>6)</sup> D. A. Clibbens en A. Geake, J. Textile Inst. 19, T 77—T.92 (1928).

terwijl wij bij de fluïditeitsmetingen eveneens deze oplossing gebruiken. De oplossing van cuoxam bevat:

$15 \pm 0.1$  gram koper per liter

$200 \pm 5$  gram ammoniak per liter

minder dan 0.5 gram salpeterigzuur per liter.

Deze oplossing bevat minder ammoniak dan de oplossing, die door Clibbens en Geake<sup>6)</sup> in navolging van Farrow en Neale<sup>5)</sup> werd gebruikt en die met een oplossing werkten ter sterkte van 240 gram ammoniak per liter. Andere onderzoekers<sup>2) 3) 11)-12) 13) 14)</sup> gebruikten oplossingen, die soms totaal in samenstelling afweken van de hierboven genoemde.

Het oplossende vermogen en de fluïditeit staan echter in nauw verband met de samenstelling van de cuoxam. Daar de oplossing volgens Clibbens en Little een goed oplossend vermogen bleek te paren aan een behoorlijke stabiliteit, werd door ons hieraan ook de voorkeur gegeven.

De oplossing van cuoxam wordt verkregen door lucht te blazen door een geconcentreerde oplossing van ammoniak in water, in tegenwoordigheid van fijn verdeeld, liefst poedervormig koper en een weinig kristalsuiker. Bij dit doorblazen van de lucht gaat het koper in oplossing en vormt een koperoxyde-ammoniakcomplex. Daarnaast heeft echter ook nitrietvorming plaats. Dit nitriet komt voor, gebonden aan het koper-ammoniakcomplex. Het maakt dit onwerkzaam, waardoor het oplossend vermogen van de oplossing voor cellulose afneemt. Het is daarom noodig om de hoeveelheid nitriet in de oplossing beneden een zekere grens te houden.

Het is gebleken, dat in het algemeen losse katoen en garens kunnen worden opgelost in cuoxam, die 2 tot 3 gram salpeterigzuur per liter bevat, zonder dat er een noemenswaardige hoeveelheid niet-opgeloste celluloseresten overblijven. Worden daarentegen grotere stukken weefsel tot oplossing gebracht, dan is het mogelijk, zelfs wanneer het weefsel vrij sterk chemisch is aangetast, dat bij gebruik van oplossingen met een hoog nitrietgehalte een belangrijk gedeelte van de cellulose onopgelost blijft. In het algemeen zal een matig hoog nitrietgehalte geen overwegende bezwaren opleveren, mits men er slechts zorg voor draagt, dat bij het bepalen van de fluïditeit het te onderzoeken materiaal zoo fijn mogelijk wordt verdeeld. Het is echter wel gewenscht, dat het nitrietgehalte zoo laag mogelijk zij.

Bij het doorleiden van lucht door de ammoniakale oplossing wordt het koper geoxydeerd. Het systeem koper, zuurstof, sterke base (het koperammoniakhydroxyde) werkt als promotor bij de oxydatie van andere aanwezige en oxydeerbare stoffen, in dit geval de ammoniak. De bereiding van de oplossing moet daarom zoo snel mogelijk gebeuren, wat te bereiken is door een groot oppervlak aan koper en een fijne verdeling van de toegevoerde lucht. De aanwezige suiker vergemakkelijkt het oplossen van het koper en gaat de nitrietvorming tegen. Toch moet geen overmaat suiker

worden toegevoegd, daar deze zelf ook wordt geoxydeerd, waarbij zure producten worden gevormd, die weer een gedeelte van de oplossing neutraliseren en dus onwerkzaam maken.

Clibbens en Geake<sup>6)</sup> beschrijven een apparaat voor de bereiding van de cuoxamoplossing, bestaande uit een vijf-liter flesch met een centrifugaalroerder. In deze flesch wordt geprecipiteerd koperpoeder met sterke ammonia gebracht. Tijdens het roeren wordt lucht in de flesch geblazen, waarbij deze lucht eerst een waschflesch met sterke ammonia passeert. In 5 uren kan men een voldoende sterke oplossing bereiden.

Clibbens en Little<sup>9)</sup> maken de oplossing op dezelfde wijze, alleen op veel grotere schaal en in een ijzeren apparaat. Zij bereiden 50 liter tegelijk van deze oplossing.

Voor de bereiding van de cuoxam gebruikten wij tot voor kort de apparatuur, die beschreven is in de publicatie van Smit en Pfeiffer<sup>15)</sup>. Dit apparaat bestaat uit twee concentrische ijzeren buizen. De binnenbuis is gevuld met koperkrullen en 1.5 liter ammonia, de buitenbuis is gevuld met ijs, zout en water. Het geheel is omgeven door een kurkisolatie. De binnenbuis kan afgekoeld worden tot ongeveer  $-6^{\circ}\text{C}$ , een temperatuur, die, dank zij de isolatie, vele uren kan worden gehandhaafd. De buitenbuis is rechtstandig

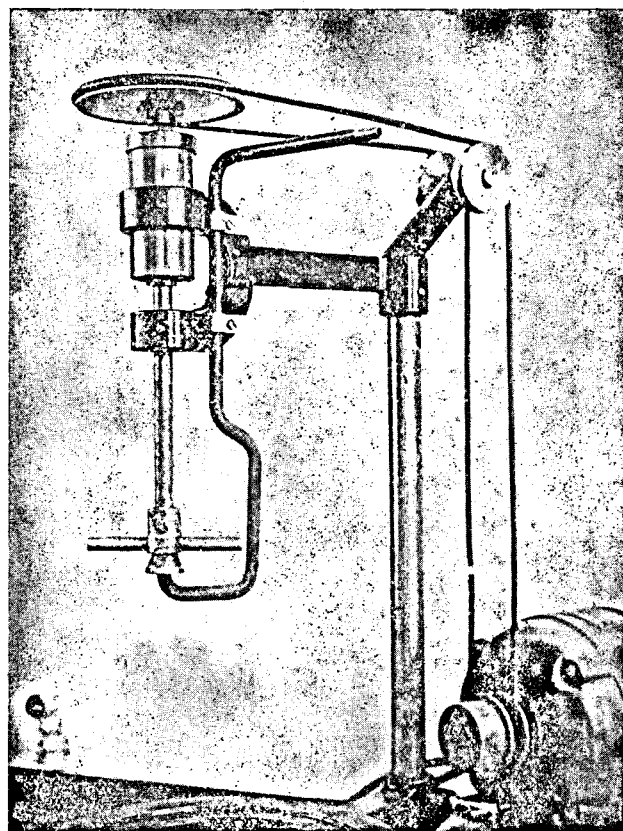


Fig. 1. Onderdeel der apparatuur ter bereiding van cuoxam: roerinrichting met invoerbuis voor lucht.

aan een vasten wand bevestigd. Door de vloeistof in de binnenbuis wordt lucht geblazen. Hoewel deze apparatuur in vele opzichten zeer bevredigend is,

<sup>15)</sup> R. Smit en J. C. Pfeiffer, „De viscositeit van oplossingen van katoen in koperoxyde-ammoniak”, Med. v. d. Rijksvezeldienst No. 57. Chem. Weekblad 35, 590 (1938).

<sup>11)</sup> British Cotton Industry Research Association, „The Fluidity of Cotton; Its Meaning and Importance to the Industry”, Aug. 1936.

<sup>12)</sup> Woolwich Research Department Report, No. 22, Pt. 3, 1923.

<sup>13)</sup> Small, Ind. Eng. Chem. 17, 515 (1925).

<sup>14)</sup> Beer en Hadfield, Aero. Res. Com., Reports and Memo. No. 1016, July 1926.

heeft deze één groot nadeel en dat is de moeilijkheid om het nitrietgehalte beneden de gestelde grens te doen blijven. Wordt de oplossing tijdens de bereiding niet gekoeld, dan is het nitrietgehalte zeker te hoog; verkleint men de reactiesnelheid door koeling, dan is men er toch nog niet altijd zeker van, dat het nitrietgehalte van de oplossing beneden de gestelde grens blijft, ook al voldoet de oplossing overigens wel aan de gestelde eischen.

