

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

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

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 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. — Algemeen analystexamen, 1e gedeelte. — Declaraties. — Contributie 1942. — Gereduceerde contributie. — Dringend verzoek aan de schrijvers. — Aangeboden betrekkingen, subsidies, enz. — Dr. J. M. Stevels, Een nieuwe betrekking voor de berekening van de dichtheid van glazen. — Verslag van de vergadering van de sectie voor analytische en microchemie op Donderdag 24 Juli 1941, te Wageningen. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía. — Nederlandsche Bibliographie. — Correspondentie. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. — Bond van Materialenkennis. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 8 November 1941 onder 44 t/m 53 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-leden.

- 96: Brederode (H. van), chem. cand., Amsterdam, 1e Helmersstraat 293; voorgesteld door Dr. H. Gerding en Dr. R. Westrik, beiden te Amsterdam.
97: Hoeven (M. G. van der), techn. stud., den Haag, van Nijenrodestraat 75; voorgesteld door Dr. T. van der Linden, den Haag en Ir. R. Wyatt te Delft.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Biz. 50: Herder (drs. J. P. den), Amsterdam-Z., Koninginneweg 60b.
„ 51: Hoijenbos (drs. L.), Amersfoort, Willem de Zwijgerlaan 9, directeur der N.V. Polak's Frutal Works.
„ „: Hoek S.J. (H. J.), chem. cand., Groningen, Gelkingestraat 17.
„ 58: Klerck (A. C. L. de), chem. stud., den Haag, Vivienstraat 5.
„ 62: Laat (Dr. B. M. de), Deventer, Tesschenmacherstraat 60.
„ 68: Menthen (E.), Arnhem, Utrechtscheweg 75, ap.
„ 74: Overbeek (Dr. G. A.), Oss (N.-Br.), p.a. N.V. Organon.
„ 79: Robaard (drs. F. H.), Groningen, Pelsterstraat 17.
„ 82: Schepers (Dr. J. H.), Voorburg (Z.-H.), Oosteinde 237.
„ 87: Stel (drs. M.), Wageningen, Nudestraat 15, ass. landb. scheik. lab. L. H. S.
„ 100: Wouters (Dr. O. J.), Haren (Gr.), Stationsweg 37 (tijd.).

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LIJST VAN OVERHEIDS- EN PARTICULIERE LABORATORIA.

B. Andere Particuliere Laboratoria.

Haarlem.

Scheik. lab. en Bur. v. Technologie van Ir. Ph. J. de Kadt is geworden:

Laboratorium voor Scheikundig Onderzoek „Haarlem“, v/h Ir. Ph. J. de Kadt, Wilhelminastraat 41.

* * *

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

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

Agenda van Vergaderingen.

- 10 Januari. Kring Eindhoven der Nederl. Natuurk. Ver. (Eindhoven): Prof. Dr. F. Zernike, De onvolledige en de consequente toepassing der golftheorie bij optische problemen. Introductie verstrekt Dr. C. J. Bakker, Daquerrestraat 28, Eindhoven.
14 „ Bond voor Materialenkennis (Kring, verf, rubber, enz.) Utrecht: Dr. P. C. Blokker, Grondslagen voor een nomenclatuur der deformaties. Dr. H. L. van Nouhuys, De meting van de plasticiteit van rubber. Zie Chem. Weekblad, pg. 11.
15 „ Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging (Delft): Symposium over regelen en begrenzen. Zie Chem. Weekblad pg. 14.
17 „ Haarlemsche Chemische Kring (Overveen): Dr. J. van Alphen, Nieuwere theorieën in de organische chemie. Zie Chem. Weekblad, pg. 27.
27 „ Haagsche Chemische Kring (Den Haag): Prof. Dr. B. C. P. Jansen, De nieuwste ontwikkeling van de voedingsleer. Zie Chem. Weekblad, pg. 27.

Algemeen Analystexamen, 1e gedeelte.

Wij vestigen er de aandacht 'op, dat de termijn van inschrijving voor het Analystexamen, 1e gedeelte en het daarbij behorende examen algemeene ontwikkeling gesloten is.

Voor volledige inlichtingen zie Chem. Weekbladen van 20 en 27 December 1941.

Declaraties.

Leden van Commissies der Ned. Chem. Vereeniging wordt verzocht hun door de Voorzitters geteckende declaraties zoo spoedig mogelijk — uiterlijk 15 Januari a.s. — in te dienen bij het Secretariaat.

Ook declaraties wegens andere vorderingen worden gaarne vóór dien datum ingewacht.

666.115 : 531.754

EEN NIEUWE BETREKKING VOOR DE BEREKENING VAN DE DICHTHEID VAN GLAZEN *)

door

J. M. STEVELS.

De voorstellingen, die wij ons op het oogenblik maken omtrent den atomairen bouw van die lichamen, welke wij glazen noemen, zijn nog van betrekkelijk recenten datum. In 1932 liet Zachariassen¹⁾ zien, dat in een glas van een oxyde A_mO_n de atomen A omringd zijn door zuurstofpolyeders van dezelfde soort als in het kristal A_mO_n . Het verschil is gelegen in de aaneenlegging van de verschillende polyeders. Een kristal is zoo opgebouwd, dat alle polyeders volgens een bepaald patroon vergroeid en gerangschikt zijn, zoodat het rooster symmetrie en periodiciteit heeft. In een glas zijn de polyeders op meer willekeurige wijze aan elkaar gekoppeld, zoodat een netwerk ontstaat, dat symmetrie en periodiciteit mist en de isotrope eigenschappen van glas heeft.

Aan de oxyden, die glazen kunnen vormen, moeten de volgende eischen worden gesteld:

1. ieder zuurstofion is gebonden aan niet meer dan twee ionen A.
2. het aantal zuurstofionen, dat een A-ion omringt, moet klein zijn (drie of vier).
3. de zuurstofpolyeders hebben gemeenschappelijke hoekpunten, echter geen gemeenschappelijke zijden of oppervlakken.
4. tenminste 3 hoekpunten van iedere zuurstofpolyeder moeten behooren tot twee verschillende polyeders.

Op deze manier ontstaat een driedimensionaal netwerk, bestaande uit zuurstofpolyeders, in de zwaartepunten waarvan men telkens een ion A vindt.

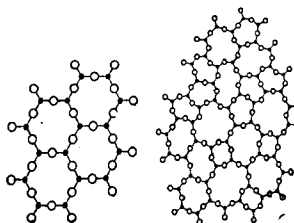


Fig. 1. Schematische tweedimensionale voorstelling van den bouw van een kristal en van een glas van de samenstelling A_2O_3 volgens Zachariassen.

In fig. 1 ziet men naast elkaar een schematische tweedimensionale voorstelling van een kristal van de samenstelling A_2O_3 en van een glas van hetzelfde oxyde. In werkelijkheid heeft men natuurlijk met een driedimensionaal netwerk te doen. De ionen A noemen wij de „glasvormers” en uit de bovengenoemde eischen kan men nu direct afleiden welke

*) Voordracht gehouden voor de gecombineerde vergadering der secties voor Physische Chemie en Kolloïdchemie op de 88e Jaarvergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging te Wageningen op 24 Juli 1941. Figuren verstrekt door den schrijver.

¹⁾ W. H. Zachariassen, J. Am. Chem. Soc. 54, 3481 (1932).

ionen glasvormers zijn. De conclusie is, dat B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , As_2O_3 , P_2O_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 en Ta_2O_5 in den glasachtigen toestand moeten kunnen voorkomen. De eerste zes oxyden zijn ook werkelijk in dien toestand bekend.

Een zuurstofnetwerk, zooals wij hier bedoelen, bevat, indien het in drie dimensies opgebouwd wordt, een groot aantal betrekkelijk groote holten (juister: plaatsen, met lage electronendichtheid). In fig. 2 ziet men voorgesteld de ruimtelijke rangschikking van de tetraeders in het z.g. crystobaliet, een modificatie van SiO_2 , die stabiel is tusschen $1470^\circ C$ en $\pm 1700^\circ C$. Dit is de eenige kristallijne structuur van SiO_2 , die voldoet aan de vier regels van Zachariassen en men kan dan ook verwachten, dat in silicaatglazen een zuurstofnetwerk van crystobalietachtige structuur optreedt.

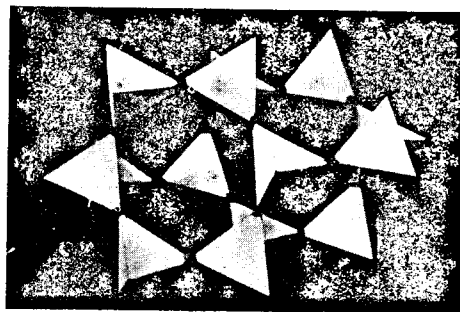


Fig. 2. De rangschikking van de SiO_4 tetraeders in crystobaliet. In het voorgestelde gedeelte ziet men duidelijk 2 groote holten.

Het is interessant op te merken, dat soortgelijke beschouwingen uit den aard der zaak ook moeten gelden voor andere ionen dan voor zuurstof. Bijv. van de fluoriden kan men verwachten, dat alleen het BeF_2 in den glasachtigen toestand kan voorkomen. Dit is in werkelijkheid ook gevonden; andere glasachtige fluoriden zijn niet bekend.