Bij de bereiding van de cuoxam gebruiken wij thans een apparatuur, die slechts weinig afwijkt van de door Clibbens e.a.<sup>6) 9)</sup> beschrevene. Het apparaat bestaat uit een ijzeren, dubbelwandigen pot, die eventueel kan worden gekoeld en waarin een centrifugale roerder is aangebracht, benevens een invoerbuis voor de lucht. Fig. 1 geeft een afbeelding van de apparatuur, doch zonder den dubbelwandigen pot. De invoerbuis eindigt in een naar boven omgebogen gedeelte, waardoor de lucht wordt geleid in de trompetvormige uitmonding van den roerder. De beide zijarmen van den roerder zijn hol. De ingeblazen lucht wordt via deze zijarmen homogeen en fijn verdeeld tijdens het roeren. Het roerwerk maakt ca. 480 omwentelingen per minuut. In het vat wordt gebracht 105 gram fijn koperpoeder en  $1\frac{3}{4}$  liter 25-procentige ammonia, waarin tevoren  $1\frac{3}{4}$  gram kristalsuiker is opgelost. Het verdient aanbeveling om het koperpoeder vóór het gebruik met 25-procentig zwavelzuur te behandelen en het met water uit te wasschen, ten einde eventuele oxydatieproducten te verwijderen. De lucht wordt ingeblazen met behulp van een dubbelwerkend aquariumpompje met een capaciteit van 50 liter per uur. Het is echter voldoende om de halve hoeveelheid lucht door te blazen. Voordat de lucht in het toestel komt, passeert ze een waschflesch, gevuld met 25-procentige ammonia. Er wordt lucht doorgeleid, totdat de oplossing de vereischte sterkte heeft, d.i. 15 gram of meer koper per liter. Dit duurt ongeveer één uur, wanneer niet wordt gekoeld. Leidt men inplaats van de lucht zuurstof door de oplossing, dan gaat de bereiding van de cuoxam wel sneller, doch het nitrietgehalte stijgt dan boven de gestelde grens. Wanneer de oplossing voldoende sterk is, stopt men den luchttoevoer en laat het niet in oplossing gegane koperpoeder gedurende ongeveer een half uur bezinken. Dan schenkt men de vloeistof af en laat deze een nacht over staan, waarbij zich alle niet opgeloste deeltjes afzetten. De heldere vloeistof wordt opnieuw afgeschonken, gecontroleerd op het gehalte aan koper, ammoniak en nitriet en door verdunnen op de vereischte sterkte gebracht. De gestelde oplossing wordt overgebracht in een standflesch met kraan. Op de oplossing wordt een laagje vloeibare paraffine geschonken, zoodat de cuoxam is afgesloten van de lucht, waardoor ontleding van de oplossing wordt tegengegaan. Om dezelfde reden moet de cuoxam liefst op een koele plaats en in het donker worden bewaard. Om aan deze laatste voorwaarde te voldoen, verdient het aanbeveling de standflesch aan de buitenzijde zwart te verven of met zwart papier te bekleden. De voorraadoplossing kan in een bruine flesch in een kast worden geplaatst, waarbij deze oplossing eveneens met een laagje vloeibare paraffine van de lucht wordt afgesloten.

Het koperpoeder, dat niet in oplossing is gegaan, wordt met zwavelzuur en water gewasschen en bij een volgende bereiding opnieuw gebruikt.

#### Analyse van de cuoxamoplossing.

Koper. Het kopergehalte wordt volumetrisch bepaald met kaliumjodide en natriumthiosulfaat, nadat de ammoniak en het salpeterigzuur zijn verdreven. Men gaat als volgt te werk:

In een Erlenmeyerkol van 300 ml wordt 5 ml cuoxam gepipetteerd. Bij gebruik van een verdeelpipet van 10 ml kan de cuoxam met den mond worden aangezogen. Men verdunt met een weinig water, voegt 20 ml 25-procentig zwavelzuur toe en kookt gedurende eenigen tijd tot alle ammoniak en salpeterigzuur uit de oplossing zijn verdreven. Een aanwijzing hiervoor heeft men, wanneer de karakteristieke lucht van de nitreuzen dampen niet meer wordt waargenomen. Verzuimt men alle salpeterigzuur uit te koken, dan wordt bij de titratie geen duidelijke omslag verkregen. Na afkoelen, wordt aan de oplossing 10 ml van een 30-procentige kaliumjodide oplossing toegevoegd, waarna het vrijgekomen jodium op de gewone wijze wordt getitreerd met natriumthiosulfaat.

Wanneer  $p$  is het aantal verbruikte gram-equivalenten natriumthiosulfaat per liter, dan is het kopergehalte van de oplossing in grammen per liter  $63.57 p$  (aeq.gew. van Cu = 63.57). De hoeveelheid koper in de cuoxamoplossing moet bedragen  $15 \pm 0.1$  gram per liter.

Het „Fabrics Research Committee“<sup>10)</sup> geeft een gewijzigde methode voor het bepalen van de hoeveelheid koper. Nadat door koken de ammoniak is verdreven, wordt een weinig broomwater toegevoegd en weer gekookt ten einde de laatste sporen salpeterigzuur te verwijderen. Daarna wordt de oplossing met ammoniak juist alkalisch gemaakt, een weinig ijsazijn toegevoegd en de hoeveelheid koper jodometrisch bepaald. De twee methoden bleken, indien zij naast elkaar werden toegepast, dezelfde uitkomsten te geven.

Ammoniak. De hoeveelheid ammoniak in de cuoxam wordt volumetrisch bepaald. Men kan dit hetzij door een directe, hetzij door een indirecte titratie doen. Wij passen de eerste wijze toe. Bij de berekening van de hoeveelheid ammoniak in de oplossing dient men er echter rekening mee te houden, dat naast de hoeveelheid zuur, die noodig is om de ammonia te neutraliseeren, ook een gedeelte van de totale hoeveelheid zuur wordt gebruikt ter neutralisatie van de, in het koperoxydammoniakcomplex voorkomende, hydroxylgroepen. Algemeen wordt aangenomen, dat cuoxam de samenstelling heeft  $\{Cu(NH_3)_4\}(OH)_2$ . Deze complexe verbinding bevat per atoom koper twee hydroxylgroepen. Bevat de oplossing  $C$  gram koper per liter, dan zijn ter neutralisatie van de hydroxylgroepen noodig  $\frac{C}{63.57} \cdot 2$  gram-equivalenten zoutzuur.

Wanneer nu  $p$  is het aantal gram-equivalenten zoutzuur, noodig om alle ammoniak en hydroxylgroepen in de cuoxam te neutraliseeren, dan wordt voor de neutralisatie van de ammoniak  $p - \frac{C}{63.57} \cdot 2$  gram-equivalenten zoutzuur verbruikt. De cuoxam bevat dus per liter  $(p - \frac{C}{63.57} \cdot 2) \cdot 17.03$  gram ammoniak. Bij de uitvoering der titratie worden 5 ml van de twintig maal verdunde oplossing van cuoxam

getitreerd met 0.1 *n* zoutzuur ten opzichte van methyloranje. De hoeveelheid ammoniak in de oplossing moet bedragen  $200 \pm 5$  gram per liter.

**Salpeterigzuur.** Het nitrietgehalte van de cuoxam kan men gasvolumetrisch bepalen met een nitrometer<sup>16)</sup>, doch ook titrimetrisch of colorimetrisch. Wij passen de laatste methode toe. Zij is ontleend aan de methode ter bepaling van het nitrietgehalte van water volgens **Griess-Romijn-van Eck**<sup>16)</sup> en beruist op de vorming van een azokleurstof uit  $\alpha$ -naphtylamine en sulfanilzuur in tegenwoordigheid van salpeterigzuur.

10 ml cuoxam worden met water tot het tienvoudige volume verdund. Van deze oplossing worden 10 ml geneutraliseerd door er zooveel zoutzuur 2 *n* aan toe te voegen, totdat de blauwe kleur bijna is verdwenen. Hierna wordt aangevuld tot 100 ml. Van deze oplossing wordt 1 ml in een colorimeterbuis gebracht, 4 ml van het reagens van **Griess-Romijn-van Eck** toegevoegd en aangevuld tot 100 ml. Na even omschudden laat men de oplossing 15 à 20 minuten staan, waarna de, in dezen tijd ontstane kleur wordt vergeleken met de kleur van een vergelijkingsoplossing, die tegelijkertijd als volgt wordt bereid:

Een voorraadoplossing van natriumnitriet, die per ml een bekende hoeveelheid nitriet bevat, wordt verdund tot een oplossing, die per ml bijv. 0.005 mg  $\text{NO}_2^-$  bevat. 1 ml van deze oplossing wordt, evenals de te onderzoeken oplossing, in een colorimeterbuis gebracht, 4 ml van het reagens van **Griess-Romijn-van Eck** toegevoegd en tot 100 ml aangevuld.

Het reagens van **Griess-Romijn-van Eck** bevat per 100 ml van een nitrietvrije, waterige oplossing 0.05 gram  $\alpha$ -naphtylamine, 0.50 gram sulfanilzuur, 4.45 gram wijnsteenzuur en 5 gram keukenzout.

Het nitriet voor de standaardoplossing bereidt men volgens **Treadwell**<sup>17)</sup>, uitgaande van natriumnitriet en zilvernitraat. Van het verkregen zuivere natriumnitriet wordt de standaardoplossing gemaakt.

631.423 : 581.192 : 545.83

#### EENIGE IN DE LANDBOUWSCHEIKUNDE TOEGEPASTE MICROCHEMISCHE METHODEN \*)

door

A. C. SCHUFFELEN.

Indien men onderzoeken uitvoert, waarbij de kennis der samenstelling van de stof noodig is, worden nu eens macro- dan weer micromethoden gebruikt om de gehalten der stof te bepalen.

De toepassing van micromethoden heeft meestal in die gevallen plaats, waar, als gevolg van de lage concentratie van het te bepalen element, de macromethode ongeschikt is. Bij de landbouwscheikundige onderzoeken is dit onder andere het geval bij de bepaling van het in water oplosbare deel van het fosfaat, dat

<sup>16)</sup> P. A. Meerburg en A. Massink, „Methodiek voor chemisch en bacteriologisch drinkwater onderzoek”, p. 29, 1934.

<sup>17)</sup> T. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, Band II, p. 295, 11e dr., 1927.

\*) Voordracht gehouden voor de sectie voor analytische- en microchemie op 24 Juli 1941 te Wageningen. Figuren verstrekt door den schrijver.

in den grond voorkomt; een analyse, die geregeld colorimetrisch wordt uitgevoerd.

Over deze min of meer gedwongen microchemische bepalingen, die als analysemethode op zijn minst even interessant zijn als de later te bespreken werkwijzen, wil ik echter vandaag niet spreken.

Wel wil ik uw aandacht vragen voor de toepassing van microchemische methoden in de landbouwscheikunde op die plaatsen, waar ze uit economische overwegingen de macromethoden verdringen. Dat ik in dit gezelschap van analytici tenslotte over de werkwijze en de eigenschappen zal spreken ligt in den aard van mijn gehoor. Maar ook naar aanleiding van de methodiek zijn eenige punten naar voren te brengen, die om hun eenvoud eenige belangstelling verdienen.

Bij de uitvoering van theoretische landbouwscheikundige onderzoeken, waarbij men de betrekkingen tusschen plantengroei, bodem en bemesting bestudeert, en ook bij de landbouwscheikundige onderzoeken voor de practijk, waarbij men de vruchtbaarheid van een grond, de mestbehoefte en de doseering der meststoffen bepaalt, is het steeds noodig een groot aantal analyses te verrichten. Dit wordt veroorzaakt door den aard van de studieobjecten, daar zowel de plant als de bodem aan velerlei variaties onderhevig zijn.

De landbouwscheikundige heeft daarom naast eischen omtrent betrouwbaarheid en nauwkeurigheid ook wenschen, die met de begrippen tijd en geld samenhangen, waaraan de te volgen werkwijze moet voldoen. Deze wenschen van snelheid, eenvoud, klein chemicaliënverbruik, laag gas- en waterverbruik, enz. zijn meestal in strijd met de eischen, die aan de nauwkeurigheid gesteld worden. Men mag daarom zijn verlangens niet aan de eischen laten voorafgaan, maar dient zich tevens over deze laatste te bezinnen.

Het vaststellen van de verlangde nauwkeurigheid van een bepaald onderzoek is niet de taak van den analyticus, maar die van den vakspecialist. Ik zal hier dan ook slechts terloops op ingaan, maar kan het als uitgangspunt en tevens ter vaststelling van de betekenis, die de twee te bespreken micromethoden in de landbouwscheikunde innemen, niet geheel missen.

Voor het practische scheikundige onderzoek van grondmonsters is het in de meeste gevallen voldoende, dat het resultaat van de analyse een besluit toelaat over den te nemen bemestingsmaatregel. In de practijk beteekent dit, dat men vaststelt, welke meststoffen toegediend en in welken vorm deze gegeven moeten worden. De doseering heeft meestal niet in verband met het grondonderzoek plaats, deze wordt tot heden toe — ofschoon onjuist — nog bijna geheel door het te verbouwen gewas bepaald. In principe zouden we dus kunnen volstaan met een analysemethode, die ons het antwoord op de vraag, of een grond al dan niet behoeftig is aan kalium, calcium, magnesium, phosphor, stikstof, enz. mogelijk maakt. Het resultaat van deze analyse zou een indeeling in twee (eventueel drie) groepen zijn, die we behoeftig of voldoende (eventueel arm — middelmatig — rijk) zouden kunnen noemen.

Uit verschillende overwegingen, zooals voorspellingen over het toekomstige gedrag van den grond, de behoefte van het te verbouwen gewas (in het bijzonder bij de overgangsgroep) en niet in het minst de „cijferzucht”, is men in de practijk tot verdere differentiatie overgegaan. In ons land en in vele andere is



het gebruikelijk de gesteldheid van den grond in een getal uit te drukken; in sommige streken past men echter een systeem toe, waarbij de gronden voor de waardeering in een aantal (meestal 6) groepen verdeeld worden.

Een voorbeeld hiervan kies ik uit de onderzoeken van V e n e m a<sup>1)</sup>, die een waardeering van tropische gronden samenstelde.

Tabel I.

Beoordeeling	P-getal	Relatief groepsverschil
Zeër hoog	7	33%
Hoog	5	66%
Matig hoog	2.5	65%
Matig	1.2	66%
Laag	0.6	66%
Zeër laag	0.3	

In de eerste kolom is een indeeling gegeven, die voor de verschillende voedingsstoffen gelijk kan zijn. In de tweede kolom is deze waardeering toegepast op den fosfaattoestand van den grond en daarvoor in cijfers uitgedrukt. Tabel I werd samengesteld door de resultaten van een bepaalde manier van fosfaatanalyse met gegevens uit de praktijk en met gegevens van proefvelden te vergelijken. *De basis is dus de praktische waardeering.*

Dat de waardeering van gronden in een aantal omschrijvingen, zooals kalium-hoog, magnesium-zeer laag, phosphor-matig, stikstof-zeer hoog, enz. voldoet, blijkt uit het feit, dat in Amerika steeds meer tot deze manier van beoordeeling wordt overgegaan en dat M o r g a n<sup>2)</sup> zich in staat acht op deze basis quantitative bemestingsadviezen te geven. Ook in onze tropen wordt als gevolg van het pionierswerk van V e n e m a meer aandacht aan deze werkwijze besteed, onder meer door het Bodemkundig Instituut te Buitenzorg en het Tabaksproefstation te Klaten. Op ons laboratorium is een onderzoek gaande over de betekenis van deze werkwijze voor de Nederlandsche gronden.

Naar mijn meening geeft de beschreven verdeling in groepen beter de waarde van het grondonderzoek weer, indien het althans over een praktische waardeering gaat, dan een cijfer, daar dit laatste een te groote nauwkeurigheid suggereert. Of het chemisch geïsoleerde deel van een voedingsstof ook juist dat gedeelte van de voedingsstof is, dat voor de plant ter beschikking komt, hangt behalve van de isolatietechniek van zoovele andere, slechts zeer onnauwkeurig bekende factoren af (structuur, gehalte aan actief materiaal, waterhuishouding van den grond enz.), dat een getal voor den niet deskundige misleidend nauwkeurig is. Het proefstation te Groningen<sup>3)</sup>, dat de werkwijze M o r g a n-V e n e m a afkeurt, laat zich niet duidelijk

over de gronden hiervan uit, zoodat we niet weten of dit aan het principe der indeeling in groepen of aan de methodiek te wijten is.

De belangstelling van den analyticus gaat echter uit naar de derde kolom van tabel I, waar de relatieve verschillen der groepen zijn weergegeven. Uit deze verschillen is immers de voor de analyse verlangde nauwkeurigheid af te lezen. We zullen voor een indeeling in groepen, zooals die in tabel I is aangegeven, slechts bepalingen behoeven te verrichten, die een onnauwkeurigheid van  $\frac{1}{2} \times 66$ , dat is afgerond 30% mogen hebben. Bij soortgelijke indeelingen voor de andere voedingsionen, is in sommige gevallen een wat nauwkeuriger bepaling noodig (zie tabel II). Indien echter zulke lage eischen aan de nauwkeurigheid gesteld worden, zijn we wel in staat aan de verlangens, die ik reeds opsomde, te voldoen. Bijna alle microchemische methoden — en deze komen in zoo hooge mate aan onze wenschen tegemoet — zijn met kleinere fouten behept. We kunnen daarom verder gaan en de techniek van de toe te passen micromethoden tot het uiterste vereenvoudigen. We maken van de micro-methode dan tevens een snelle methode. Door M o r g a n is deze vereenvoudiging sterk doorgevoerd, V e n e m a is op eenige punten veel minder rigoureuus geweest, toen hij de werkwijze van M o r g a n voor onze tropen geschikt maakte en tevens verbeterde.

Het principe van de methode M o r g a n-V e n e m a berust op de vergelijking van kleur en troebelingsreacties, dus colorimetrie en nephelometrie. Ofschoon ook andere onderzoekers deze werkwijze voor het onderzoek van grond en plantenmateriaal toepassen, zullen we ons tot de twee genoemde auteurs bepalen. Zij hebben het belangrijkste werk gedaan en de methoden der anderen wijken niet principieel van de hunne af.

M o r g a n en V e n e m a passen bij hun werkwijze de volgende vereenvoudigingen toe:

1. toepassing van de tastende methode (S c h o o r l<sup>4)</sup>; geen gebruik van dure instrumenten;
2. toepassing van druppelpipetten; geen gebruik van tijdroovende en voor het oog vermoeiende micropipetten of macroverdunningen met hoog waterverbruik;
3. toepassing van een standaardreeks met gehalten volgens de indeeling der grondgroepen; geen decimale reeks maar directe beoordeeling en waardeering van het monster zonder verdunningen (V e n e m a);
4. toepassing van een kleurenschaal of troebelingschaal zonder gebruik te maken van standaardoplossingen (M o r g a n).

Aan de hand van eenige bepalingen zal ik u deze werkwijze nader toelichten. Ik kies hiervoor die bepalingen, welke een indruk over de methodiek geven.

De kalium-bepaling wordt als nephelometrische bepaling met behulp van het in overmaat reagens onoplosbare kalium-natrium-cobalt-nitriet uitgevoerd. V e n e m a vergelijkt de troebeling, die in het extract van den grond na de toevoeging van het reagens ontstaat, met de troebeling van standaardoplossingen, die eveneens met dezelfde hoeveelheid reagens zijn bedeed. De standaardoplossingen hebben bruto dezelfde samenstelling als de extractievloeistof (een

<sup>4)</sup> N. S c h o o r l, Chem. Weekblad 27, 52 (1930).

<sup>1)</sup> K. C. W. V e n e m a, Orienterende bodemanalysen volgens de microchemische snelle methoden van M o r g a n (1938 — slechts in beperkten kring gepubliceerd).

<sup>2)</sup> M. F. M o r g a n, Bull. 392 v. h. Connecticut Agr. Exper. Stat. New Haven (1937).

<sup>3)</sup> Jaarverslag 1939—1940 v. h. Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek te Groningen.

natriumacetaat-azijnzuur mengsel, in eenige gevallen een oplossing van azijnzuur in water) en bevatten respectievelijk een hoeveelheid kaliumchloride, die overeenkomt met 18, 25, 35, 50, 60 en 70 mg  $K_2O$  per liter.