Het aantal glasachtige oxyden is dus betrekkelijk gering. Een theoretisch oneindig aantal glazen kan men echter verkrijgen door het samensmelten van verschillende daarvoor geschikte oxyden, zooals SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , al of niet tezamen met metaal-oxyden, zooals Na_2O , K_2O ²⁾, CaO , BaO , PbO , ZnO , enz. Volgens de theorie van Zachariassen nu hebben wij in deze oxydeglazen een soortgelijke structuur als in de glasvormige oxyden te verwachten. De oxydeglazen bestaan dus uit een netwerk van zuurstofionen en glasvormers, zooals wij dit boven beschreven hebben, echter met dit verschil, dat thans de holten, die altijd in zulk een netwerk voorkomen geheel of gedeeltelijk gevuld zijn met de aanwezige metaalionen, zooals Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Pb^{++} , Zn^{++} , enz. Men zal zich dus moeten voorstellen, dat de structuur van een glas ongeveer de gedaante zal hebben als het netwerk geteekend in fig. 3 (terwille van den eenvoud is het netwerk hier weer tweedimensionaal gehouden). De figuur stelt voor de structuur van een Na_2O-SiO_2 glas, waarbij men de Na ionen telkens ziet liggen in een netwerk, dat gevormd wordt door Si^{++++} en $O=$ ionen.

²⁾ In de practijk gebruikt men natuurlijk Na_2CO_3 of K_2CO_3 .

In het algemeen moet men dus bij de keuze van de oxyden, waaruit men een glas wil samenstellen, ervoor zorg dragen, dat één of meer glasvormende oxyden aanwezig zijn. Behalve de reeds genoemde komt ook nog het Al_2O_3 als zoodanig in aanmerking. Weliswaar komt Al_2O_3 niet in den glasachtigen toestand voor, maar toch is gebleken, dat in een oxydeglass de Al^{+++} ionen de Si^{++++} ionen in het netwerk kunnen vervangen. Het Al^{+++} ion speelt dan in alle opzichten de rol van een glasvormer.

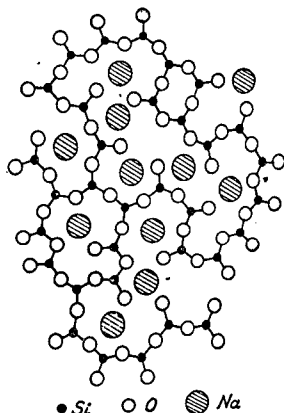


Fig. 3. Schematische tweedimensionale voorstelling van den bouw van een natriumsilicaatglas volgens Warren en Loring.

Men kan dus aan een glas de algemeene formule $\text{A}_m\text{B}_n\text{O}$ toekennen, waarin A voorstelt de metaalionen (Na^+ , K^+ , Pb^{++} , Zn^{++} enz), B de glasvormers (Si^{++++} , B^{+++} , Al^{+++} , Ge^{++++} , P^{5+} enz), m en n zijn de totale aantallen gramionen, die van ieder van deze twee groepen ionen voorkomen per aanwezig gramion $\text{O}^{=}$. In de practijk, zijn belangrijk gebleken de omgekeerden van m en n, nl.

$$P = \frac{1}{m} \text{ en } R = \frac{1}{n} \quad ^3)$$

Deze voorstelling van den opbouw van glazen is later experimenteel bevestigd door Röntgenanalyses, die zijn uitgevoerd door Warren en zijn medewerkers ⁴⁾.

Wij kunnen dan ook op het oogenblik met vrij groote zekerheid zeggen, dat de voorstellingen over den atomairen bouw van glazen, zooals deze door Zachariasen zijn gegeven, juist zijn. Weliswaar is het mogelijk gebleken, als resultaat van een uitvoerige discussie ⁵⁾ de eischen voor glasvorming iets ruimer op te stellen, waardoor bijv. ook direct het optreden van waterstofhoudende anorganische glazen (HPO_3 !), metalloidische glazen (Se!) en diverse

organische glazen (harsen, alkaloiden, suikers en meerwaardige alcoholen) kan begrepen worden, maar voor de anorganische oxydeglass, die verreweg de belangrijkste groep vormen en die wij hier uitsluitend willen bestudeeren, kunnen wij ons beperken tot de voorstelling, zooals deze door Zachariasen gegeven is.

Ofschoon het verdere betoog voor ons van weinig belang is, willen wij hier wijzen op een recent artikel van Dietzel ⁶⁾, waarin de begrippen glasvormend ion en metaalion in den zin zooals wij hier bedoelen, uitgewerkt worden en waarin de physische achtergrond van deze begrippen uitvoerig gediscussieerd wordt.