Van een zestal buisjes met platten bodem van  $10 \times 50$  mm wordt elk van 10 druppels van een der standaardoplossingen voorzien. Van de onbekende oplossingen worden ook telkens 10 druppels in een soortgelijk reageerbuisje gebracht. Achtereenvolgens worden daarna aan de buisjes toegevoegd 1 druppel reagens en 8 druppels isopropylalcohol. Na een minuut wordt omgeschud en twee minuten daarna kan de tastende beoordeeling plaats hebben. Ik behoef er in dit gezelschap geen nadruk op te leggen, dat zoowel de gebruikte reageerbuisjes als de druppelpipetten volkomen gelijk moeten zijn, wil men een reproduceerbaar en juist resultaat verkrijgen. Het plaatsen van de onbekende oplossingen in de standaardreeks kan men gemakkelijker maken door een lijnenkaart toe te passen. Deze kaart bestaat uit een reeks lijnenparen met verschillende dikten. De vergelijkende beoordeeling van de intensiteit der troebeling heeft plaats door de lijnen via de oplossing waar te nemen; de plaatsing van de onbekende oplossing in de standaardreeks is hierdoor veel objectiever mogelijk. Men waardeert nu den grond direct ten opzichte van zijn kaliumtoestand in: laag, matig, matig hoog, hoog, zeer hoog of uiterst hoog. Voor een verdere differentiatie naar de arme zijde (kleiner dan 18 mg  $K_2O$  per liter) moet worden ingedampt. Hiervoor wordt de volgende voor seriewerk zeer eenvoudige en elegante methode toegepast. Men brengt 40 druppels van het grondextract in een der

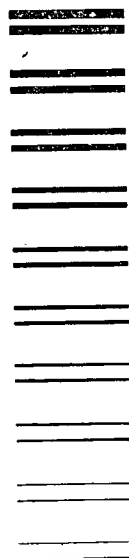


Fig. 1, 1/2 ware grootte.

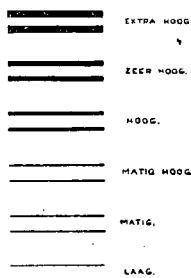


Fig. 2, 1/2 ware grootte.

molten van een druppelplaat en plaatst deze daarna in de droogstoof. Nadat het water verdampt is, wordt het residu in 20 druppels water opgenomen en hiervan worden 10 druppels voor de bepaling genomen. Het is nu mogelijk nog een differentiatie in twee trappen te maken, te weten zeer laag en uiterst laag (resp. 12 en 6 mg  $K_2O$  per liter).

Morgan maakt geen gebruik van standaardoplossingen, zooals we reeds opmerkten, maar vergelijkt de „zichtbaarheid” van verschillende lijnenparen zonder verder vergelijkingsobject; het lijnenpaar dat nau-

welijks meer te onderscheiden is bepaalt de groep, waarin de grond behoort. De lijnenkaart volgens Venema is in figuur 1, die volgens Morgan is in figuur 2 weergegeven.

Ofschoon Venema en ook Morgan voorschrijven de lijnen waar te nemen bij een verticale beschouwing door het reageerbuisje, bleek bij een op ons laboratorium verricht vooronderzoek het gunstiger te zijn, dit in horizontale richting te doen<sup>5)</sup>. Misschien wordt dit veroorzaakt door het feit, dat ons laboratorium in tegenstelling met vele andere bovenlicht heeft.

Voor de bepaling van het calcium-gehalte wordt gebruik gemaakt van de troebeling, die na toevoeging van natriumoxalaat ontstaat.

Morgan beoordeelt de troebeling met behulp van een intensiteitsschaal. Door via het buisje naar een zwarten achtergrond te kijken wordt de hoeveelheid „wit” beoordeeld. Een wit-grijs-zwarte schaal (fig. 3) geeft de verdeling in de groepen, waarin de gronden zijn verdeeld. Venema vergelijkt de troebeling in het grondextract met die van standaardoplossingen: ook hiervoor gebruikt hij de lijnenkaart (figuur 1).

extra hoog

zeer hoog

hoog

matig hoog

matig

laag



Fig. 3, 1/2 ware grootte.

De magnesium-toestand van den grond wordt in het extract vastgesteld door middel van de colorimetrische bepaling met titaangeel (methylbenzothiazol (1,3) 4,4' diazoaminobenzol-disulfozure natrium). Deze bepaling wordt uitgevoerd door 10 druppels van het grondextract in de holte van een druppelplaat te brengen en hieraan 1 druppel reagens (0,3 % titaangeel in methanol) en 3 druppels natriumhydroxyde toe te voegen. Na omroeren en 1 minuut wachten kan de geel tot roode kleur vergeleken worden. Morgan gebruikt voor de vergelijking een kleurenkaart, die de kleuren der overeenkomstige grondgroepen bevat. Venema vergelijkt met een zestal onder dezelfde omstandigheden behandelde standaardoplossingen. De reactie van magnesium met titaangeel wordt echter bij aanwezigheid van veel calcium gestoord. Deze storing treedt vooral op indien veel magnesium aanwezig is; ze uit zich in een sterkere kleur. Het is daarom noodig gevonden waarden, die hoog zijn, te controleeren. Dit geschiedt colorimetrisch met het minder gevoelige p-nitrobenzol-4-azoresorcinol. De hierbij gevormde blauwe lak is practisch ongevoelig voor calciumionen, zooals wij ook vroeger reeds konden aantonen<sup>6)</sup>.

<sup>5)</sup> J. M. v. d. Burgt en J. C. A. v. Doormaal, Verslag van een onderzoek betreffende de bruikbaarheid van de Morgan-Venema methode voor snel oriënteerend grondonderzoek (1941 — niet gepubliceerd).

<sup>6)</sup> A. C. Schuffelen, Een onderzoek over de mogelijkheid met p.o.dihydroxyazobenzol-p-nitrobenzol magnesium colorimetrisch te bepalen (1931 — niet gepubliceerd).

Tabel II.

Ion	Reagens	Techniek	Concentratie standaardoplossingen	Toelaatbare onnauwkeurigheid
Na	Zn-UrO-acetaat	nephel.	200—275—400—550—675—800 mg Na <sub>2</sub> O p.l.	15 0/0
K	Na-Co-nitriet	id.	18—25—35—50—60—70 mg K <sub>2</sub> O p.l.	15 0/0
NH <sub>4</sub>	Nessler	color.	1.2—2.5—6—12—25—50 mg NH <sub>3</sub> p.l.	36 0/0
Mg	Titaangeel.	id.	3—5—8—16—35—70 mg MgO p.l.	30 0/0
Ca	Na-oxalaat	nephel.	75—100—150—300—400—500 mg CaO p.l.	19 0/0
Fe	K-Fe <sup>+++</sup> -cyanide	color.	1.5—4—8—15—40—80 mg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> p.l.	36 0/0
Fe <sup>+++</sup>	KCNS	id.	id.	id.
Fe <sup>++</sup>	K-Fe <sup>+++</sup> -cyanide	id.	id.	id.
Al	Haemateine	id.	1—2.5—5—15—30—60 mg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> p.l.	39 0/0
Mn	Benzidine	id.	0.7—1.5—3.5—7—10—20 mg Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> p.l.	33 0/0
Zn	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + HgCl <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> CNS	id.	1—3—5—10—15—20 mg ZnO p.l.	28 0/0
Cu	Cupron	id.	0.5—1—2—5—7.5—10 mg CuO p.l.	29 0/0
Cl	AgNO <sub>3</sub>	nephel.	25—50—100—300—500—800 mg Cl p.l.	33 0/0
NO <sub>3</sub>	Diphenylamine	color.	3.5—10—20—35—50—90 mg NO <sub>3</sub> p.l.	34 0/0
NO <sub>2</sub>	Sulfanilzuur + phenol	id.	1.5—3—8—16—33 mg NO <sub>2</sub> p.l.	34 0/0
SO <sub>4</sub>	BaCl <sub>2</sub>	nephel.	30—60—150—300—450—600 mg SO <sub>4</sub> p.l.	36 0/0
PO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + SnCl <sub>2</sub>	color.	0.3—0.6—1.2—2.5—5—7 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p.l.	33 0/0
BO <sub>3</sub>	Curcuma	id.	1—3—5—10—15—20 mg B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> p.l.	28 0/0

Een samenvatting van de gebruikte reacties is in tabel II weergegeven, waarbij tevens de concentratie van de door Venema gebruikte standaardoplossingen en de gemiddelde toelaatbare onnauwkeurigheid is aangegeven.

Ik zal u niet vermoeien door al deze reacties uitvoerig te bespreken, een uitzondering wil ik echter nog maken voor de bepaling van mangaan. Voor deze bepaling wordt ook door Venema van een kleurenkaart gebruik gemaakt. Deze kleurenkaart bestaat uit een tiental schijfjes, die alle dezelfde kleur blauw hebben, echter in intensiteit verschillen. Voor het begin van een serie bepalingen vergelijkt men de intensiteit van het blauw, dat door de reactie tusschen het benzidine en de standaardoplossingen ontstaat met deze kaart en stelt op die manier telkens de schaal vast. Door daarna de onbekende oplossingen te behandelen kan men via de kleurenkaart de groep vinden, waarin het grondmonster ten opzichte van het mangaangehalte behoort. Door toepassing van deze werkwijze wordt zoowel rekening gehouden met de dagelijks verschillende omstandigheden (temperatuur, licht enz.) als met de wisselende kleurgevoeligheid van de analyst(en).