Beschouwen we nu een blok glas, dat juist een gramatoom zuurstofionen bevat. Het volume V hiervan (dat dus behalve de diverse ionen ook een groot aantal holten bevat) zal — in eerste benadering — uitsluitend bepaald worden door het aantal en den aard der aanwezige glasvormers. De metaalionen hebben hun plaats in de holten van het zuurstofnetwerk, die er ook zouden zijn, als er geen metaalionen waren. De laatste oefenen dus geen invloed uit op het volume van het bewuste blok.

Het blijkt nu, dat V gegeven wordt door de relatie ⁷⁾:

$$V = \frac{V_0}{1 - R\chi'} \quad \dots \quad (1)$$

waarin R de reeds vermelde beteekenis heeft en χ' een constante is, die afhangt voornamelijk van den straal van de beschouwde glasvormer ⁸⁾. V_0 is het volume van de dichtste bolstapeling van een gramatoom zuurstofionen met anion-anion contact (dit is dus ook het volume in het denkbeeldige geval, dat de zuurstofionen bij elkaar gehouden worden door een continu uitgesmeerde positieve lading, die zich in de holten tusschen de zuurstofionen bevindt ($R = 0$). Deze positieve lading moet zoodanig zijn, dat het beschouwde blok in zijn geheel electro-neutraal is). De formule drukt uit, dat een electro-neutraal conglomerat van zuurstofionen en glasvormende ionen ineenschrompelt, naarmate het aantal van de laatste grooter wordt en dus de positieve lading minder plaatselijk gelocaliseerd wordt. In fig. 4 ziet men het verband tusschen V en R bij verschillende waarden van χ' . Zou het aantal glasvormers zeer groot worden, dan nadert V asymptotisch tot V_0 ; in de practijk echter wordt R niet kleiner dan 1.5, zooals ook onmiddellijk uit de regels van Zachariasen blijkt.

De formule drukt echter nog meer uit. Vervangen wij een Si^{4+} ion door een Al^{3+} ion en voegen wij een Na^+ ion toe in een van de aanwezige holten (voor het behoud der electroneutraliteit), dan blijft volgens de formule het totale volume van het blok constant. Terwijl we moeten verwachten, dat de vervanging van het Si^{4+} ion door een Al^{3+} ion het volume vermeerderd, kunnen wij anderzijds ook verwachten, dat de holte, waarin het Na^+ ion geplaatst wordt, wordt gecontracteerd. Wanneer deze effecten elkaar ongeveer op-

³⁾ Voorbeeld: Van een glas met de samenstelling $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 4\text{SiO}_2$ is $m = \frac{2+1}{1+1+4 \times 2} = 0.3$; $n = \frac{4}{1+1+4 \times 2} = 0.4$; $P = 3.33$; $R = 2.5$.

⁴⁾ B. E. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 17, 249 (1934); Z. Krist. 86, 349 (1933); Phys. Rev. 40, 657 (1934). B. E. Warren en A. D. Loring, J. Am. Ceram. Soc. 18, 269 (1935). B. E. Warren en C. F. Hill, Z. Krist. 89, 481 (1934). H. Crutter, O. Morningstar en B. E. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 19, 202 (1936). J. Bischoff en B. E. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 21, 49, 259, 287 (1938). B. E. Warren en O. Morningstar, Bull. Am. Phys. Soc. 10, 30 (1935).

⁵⁾ G. Hägg, J. Chem. Phys. 3, 42 (1935); W. H. Zachariasen, ibid. 3, 162 (1935); G. Hägg, ibid. 3, 363 (1935).

⁶⁾ A. Dietzel, Naturwissenschaften 29, 537 (1941).

⁷⁾ J. M. Stevels, Rec. trav. chim. 60, 85 (1941).

⁸⁾ Indien meer glasvormers optreden, wordt de zaak iets gecompliceerder. Hiervoor zij verwezen naar een spoedig verschijnende verhandeling van J. M. Stevels, Rec. trav. chim.

heffen zal het duidelijk zijn, dat de formule over een groot gebied van R geldig blijft. Deze voorstelling geeft ons tevens een idee in welke richting wij afwijkingen van de formule moeten verwachten. Wij komen hier nader op terug.

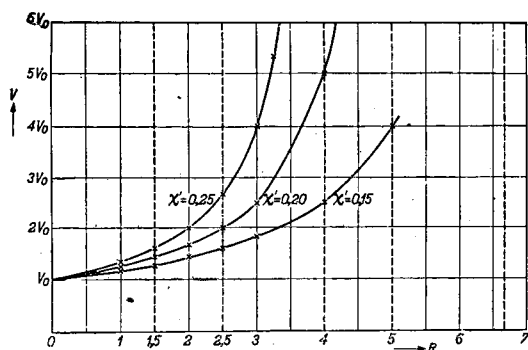


Fig. 4. Het verband tusschen V en R volgens formule (1) voor verschillende waarden van χ .