Bij het vooronderzoek<sup>5)</sup>, dat over de bepaling van eenige ionen volgens de werkwijze Morgan-Venema op ons laboratorium werd uitgevoerd, hebben we van eenige waarnemingen de middelbare fouten berekend. Daar het niet gaat over de verschillen, die met een of andere bekende macromethode gevonden worden, berekenden we deze middelbare fouten uit een aantal herhalingen, die bij eenige gronden werden uitgevoerd. Bij deze orientatie omtrent de te bereiken nauwkeurigheid met de te volgen methode bleken de middelbare fouten van de enkele waarneming tusschen 10 en 15 % te liggen (calcium-bepaling 11,6%, magnesium-bepaling 14,0% en kalium-bepaling 9,3%); Onder normale omstandigheden zal de fout van de methode, indien in enkelvoud gewerkt wordt, maximaal 2 1/2 tot 3 maal de middelbare fout bedragen, ze is dan ten hoogste 30%. Bij het werken in tweevoud, wat bij colorimetrisch en nephelometrisch onderzoek ook bij massawerk

noodig is, wordt de fout ten hoogste 20 %. Ze is dan van de door de tabel 3 gewenschte grootte.

De besproken werkwijze blijkt geheel aan het doel aangepast te zijn, zoodat geen verdere vereenvoudigingen, die ten koste van de nauwkeurigheid gaan, kunnen worden aangebracht. Dat de methode Morgan voldoet aan de boven gestelde eischen, lijkt me niet waarschijnlijk. Dat genoemde resultaten volgens de methode Venema slechts te bereiken zijn door nauwkeurig werk en het op den voet volgen der voorschriften (uitgezochte omstandigheden) behoeft ik in dit milieu van analytici niet aan te stippen. Men behoort steeds te bedenken, dat men een micro-methode toepast en deze zijn zeer gevoelig voor slordigheden. Venema drukt dit zoo raak uit met de opmerking: „Een snelle methode is geen knoelmethode”.

Gaarne wil ik nu uw aandacht nog vragen voor een tweede micromethode, die door ons gedurende eenigen tijd wordt gebruikt. Voor het massa-onderzoek van plantenmateriaal, het tweede door mij genoemde studieobject van den landbouwscheikundige, wenschen we ook een methode, die aan onze economische eischen tegemoet komt. De toe te laten onnauwkeurigheid is hier echter kleiner dan die, welke we bij het practisch grondonderzoek vaststelden. Zonder op verdere bijzonderheden in te gaan moeten we hier den eisch stellen, dat de fout ten hoogste ongeveer 10 % bedraagt. Voor de bepaling van de voor ons zoo belangrijke ionen Na, K, Mg en Ca zijn geen geschikte chemische micromethoden bekend, ook niet als we moderne hulpmiddelen toepassen. Wij gebruiken daarom een physische methode, die echter alleen door chemici wordt toegepast, zoodat we haar wel onder de microchemische methoden mogen plaatsen.

Door vele onderzoekers is de spectraalanalyse in de laatste decennien zoo uitgewerkt, dat ze als routine-analyse bruikbaar is geworden. Terwijl de boog- en vonkspectra een uitgebreide toepassing in de industrie vinden, wordt het vlamspectrum bijna uitsluitend bij de biologische onderzoekingen toegepast, omdat dit meer geschikt is voor de lichtere ionen.

Het is Lundegårdh<sup>7)</sup> geweest, die speciaal het gebruik van de vlamspectra heeft ontwikkeld. De quantitative spectraalanalyse met vlamspectra is een verfijning van de methode der vlamkleur, waarmee u allen wel eens een kwalitatieve analyse gedaan hebt en ook misschien onbewust de quantitative beoordeling — veel of weinig — deed.

Wanneer we ionen, die gemakkelijk in aangeslagen toestand gebracht kunnen worden, in een heete vlam

door ons toegepaste werkwijze plaats voor 80 spectrogrammen, die na elkaar kunnen worden opgenomen. Daar alle spectrogrammen in duplo worden gefotografeerd, wil dat zeggen dat men van 40 oplossingen het vlamspectrum kan opnemen. We spectrografeeren in volgorde, 5 standaardoplossingen, 30 onbekende oplossingen en daarna weer 5 standaardoplossingen. Al deze spectra worden onder gelijke omstandigheden — gas- en luchtdruk van de vlam, belichtingstijd,

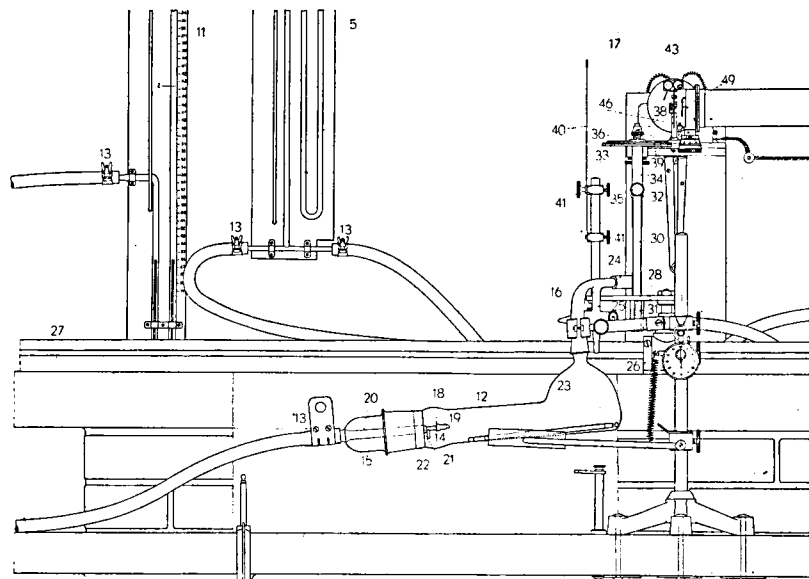


Fig. 4. Verstuiwingsvat (23), verstuiver (14), brander (30), spectrograaf (49).

brengen gaan ze licht emitteren. De golflengte van het uitgezonden licht is karakteristiek voor het element, de intensiteit van het uitgezonden licht is onder meer een functie van de concentratie van het element in de lichtbron. Door onder zeer reproduceerbare omstandigheden te werken is het mogelijk uit de intensiteit van het uitgestraalde licht de hoeveelheid van het desbetreffende element vast te stellen.

Hiertoe wordt de stof, waarvan we de samenstelling willen bepalen, opgelost en deze oplossing in de vlam

spleetbreedte enz. — opgenomen. Door een vergelijking van de laatste standaardreeks met de eerste kunnen we nagaan of eventueel storingen zijn opgetreden. Deze storingen kunnen zoowel het gevolg zijn van veranderingen in de verstuiwing of van de vlam, als van een verlopende gevoeligheid van de fotografische plaat. Kloppen de foto's der standaardreeksen niet met elkaar dan moet de serie overgenomen worden. In de practijk is dit slechts zelden het geval. De genoemde 30 onbekende oplossingen vertegenwoor-

Tabel III.

Omschrijving	Chemische methode	Spectrografische methode	Morgan en Venema-methode
Aard	micro of macro	micro	micro
Betrouwbaarheid	objectief	objectief	subjectief
Gevoeligheid	0.01 tot 1	1	0.1 tot 0.05
Onnauwkeurigheid	0.01 tot 0.1	1	2 tot 3
Meettraject	1 tot 50	1 tot 25	1 tot 10
Snelheid	totaal 0.3	1	—
	analyse 0.2	1	—
Kostprijs	2 tot 3	1	—
Documentatie	tamelijk goed	zeer goed	slecht

verstoven. Door Lundegårdh is een verstuiwingsinrichting ontworpen, die in figuur 4 tesamen met den brander is afgebeeld. De vloeistof wordt verstoven met de lucht, die als zuurstofbron voor de verbranding van het acetyleen dient. Met behulp van een spectrograaf wordt nu een foto van het spectrum genomen. Op een fotoplaat 9 × 12 is bij de laatste

digen bij een aschanalyse meestal 15 monsters, daar in één verdunning kalium en magnesium, in een andere verdunning calcium en natrium bepaald kunnen worden.

Het meettraject ligt voor natrium en calcium tusschen 0,02 en 0,50 mg-aeq p.l., voor kalium tusschen 0,2 en 5, voor magnesium tusschen 0,4 en 10 mg-aeq p.l. Doordat de spectra der standaard- en onbekende oplossingen te zelfder tijd ontwikkeld worden, ze staan immers op één gevoelige plaat, be-

<sup>7)</sup> H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente I, Jena (1928), II, Jena (1934).

hoeven we aan de reproduceerbaarheid van het ontwikkelproces niet al te hooge eischen te stellen.

Na het ontwikkelen, fixeeren, spoelen en drogen worden de desbetreffende spectraallijnen met behulp van een fotometer gemeten. Ook voor deze metingen is door Lundegårdh een thermoelectrische fotometer geconstrueerd, die speciaal aan de eischen, welke aan dit routinewerk gesteld worden, is aangepast. Bij dit soort metingen wordt niet het geheele spectrum gemeten, maar slechts dat deel dat bij een bepaalde lijn behoort. Men meet eerst alle 80 kaliumlijnen, daarna de 80 magnesiumlijnen, de 80-natriumlijnen en tenslotte de 80 calciumlijnen.

Op grafisch papier worden de berekende zwartingen van de standaard-oplossingen (berekend uit de galvanometeruitslagen, die bij spectraallijn en achtergrond behooren) tegen de concentratie afgezet en uit de zwarting der onbekende oplossingen door interpolatie hun gehalte bepaald. De fout, die met de spectraalanalytische methode gemaakt wordt, bedraagt voor de ionen Na, K en Ca ongeveer 10 %, voor het Mg-ion moeten we echter met een fout van 25 % rekening houden, zoodat de methode voor het laatste ion minder geschikt is<sup>8)</sup>.

Voor de bepaling van de ionen Na, K en Ca passen we de genoemde methode, nadat een langdurig onderzoek omtrent de betrouwbaarheid was voorafgegaan, sinds eenigen tijd met succes toe.

We gebruiken haar, zoowel voor de bepaling der samenstelling van plantenasschen als voor die bepalingen in gronden, waarbij een grootere nauwkeurigheid als met de methode Morgan-Venema bereikt kan worden noodig is, terwijl het toch ook weer niet noodig is met fouten van 1 % te werken, waarvoor we macromethoden zouden moeten toepassen. Dit is onder meer het geval bij de bepaling van de activiteit der verschillende ionen in den grond<sup>9)</sup>.

Dit onderzoek, waarmede we onlangs zijn aangevangen en waarbij een goede micromethode noodzakelijk is voor het serieonderzoek, zou zonder de spectraalanalytische methode moeilijk te realiseeren zijn.

Het is voor den onderzoeker, die geregeld serieanalyses heeft te verrichten, veel meer noodig dan voor den analyticus, die slechts enkele analyses van een bepaalde soort heeft te doen, dat hij zich over alle eigenschappen der te volgen werkwijze bezint.

In verband hiermede wil ik tot slot een tabel geven met eenige eigenschappen van drie door den landbouwscheikundige toegepaste analysemethoden. In deze tabel (no. III) is de eigenschap van de spectrografische analysemethode zooveel mogelijk gelijk aan I gesteld en die der andere daarmede verhoudingsgewijs vergeleken.

Tabel III is voor de vergelijkende beoordeeling van twee of meer uitgewerkte analysemethoden niet geschikt, omdat ze te globaal over het geheel der methode-groepen is samengesteld. Ze geeft daardoor te veel een gemiddelde weer. Voor het kiezen van een analyse, zoodat „the right analysis in the right place” komt, is het noodig dat uit een dergelijke samenvatting voor elk ion of ionengroep afzonderlijk ge-

<sup>8)</sup> A. C. Schuffelen, De quantitative analyse met vlamspectra en hare nauwkeurigheid, diss. Utrecht (1940).

<sup>9)</sup> R. Loosjes en A. C. Schuffelen, Proc. Acad. Wetenschappen Amsterdam 44, 475 (1941).

kozen wordt. Ik heb me hier echter bij deze globale vergelijking willen houden, het was slechts de bedoeling iets over de in de landbouwscheikunde toegepaste microchemische methoden te zeggen.

Wageningen, Landbouwscheikundig Laboratorium.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

613.62(022)

Geneeskundige onderzoeken en mededeelingen omtrent beroepsziekten. Overdruk uit het centraal verslag der Arbeidsinspectie over 1939, 70 pp., 17 × 24 cm, Den Haag, 1940, f 0.50.

Wat het aantal ongevallen betreft, komen de huidaandoeningen op de eerste plaats, daarop volgen de kooloxyde-vergiftigingen.

Er worden voorts verschillende gevallen beschreven van vergiftiging door chemicaliën, en een en ander mededeeld over stofbestrijding.

Moge deze nuttige uitgave vele lezers vinden.

H. A. J. Pieters.

\* \* \*

614.8(022)

Naleving der veiligheidswet en ongevallen. Overdruk uit het centraal verslag der Arbeidsinspectie over 1939, 130 pp., 17 × 24 cm, Den Haag, 1940, f 0.50.

Ook deze aflevering bevat vele belangrijke gegevens, waaruit ik er slechts enkele noem, die in verband staan met brandbare stoffen. Wij vinden dan de volgende oorzaken van explosies: het breken van een glazen vat met aether, het werken met een z.g. leeg benzinevat, en met een z.g. leeg zuurvast (waterstofontwikkeling), het ontsteken van benzine en van zwavelkoolstof door statische electriciteit, slordigheid in den omgang met brandbare vloeistoffen, het beproeven van de dichtheid van een reservoir (dat resten benzine bevatte) met zuurstof, het leegdrukken van een teeroliereservoir met perslucht, (pyrophore ijzerverbindingen), het aanmaken van een vuur met petroleum, ontsteking van een nevel van cacaopoeder door een straalkachel, soldeeren van een vat met filmafval.

H. A. J. Pieters.

\* \* \*

664(022)

W. Ziegelmeier, Oberregierungsrat beim Oberkommando des Heeres, Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen. Mit einer Darstellung der Lehre von der Kochwissenschaft, 2. Auflage. Th. Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1940, 401 pp., 87 Abb., RM. 9.—.

De eerste druk van dit boek verscheen in 1932 als een omwerking van het werk „Unsere Lebensmittel” van Roland (1916). Terwijl de leidende gedachte dezelfde was, nl. een leidraad te geven voor de bewaring van levensmiddelen om de aanzienlijke economische verliezen door kwaliteitsvermindering of bederf van onjuist behandelde levensmiddelen te voorkomen of te verminderen, week de behandeling van het onderwerp sterk af van die van Roland, daar zoowel in de voeding zelf als in de geheele voedingswetenschap zich groote veranderingen hadden voltrokken.

Bovendien achtte schr. den tijd gekomen, de kookkunst op strenger wetenschappelijke wijze te bestudeeren en te behandelen. Deze gedachte heeft op dit boek een bijzonder stempel gedrukt, waardoor het naast andere werken over levensmiddel- en voedingsleer een afzonderlijke plaats inneemt. Dat het daardoor ook in een behoefte voorziet, moge hieruit blijken, dat in 1940 een 2e verbeterde en aangevulde druk kon verschijnen.

Uit den inhoud vermeld ik hier een aantal onderwerpen, die het karakter van het boek nog nader aangeven (enkele opschriften afgekoort):

Veränderungen unserer Lebensmittel vor und nach dem Einkauf, der Markt- und Küchenabfall unter der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit in der Küche (Hoofdstuk 1, blz. 1—14); Veränderungen durch die Einwirkung von Wärme; Zweck und Theorie des Kochens; Zerteilungsvorgänge; das Garmachen; der Kochvorgang; Gase, Farbstoffe, Bildung Aromastoffe und Extraktivstoffe, Gerinnungsvorgänge, Quellungsvorgänge und die Bindemittel, Aenderung Kalorienwert und Nährstoffgehalt; Vitaminverluste beim Kochen und in der Industrie, Einfluss der Kochkiste (Hoofdstuk II, blz. 14—136); Frischhaltung durch Kälte (Hoofdstuk III); Veränderungen in den Koch- und Aufbewahrungsgeschirren (Hoofdstuk IV); Veränderungen durch Zellfermenten oder -enzymen und Mikro-organismen (Hoofdstukken V en VIII); Aufbewahrung unserer Lebensmittel (Hoofdstuk VII); Nahrungsmittelkonservierung (Hoofdstuk IX); Veränderungen in der Industrie und Landwirtschaft; Zusätze und technische Eingriffe (Hoofdstuk X); Versuche für Kurse und Unterricht (Hoofdstuk XI).

Laatstgenoemd hoofdstuk wijst er reeds op, dat dit boek in de eerste plaats is geschreven als leerboek, o.a. ten gebruike van huishoudscholen voor degenen, die met de toebereiding van levensmiddelen, bijv. voor groote instituten en voor het leger, belast zijn. De behandeling van de stof, die men hier en daar systematischer zou wenschen, is daarom ook minder grondig dan bijv. in het bekende werk „Ernährungslehre“ van W. Stepp, terwijl wat betreft literatuurverwijzingen, groote soberheid is betracht. Dit leerboek heeft een rijken inhoud, vooral ook van practische gegevens, zoodat men het gaarne ter oriëntatie over een onderwerp zal raadplegen.

J. F. Reith.

\* \* \*

663.83(022)

Fehr-Norrenberg, Likörfabrikation auf kaltem Wege.

Lehr- und Rezeptbuch der Likörfabrikation umfassend Nachbildungen berühmter französischer und holländischer Liköre, sowie Konsumbranntweine. 5. neubearbeitete Auflage. Verlagsgesellschaft Rudolf Müller, Eberswalde-Berlin-Leipzig CI, 1939, 123 pp., 15 × 21 cm, RM. 4.20.

Zoals de titel reeds aangeeft, worden uitsluitend recepten en werkwijzen beschreven, waarbij geen destillatie plaats vindt. Behalve van likeuren wordt ook een korte beschrijving gegeven van wijndestillaat, rum, arak, aquavit en moutwijn. Van de meeste producten worden de „Begriffsbestimmungen“ behandeld, welke de eischen van de Duitsche wet bevatten. De oplosbaarheid van aetherische oliën in alcohol-water mengsels, het bereiden van extracten en de filtratie zijn beknopt beschreven. Voor algemeene oriëntering is dit werkje zeer aan te bevelen.

A. B. Bijl.

\* \* \*

530.1(022)

Ernst Zimmer, Umsturz im Weltbild der Physik. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Max Planck, 5e erweiterte Aufl. Verlag Knorr und Hirth, München, 1940, 296 pp. mit 77 Bildern, 15 × 23 cm, RM. 4.50, geb. RM. 5.70.

De titel van dit boek zal bij menigeen andere verwachtingen omtrent den inhoud opwekken, dan in werkelijkheid wordt gegeven. De „Umsturz“ slaat dan ook meer op een vroegere periode der physische denkbeelden; in werkelijkheid vindt men een buitengewoon heldere en duidelijke schildering van den modernen ontwikkelingsgang der physica, bijgewerkt tot den allerlaatsten tijd.

Er zijn over dit boek reeds zoovele goede beoordeelin-

gen geschreven, dat een nieuwe welhaast overbodig mag heeten; de vijf drukken in ongeveer zes jaren spreken voor het feit, dat dit boek zijn weg onder een uitgebreiden lezerskring heeft gevonden; dit succes is dan ook ten volle verdiend.

De schrijver is er in geslaagd om den gedachtengang in de moderne physica begrijpelijk te maken en aldus tot een aanschouwelijk beeld van den huidige stand omtrent de structuur der materie te komen. De stijl is boeiend en helder; een groot aantal figuren dragen bij tot verduidelijking van den tekst.