Wat gebeurt er nu bij verandering van R , wanneer wij dit atomistisch willen beschouwen? Er zijn twee mogelijkheden, waardoor een bestaand netwerk zuurstofionen kan opnemen (onder gelijktijdige opneming van een corresponderend aantal metaalionen in de bestaande holten):

1. de glasvormers kunnen een hoger coördinatiegetal aannemen. Dit is bijv. het geval met de $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glazen. In B_2O_3 komen alleen B^{+++} ionen voor, die ieder omgeven zijn door 3 O^- ionen. Verhoogt men nu het Na_2O gehalte, dan worden de extra O^- ionen opgenomen, doordat zich B^{+++} ionen met een coördinatiegetal 4 gaan vormen⁹⁾.
2. De zuurstofionen worden opgenomen door de verbreking van een brug glasvormer-zuurstof-glasvormer en het ontstaan van twee glasvormer-zuurstofverbindingen. Schematisch zou men dit aldus kunnen voorstellen $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- + \text{O}^- \rightarrow -\text{Si}-\text{O}^- + -\text{Si}-\text{O}-$ ¹⁰⁾. Hierbij blijft dus het coördinatiegetal van de glasvormende ionen voor en na de omzetting hetzelfde, alleen ontstaan er twee nieuwe „enkel gebonden” O^- ionen¹¹⁾. (Hetzelfde effect wordt verkregen, wanneer men het totaal aan O^- ionen constant houdt, maar het aantal Si^{++++} ionen vermindert).

Fig. 5 en 6 brengen dit (wederom schematisch) in beeld. Fig. 5 vertoont een gedeelte van het netwerk, fig. 6 vertoont hetzelfde gedeelte na de opneming van een zuurstofion. Het is duidelijk te zien, dat het totale volume per gramion toeneemt.

De formule (1) geldt *alleen*, wanneer het sub 2 beschreven mechanisme plaats vindt, maar dit is vrijwel altijd het geval.

Beschouwen wij nu een blok van 100 gram glas (dat γ gramionen zuurstof bevat). Met behulp van

⁹⁾ J. Biscoe en B. E. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 21, 287 (1938).

¹⁰⁾ Voor den invloed, die dit verbreken van $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ bruggen op de viscositeit heeft zij verwezen naar de uitvoerige verhandeling van H. Heilbrügge en K. Endell, Archiv Eisenhüttenw. 14, 307 (1941) en het reeds genoemde artikel van A. Dietzel.

¹¹⁾ In fig. 3 ziet men ook naast elkaar „brugzuurstofionen” en „enkelgebonden zuurstofionen”.

de formule (1) kan men onmiddellijk de volgende formule voor de dichtheid d (s.g.) van het glas afleiden:

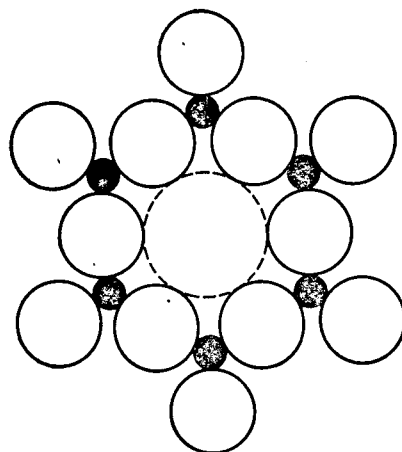


Fig. 5. Schematische tweedimensionale voorstelling van een gedeelte van het netwerk van een silicaatglas.

$$d = \frac{100}{\gamma V} = \frac{100}{\gamma V_0} (1 - R\chi'),$$

of iets anders geschreven $\gamma d = C - R\chi \dots (2)$

(waarin $C = \frac{100}{V_0}$ en $\chi = C\chi'$).

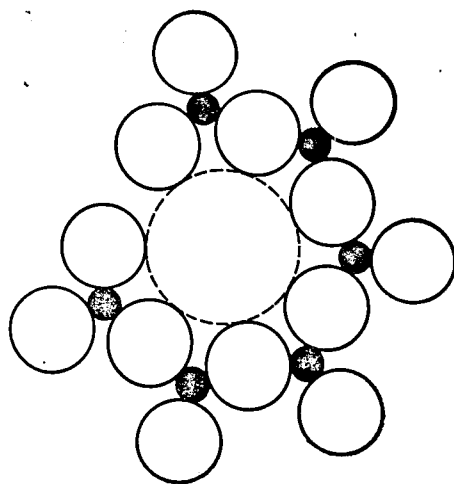


Fig. 6. Het gedeelte, voorgesteld in fig. 5, na opneming van een zuurstofion.

Nu is γ altijd onmiddellijk uit de samenstelling van het glas te berekenen en wanneer d bekend is, is dus de betrekking, dat γd een lineaire functie is van R , direct te toetsen. Dit blijkt nu ook inderdaad voor vele glazen het geval te zijn (op de uitzonderingen komen wij nog terug). Fig. 7 vertoont een aantal experimentele γd -waarden, die alle op de rechte lijn A liggen in het γd - R -diagram. (De curve B geeft aan hoe men zou verwachten, dat het verband tusschen γd en R zou zijn, indien V lineair met R verliep).

Tabel Ia geeft de samenstelling van een aantal silicaatboraatglazen, waarvoor $\chi = 2.31$, tabel IIa een aantal fosfaatboraatglazen, waarvoor $\chi = 1.64$. C heeft voor alle glazen, welke samenstelling zij ook hebben mogen, een vaste waarde, nl.

$\frac{100}{V_0} = 12.16 \text{ cm}^{-3}$ en met behulp van de betrekking (2) is het mogelijk de dichtheid van deze glazen te berekenen.

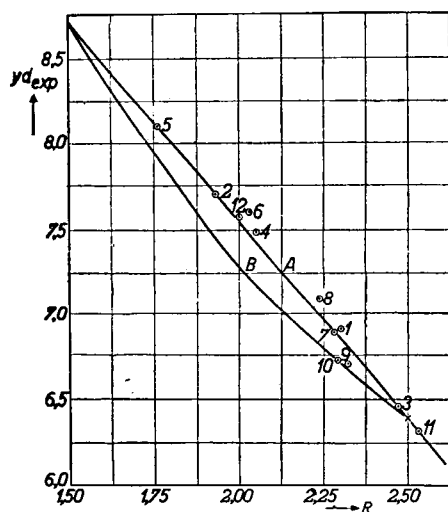


Fig. 7. De experimentele toetsing van formule (1): γd_{exp} voor verschillende glazen is lineair met R .

In de tabellen Ib en IIb vindt men de berekende en de experimentele dichtheden naast elkaar en men ziet, dat de overeenstemming zeer bevredigend

dikwijls toepast en waarbij de dichtheid additief wordt berekend uit de samenstelling volgens de formule

$$d = \sum_i \beta_i p_i,$$

waarin p_i voorstelt het aantal gewichtsprocenten van elk der samenstellende oxyden en β_i een daarbij behorende experimentele factor¹²⁾.

We noemen de glazen, die aan de formule (2) voldoen, *normale glazen*. Daarnaast zijn er echter een aantal glazen, die niet aan de relatie $C = R\chi + \gamma d$ voldoen. Dit kan tweërlei reden hebben:

1. Er kunnen meer metaalionen aanwezig zijn dan een normaal zuurstofnetwerk aan gaten oplevert. Hier zal de grootheid P een belangrijke rol spelen; het blijkt zelfs, dat P een zeer scherp criterium is om uit te maken of een glas normaal is of niet. Alle glazen, waarvoor $P > 3.9$, voldoen aan de dichtheidsbetrekking (2); alle glazen, waarvoor $P < 3.9$, voldoen er niet aan. Hieruit kan men dus direct de conclusie trekken, dat de voor metaalionen beschikbare holte in het normale zuurstofnetwerk een fractie $\frac{1}{3.9}$ is van het totaal aantal aanwezige zuurstofionen.

Is $P > 3.9$, dan kunnen alle metaalionen een plaats vinden in deze holten, is $P < 3.9$ dan moet er een andere coördinatie om de holten optreden en kan de dichtheidsformule (2) dus onmogelijk meer voldoen.

Tabel Ia.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	ZnO	CaO	MgO	BaO
Glas Nr. 1	57.1	1.5	—	7.0	4.9	29.4	—	—	—	—
" " 2	77.3	0.5	15.6	5.8	0.8	—	—	—	—	—
" " 3	37.5	2.0	—	3.5	3.0	54.0	—	—	—	—
" " 4	66.7	2.9	10.5	4.7	3.6	—	11.5	—	—	—
" " 5	9.0	15.0	50.0	16.0	—	—	—	10.0	—	—
" " 6	57.4	21.6	5.0	—	2.3	—	—	5.0	8.7	—
" " 7	67.0	—	2.1	5.7	9.8	—	—	—	—	15.5
" " 8	80.0	—	—	20.0	—	—	—	—	—	—
" " 9	54.2	—	—	3.9	6.6	35.3	—	—	—	—
" " 10	58.5	0.5	—	3.7	8.8	28.6	—	—	—	—
" " 11	49.5	—	—	1.3	10.4	36.7	—	2.1	—	—
" " 12	20.0	—	42.7	37.3	—	—	—	—	—	—

Tabel Ib.