Het is popularisering van de wetenschap in den besten zin van het woord en dat maakt het boek voor een wijden kring van lezers aanbevelenswaardig; docenten, studenten en ook lezers met geringere voorkennis, zullen van den inhoud met vrucht kennis kunnen nemen.

De typografische verzorging is uitstekend.

V. S. F. Berckmans.

\* \* \*

542.1 : 677(045)

Die Einrichtung von Textil-Laboratorien. Die Prüfmaschinen, Apparate, Geräte, Chemikalien usw. für Textil-Laboratorien sowie die Bezugsquellen dafür. Verlag Dr. O. Spohr, Dresden N 6, 1940, 12 × 17 cm, 67 + 16 pp., RM. 2.—.

Dit boekje is een overdruk uit Bd. IV van Handbuch für Textil-ingenieure und Textilpraktiker van denzelfden uitgever. Het bevat een opsomming, zonder verdere beschrijving, van benoedigheden voor textiel-laboratoria en de leveranciers in Duitschland hiervan.

A. Sarluy.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Amsterdamsche Chemische Kring.* Op 10 October heeft Ir. R. J. Forbes een voordracht gehouden met als onderwerp: „Uit het verre verleden van tin, brons, messing en zink“.

De geschiedenis dezer beide metalen is merkwaardig, omdat hunne alliages met koper lang bekend waren voor men vermoedde, dat in het gebruikte erts het metaal zink of tin school. Bij tin en brons is deze marge ruim 1000, bij zink en messing ruim 2000 jaren! Beide metalen spelen bijv. in de magie der oude volkeren en der alchemisten geen rol van beteekenis, een der beste bewijzen, dat zij laat ontdekt zijn.

Als oudste tinerts werd het cassiteriet ontdekt vóór 3000 v. Chr. (bij de goudwinning) als stroomtin. Het gewonnen tin (door reductie) werd met lood verwisseld en daarom gebruikt om koper te „verbeteren“. Aldus ontstond brons. De oudste bereidingswijze van brons is door verhitting van cassiteriet met carbonatische of oxydische koperertsen en houtskool, later gaat men over tot cementatie van ruw koper met cassiteriet en houtskool. Geleidelijk komt ook de exploitatie van bergtin op. In ongeveer 2600 v. Chr. leidt het groeiende tekort aan tin in het Nabije Oosten tot het zoeken van nieuwe bronnen, waardoor contact met de Europeesche tinvelden wordt gemaakt en tevens daar het begin der metaalbewerking wordt geënt. Eerst ongeveer 1500 v. Chr. gaat men het tinerts op tin verwerken en uit tin en koper brons samenstellen. De mengsels worden dan nauwkeuriger, brons in baren of blokken worden handelsartikelen. In den Romeinschen tijd wordt een ware tinindustrie gevestigd, welke eerst de mijnen van Spanje (en Frankrijk), dan in den loop van de tweede en derde eeuw van onze jaartelling Cornwall als centrum heeft. Steeds blijft stroomtin het voornaamste erts. Door de betrekkelijke kostbaarheid van tin vervalt men in den Romeinschen tijd weer in het gebruik van lood- en antimoon-bronzen voor voorwerpen, waarin de mechanische eigenschappen weinig beteekenis hebben, bijv. beeldjes, enz. Het Stannum der Romeinen beteekent eerst ruw lood, dan na 300 n. Chr. tin, het Grieksche woord kassiteros verspreidde zich met den tinhandel naar het Oosten tot in het Sanskriet. De tinmijnen van Malakka worden eerst vele eeuwen later ontdekt in den Arabischen tijd (achtste of negende eeuw), Banka eerst in 1710. Het zink komt eerst in de zestiende eeuw uit het Oosten, waar het enige eeuwen eerder werd gevonden. De productie in het groot moet in een luchtdichte retort ge-

schieden, is dus afhankelijk van den ontwikkelingsgang der destillatie, die op haar beurt eerst in de eerste eeuw na Chr. opbloeit.

Zoo wordt zinkfabricage op groote schaal eerst in de achttiende eeuw toegepast. Messing is daarentegen veel eerder bekend. Het is uitgevonden door volksstammen in het gebied van Pontus bij Trebizonde in Klein-Azië. De klassieke traditie zegt door de Mossynoeci, doch eerder waren het de aan hen onderworpen Chalyben, die dit in het begin van het millennium vóór Christus vonden.

Het oudste procédé is het „cementeeren” van koper met „aardachtig” zinkerts. Later leert men vooraf het zinkoxyde te zuiveren, door het erts vóór te reduceeren met houtskool, dan wel het kunstmatige zinkoxyde der koper- en loodbereiding te gebruiken. Al deze vormen van zinkerts of zinkoxyde heeten eerst cadmea, later bij de Arabieren tütüyâ, bij de alchemisten tutia.

De messingfabricage krijgt in de eerste eeuw voor Chr. een groote verbreiding onder den invloed van den Romeinschen mijnbouw en metallurgie. Messing is in het Westen sinds den Keizertijd algemeen; in het Oosten blijft de belangstelling theoretisch, tot in de zesde eeuw een centrum ontstaat in Perzië, van waaruit de kennis zich verbreidt naar China en Indië om dan door de Portugeezen en Hollanders naar Europa te komen. In China vond de eerste zinkproductie plaats, in Indië blijft het een laboratoriumexperiment. De nomenclatuur van zink en messing is zeer ingewikkeld door het ontbrekende begrip van onderscheid tusschen zilver, lood, tin antimoon, arseen en zink, hoewel hier en daar ook een correcte terminologie wordt aangehouden. Termen wisselen dikwijls van beteekenis en worden door wanbegrip verkeerd gebruikt. Door dit te onttraadselen kan men den sleutel tot veel mysteriën in de geschiedenis van het zink vinden.

Spreekster hoopt een artikel te publiceeren over de geschiedenis van het tin in het Novemhernummer van „Faraday” en een artikel over de geschiedenis van zink en messing in het volgende nummer van „De Natuur”, naar welke artikelen belangstellenden voor nadere inlichtingen over het gebied der antieke materialen worden verwezen.

\* \* \*

*Amsterdamsche Chemische Kring.* Op Vrijdag 7 November a.s. zal Dr. G. A. van Klinkenberg (Organon Oss) een voordracht houden over: „De chemie der hypophyse hormonen” in het Gebouw van den Amsterdamschen Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732—734 te Amsterdam-C. Aanvang 19½ uur.

### PERSONALIA, ENZ.

Tot buitengewoon hoogleeraar in de mineralogie en kristallografie aan de Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam is in de vacature, ontstaan door de benoeming van den lector Dr. J. M. Bijvoet tot hoogleeraar te Utrecht, benoemd Dr. P. Terpstra, lector aan de Universiteit te Groningen.

Een korte levensbeschrijving van den nieuwbenoemden hoogleeraar met een opsomming van de tot dien tijd van zijn hand verschenen publicaties, treft men aan op blz. 301 van het Chemisch Weekblad 36 (1939).

\* \* \*

*Cursus in Gezondheidstechniek.* De eerste lezing van dezen 5en Cursus, over welken wij in het Weekblad van 1 November a.s. nadere mededeelingen zullen doen, zal worden gehouden op Woensdag 29 October a.s., des middags om 3 uur, in zaal 106 van het gebouw voor werktuig- en scheepsbouwkunde, Nieuwelaan 76, te Delft. Spreker, de leider van den cursus, J. P. Bijl, arts, directeur van het Instituut voor praeventieve geneeskunde. Onderwerp: „Hygiëne en gezondheidstechniek vóór het midden der 19e eeuw”.

Aanmelding en inlichtingen bij het Secretariaat van den Cursus in Gezondheidstechniek, Mauritskade, den Haag. Telefoon 117449.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde, letter I, de heer M. H. J. van Gerven.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot apotheker de dames H. G. M. A. Meijer en M. Rutgers.

\* \* \*

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is geslaagd voor het candidaats-examen voor scheidkundig ingenieur de heer K. M. Knip.

\* \* \*

*Nieuwe normaalbladen.* Door de Hoofdcommissie voor de Normalisatie in Nederland zijn o.a. vastgesteld de normaalbladen en normaalvoorschriften:

- N 13. *Technische teekeningen. Schalen* (4e druk). Schalen, aanbevolen voor technische teekeningen en kaarten (overeenkomstig I.S.A.).
- N 25. *Technische teekeningen. Stukmerken en andere aanduidingen* (4e druk).
- N 877 tot en met N 881, N 888. *Droge verfstoffen. Uitvoering van de keuringsproeven.* Analysemethoden voor het onderzoek van zinkwit, loodwit, lithopoon en loodmenie.
- N 908. *Gietijzeren pijpen en hulpstukken voor gas- en waterleiding. Keuringsvoorschriften.* Eischen, te stellen aan uiterlijk en materiaal. Toelaatbare maat- en gewichtswaarden. Persproefdruk. Voorschriften betreffende de uitvoering van de keuring.
- N 1001. *Keuringsvoorschriften voor ge vulcaniseerde rubber.* (Boek, 37 bldz., formaat A5). Richtlijnen voor het stellen van eischen aan rubberartikelen. Classificatie van de eischen, te stellen aan rubber. Voorschriften betreffende de beproeving.
- N 1267. *Symbolen voor de wiskunde.* Aanbevolen aanduidingen voor rekenkundige en algebraïsche bewerkingen, begrippen, functies, enz.
- N 1365 tot en met N 1375. *Sterkstroombindingen met rubberisolatie. Ornamentdraad, ornamentleiding, rubberaderdraad, rubberaderleiding en rubberaderloodkabel.* (Vervangen tijdelijk de normen N 315 t.e.m. N 320, N 762 t.e.m. N 766, met inbegrip van de tijdelijke wijzigingen T4, T13, T14 en T15). Samenstelling en beproeving van sterkstroombindingen en -kabels met rubberisolatie, zooals deze thans zijn omschreven in verband met de schaarschte van koper, lood en andere materialen.