	R	C—R χ	γ	d _{ber.}	d _{exp.}	P
Glas Nr. 1	2.30	6.85	2.252	3.05	3.07	4.90
" " 2	1.93	7.70	3.363	2.29	2.29	16.35
" " 3	2.47	6.46	1.641	3.93	3.93	3.92
" " 4	2.05	7.42	3.015	2.47	2.49	8.20
" " 5	1.76	8.10	3.320	2.44	2.44	4.78
" " 6	2.03	7.47	3.091	2.43	2.47	8.81
" " 7	2.28	6.89	2.620	2.63	2.63	5.31
" " 8	2.24	7.01	2.990	2.35	2.38	4.63
" " 9	2.32	6.82	2.097	3.25	3.21	4.94
" " 10	2.29	6.87	2.257	3.03	2.97	5.22
" " 11	2.53	6.32	2.084	3.04	3.04	4.49
" " 12	2.00	7.54	3.075	2.46	2.47	5.10

is te noemen, ondanks het feit, dat de tabellen glazen van zeer uiteenlopenden aard (zeer lichte en zeer zware glazen, glazen met zeer uiteenlopend Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O of PbO gehalte) omvatten.

Wij willen er nog de aandacht op vestigen, dat deze wijze van berekenen van de dichtheid fysisch beter verantwoord is dan de methode, die men thans

Een aantal van deze z.g. *abnormale glazen* vindt men in tabel III, die op soortgelijke wijze als tabel I en II is ingericht.

Men kan zich den bouw van de abnormale glazen op twee verschillende wijzen voorstellen:

- Men kan denken, dat beneden de grens $P \sim 3.9$ netwerken ontstaan, waarbij het aantal zuurstofionen, dat gemiddeld een holte omgeeft, geleidelijk gaat veranderen, naarmate er meer plaats voor metaalionen beschikbaar moet komen. Volgens dit beeld zouden in de abnormale glazen dus alle holten door metaalionen gevuld zijn. De overgang van normale naar abnormale glazen is zeer geleidelijk.
- Als tweede mogelijkheid kan men zich echter ook voorstellen, dat, evenals men voor $P > 3.9$ een crystalalietachtige structuur vindt, men voor $P < 3.9$ een andere structuur voorhanden heeft,

¹²⁾ Vergl. J. M. Stevels, in binnenkort te verschijnen publicatie in Rec. trav. chim.

Tabel IIa.

	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	BaO	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	As ₂ O ₅
Glas Nr. 1	70.5	3	12	4	—	10	0.5	—
" " 2	45	3	—	—	50	—	2	—
" " 3	69.5	3	12	4	—	10	—	1.5
" " 4	59.5	3	—	—	28	8	—	1.5
" " 5	56	3	—	—	38	1.5	—	1.5
" " 6	54	3	—	—	40	1.5	1.5	—

Tabel IIb.

	R	C—R _χ	y	d _{ber.}	d _{exp.}	P
Glas Nr. 1	2.45	8.14	3.137	2.60	2.59	8.8
" " 2	2.80	7.56	2.070	3.66	3.66	6.3
" " 3	2.47	8.11	3.119	2.60	2.59	8.8
" " 4	2.41	8.20	2.643	3.10	3.07	15.5
" " 5	2.64	7.84	2.427	3.24	3.24	9.8
" " 6	2.63	7.86	2.338	3.36	3.35	9.0

Tabel IIIa.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	ZnO	CaO	MgO	BaO	As ₂ O ₅
Glas Nr. 1	70.4	2.3	—	18.0	—	—	0.5	8.8	—	—	—
" " 2	70.7	0.5	—	16.8	1.0	—	—	5.5	3.5	2.0	—
" " 3	29.3	—	—	—	3.0	67.5	—	—	—	—	0.2
" " 4	20.0	—	—	—	—	80.0	—	—	—	—	—
" " 5	55.0	17.0	—	14.0	14.0	—	—	—	—	—	—

Tabel IIIb.

	R	C—R _χ	y	d _{ber.}	d _{exp.}	P
Glas Nr. 1	2.36	6.73	2.865	2.35	2.54	3.85
" " 2	2.40	6.62	2.850	2.32	2.51	3.74
" " 3	2.67	6.00	1.316	4.57	4.73	3.59
" " 4	3.08	5.06	1.026	4.94	5.94	2.86
" " 5	2.68	5.97	2.714	2.20	2.48	3.60

die gemiddeld meer holten per zuurstofatoom bevat. In deze nieuwe structuur zouden dan de metaalionen weer wel alle een plaats kunnen vinden. In dit geval moet men dus een „overgangspunt” tusschen normale en abnormale glazen verwachten bij een concentratie van metaalionen, die overeenkomt met $P \sim 3.9$.