Voor publicatie ter critiek werden o.a. goedgekeurd de ontwerp-normalen:

- V 618. *Tracement. Definitie en keuringseischen.* Definitie. Eischen betreffende de chemische samenstelling, het begin der binding, de vormhoudendheid, de fijnte van maling, de trek- en drukvastheid en de verpakking.
- V 1033. *Keuringsvoorschriften voor metalen. Chemische beproeving. Deel I: Ruw ijzer, Gietijzer, Gietstaal en Staal* (Boek, 66 bldz. formaat A5). Wijze van monsterneming en methoden voor de chemische beproeving van bovengenoemde materialen op het gehalte aan silicium, mangaan, phosphor, zwavel, koolstof, grafiet, (alleen voor ruw ijzer en gietijzer), koper, arseen, nikkel en chroom.
- V 1325. *Zink. Gietlegeringen.* Keuringseischen en wijze van beproeving van zinklegeringen, welke voor het gieten van verschillende voorwerpen geschikt zijn.
- V 1332, V 1333. *Thermische verzinking van stalen pijpen I en II.* Eischen, te stellen aan door domping in een zinkbad verzinkte pijpen. Wijze van beproeving.
- V 1336. *Pijpleidingen en appendages voor de zuivelindustrie. Vervangingsmaterialen.* Tijdelijke norm, vermeldende welke materialen in verband met de schaarschte van niet-ijzer metalen worden aanbevolen voor pijpleidingen en onderdeelen voor de zuivelindustrie in het algemeen.
- V 1356. *Brandweermaterieel. Vervangingsmaterialen.* Tijdelijke norm, vermeldende, welke materialen voor brandweermaterieel kunnen worden toegepast ter vervanging van koper- en tinhoudende metalen.
- V 1377. *Fotografie en cinematografie. Objectieven. Algemeene voorschriften.* Definitie, wijze van aanduiding en toleranties voor brandpuntsafstand en diafragma.
- V 1378. *Cinematografie. Projectie-objectieven 35 mm film.* Algemeene voorschriften, voorschriften voor den brandpuntsafstand en aanduidingen.
- V 1379. *Fotografie en cinematografie. Afstandsschalen, zoekers en filters.* Voorschriften voor de verdeling van de afstandsschaal, de grootte van het zoekergezichts-veld en de planiteit en paralleliteit van gekleurde filters.

Al deze uitgaven zijn verkrijgbaar bij het Centraal Normalisatie Bureau, Willem-Witsenplein 6, 's-Gravenhage, ook door tusschenkomst van den Boekhandel.

### CORRESPONDENTIE.

Uit welke bibliotheek kan geleend worden:

Z. Ver. deut. Ing. 83 (1939). Om bepaalde redenen kan de bibliotheek der T.H. dezen jaargang niet direct beschikbaar stellen.

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

Gevraagd door een groote papierfabriek een jong energiek chemisch ingenieur (technoloog), diploma Delft. Zie verder de advertentie in No. 40.

\* \* \*

Gevraagd voor het researchlaboratorium der NYMA, Nijmegen, een academisch gevormd chemicus. Zie verder de advertentie in No. 40.

\* \* \*

De vakgroep Klompenindustrie looft een belooning uit van f 100.— voor de uitvinding van een bindmiddel, dat de houtafval bij het maken van klompen de z.g. houtmul, tot gemakkelijk vervoerbare briquetten kan binden. Zie verder de advertentie in No. 41.

\* \* \*

Aan de Bacteriologische Afdeling van het Rijkslandbouwproefstation te Hoorn wordt gevraagd een bacterioloog. Zie verder de advertentie in No. 41.

\* \* \*

Aan het Amsterdamsche lyceum (Amsterdam) wordt tegen 1 Januari 1942 gevraagd een leeraar(es) in de scheikunde. Aantal uren 8. Sollicitaties schriftelijk bij den Rector Dr. C. P. Gunning, Valeriusplein 15, Amsterdam-Z.

### Gevraagde betrekkingen. 1)

No. 90. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, zoekt betrekking.

No. 94. Dr. in de scheikunde te Amsterdam is bereid lessen te geven in schei- en natuurkunde bij het gymnasium en middelbaar onderwijs en met studenten te repeteeren: anorg., organ., physische en physiol. chemie.

No. 258. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, met goede talenkennis, zoekt betrekking.

### 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:

F. H. Eydman, Leerboek der chemische technologie.  
Dessauer, Philosophie der Technik.  
Lilje, Das techn. Zeitalter.  
Freundlich, Kapillarchemie, (1932).  
Physica, Arch. néerl. d. sc. ex. et nat. Série 4a, 1 (1934), 2 (1935), 3 (1936), 4 (1937) en 5 (1938).  
Electrochemie, bew. naar het college v. Prof. Dr. W. Reinders door Dr. Ir. P. Dingemans.  
McInnes, Electrochemistry.  
Pauling, The nature of the chem. bond (1939).  
Hodgman, Handb. of chem. and physics (na 1930).

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

1) Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadeaan 9 (met ingesloten porto voor doorzending).

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

Rutgers, Phys. scheikunde, 1941.

H. Hager, Handbuch d. pharm. Praxis f. Apotheker (event. zeer oude uitg.).

Z. anorg. allgem. Chem. Bd. 196 t/m 216.

Modern apparaat voor de bepaling der pH in prima conditie. Petrischalen.

Microscop.

### Economische Berichten.

Nederland.

België — handelsovereenkomst. Met België is een handels-overeenkomst gesloten, waarbij voor den uitvoer van chemische producten uit Nederland naar België (verdrags-) contingenten zijn vastgesteld en wel voor de navolgende producten:

Kunsthooorn; Actieve kool; Kaliumchloride (niet voor electrolyse); Kaliumferrocyanide; Natriumferrocyanide; Reukwaters, parfumerieën en tandmiddelen; Aetherische Oliën (soorten voorbehouden); Synthetische reukstoffen; Glauberzout; Vloeibaar koolzuur; Gecomprimeerde gassen (geen chloor); Natriumcyanide; Meelveredelingspreparaten; Mierenzuur; Essences of z.g. vruchteneathers (zonder alcohol); Keukenzout; Kiezelfluorbarium; Kiezelfluormagnesium; Kiezelfluorzink; Kunstschildersverven in tubes; Geneesmiddelen (soorten voorbehouden).

Opgemerkt zij hierbij, dat de grootte dezer contingenten niet mag worden bekendgemaakt.

Algemeene opmerking:

De uitvoercontingenten kunnen van tweeërlei aard zijn.

In de eerste plaats kent men het verdragscontingent, waarbij twee landen bij verdrag bepaalde uitvoercontingenten overeenkomen.

In de tweede plaats onderscheidt men het autonoom contingent, hetwelk door Nederland zelf wordt vastgesteld voor export naar alle landen. Het autonoom contingent zal uiteraard vaak grooter zijn dan het verdrags-contingent.

Binnen de grenzen van een verdrags- of autonoom contingent zullen de aanvragen voor een exportcertificaat op korten termijn kunnen worden behandeld.

Bestaat geen verdrags- of autonoom contingent, dan wil dit nog niet zeggen, dat uitvoer naar een bepaald land niet mogelijk is.

De behandeling van de aanvraag voor het exportcertificaat moet dan echter door verscheidene instanties worden beoordeeld, zoodat hiermede langere tijd gemoeid is.

Schade-enquête-opgaven non-ferro metalen. De Directeur van het Rijksbureau voor Non-Ferro Metalen heeft de aandacht van belanghebbenden erop gevestigd, dat 15 October 1941 de termijn zou verstrijken binnen welke bij dit Bureau schade-enquête-opgaven konden worden ingediend met betrekking tot door bedrijven ingeleverde metalen voorewrepen uit handels- of bedrijfsvoorraden.

Bedrijven, die hun opgaven niet vóór genoemden datum konden inzenden, moeten — onder opgave van redenen — tijdig schriftelijk aan het Rijksbureau voor Non-Ferro Metalen, Postbus 95 te 's-Gravenhage, toestemming vragen hun opgave later te mogen inzenden; in het algemeen zal deze toestemming worden verleend.

Alle overige na 15 October j.l. binnenkomende aanvragen zouden niet meer in behandeling kunnen worden genomen.

De nadruk werd er op gelegd, dat het bovenstaande uitsluitend betrekking heeft op de schaderegeling betreffende door bedrijven ingeleverde metalen voorwerpen en derhalve niet op de door de industrie ingeleverde non-ferro metalen in den vorm van ruwe materialen en halfabrikaten.

In verband met de schaderegeling voor ruwe materialen en halfabrikaten zullen aan belanghebbende de noodige formulieren worden gezonden in volgorde van den datum van vordering der metalen. De regeling, vervat in het rondschrift K. 6827 — C. M. 29 van 26 September 1941, blijft dus onverminderd van kracht.

Cardamom. In de Stcrt. van 13 October j.l. no. 199 is afgekondigd het Cardamombesluit 1941, krachtens hetwelk importeurs, grossiers en verwerkende industrieën, die cardamom voorhanden of in voorraad hebben, verplicht zijn dit product, indien de Ned. Groenten- en Fruitcentrale zulks verlangt, tot door haar te bepalen hoeveelheden te harer beschikking te houden en bij haar of een door haar aan te wijzen orgaan of lichaam in te leveren op door haar te bepalen tijdstippen en wijzen.