Warren en Loring¹³⁾ hebben een reeks van Na₂O—SiO₂ glazen onderzocht met behulp van Röntgenstralen. Het bleek, dat bij verschillende concentraties in het gebied van 0 tot 46 % Na₂O geen plotselinge verandering in het diagram optrad. Dit bewijst dus, dat de mogelijkheid a. vermoedelijk de juiste is. Voor de Na₂O—SiO₂ glazen is nl. $P = 3.9$ voor een samenstelling 23.3 % Na₂O en 76.7 % SiO₂. De normale en abnormale glazen gaan dus continu in elkaar over.

2. Er kan nog een oorzaak zijn, die de dichtheidsformule niet doet uitkomen. Zijn nl. extreem kleine en (of) hooggeladen metaalionen, zooals bijv. Li⁺, Be⁺⁺, Mg⁺⁺, Ti⁺⁺⁺⁺ e.d. aanwezig, dan zullen

deze de holten waarin ze zich bevinden sterk contracteeren. Het compenseerend effect tusschen de werking van de glasvormers en van de metaalionen, dat wij reeds eerder beschreven hebben, treedt dus niet meer op. Bij merkbare concentraties van deze kleine, hooggeladen ionen ontstaan afwijkingen van de dichtheidsformule. De werking van het metaalion kan in deze gevallen zelfs zoo zijn, dat niet alleen contractie van de holte optreedt, maar dat zelfs een lager coördinatiegetal voor de zuurstofionen op-

treedt. Deze glazen noemen wij *gecontracteerde glazen*. Ook hier is dus steeds $d_{ber} < d_{exp}$.

Op twee verschijnselen, die hiermede nauw samenhangen, willen wij nog wijzen:

- Het is een bekend feit, dat juist het voorkomen van de genoemde ionen de ontglazing (kristallisatie) van glas bevorderen. Hoe meer van deze ontglazende ionen („devitrifiers”) voorkomen, des te moeilijker kan aan de voorwaarde van Zachariasen voldaan zijn en des te moeilijker wordt het glas gevormd, de neiging tot ontglazen neemt dus toe.
- Brengt men een stuk glas tusschen twee polen van Li-amalgaam en stuurt men hierdoor een gelijkstroom, dan zullen Li⁺ ionen in het bestaande zuurstofnetwerk treden. De boven beschreven contractieverschijnselen zullen optreden met het gevolg, dat er allerlei spanningen in het glas ontstaan, zoo zelfs, dat het kleine scheurtjes gaat vertoonen. Bij voorgezette electrolyse ontstaan zooveel scheurtjes, dat het glas melkwit wordt en het tenslotte tot poeder uiteenvalt¹⁴⁾.

De beschreven contractie van glazen treedt al op bij betrekkelijk geringe hoeveelheid Li⁺, Be⁺⁺ enz. ionen, in tegenstelling tot de abnormale glazen, waar juist de groote hoeveelheid metaalionen het effect veroorzaken.

Het onderscheid tusschen normale en abnormale glazen komt ook tot uiting bij andere fysische eigenschappen, zooals bijv. het elektrische geleidingsvermogen. Hiervoor zij verwezen naar binnenkort in het Rec. trav. chim. te verschijnen publicaties.

¹³⁾ B. E. Warren en A. D. Loring, J. Am. Ceram. Soc. 18, 269 (1935).

¹⁴⁾ C. A. Kraus en E. H. Darby, J. Am. Chem. Soc. 44, 2783 (1922).

Discussie.

Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar vraagt, hoe het zit met het aantal parameters, d.i. het aantal χ -waarden, dat noodig is, om de dichtheid van het glas te beschrijven. Spreker antwoordt hierop, dat iedere glasvormer een bepaalde χ -waarde heeft. De χ -waarde voor een bepaald glas wordt gegeven door de laagste χ -waarde van de aanwezige glasvormers. De dichtheid van ieder glas, hoe ingewikkeld ook wat samenstelling betreft, wordt dus beschreven door slechts één parameter; voor de meeste glazen is deze parameter zelfs constant.

Drs. Oosterhoff vraagt: kan de temperatuurafhankelijkheid van het volume, dus de uitzettingscoëfficiënt van het glas, op even eenvoudige wijze uit de samenstelling worden berekend als het volume?

Antwoord: Dit is niet geprobeerd, zoodat deze vraag noch bevestigend, noch ontkennend kan beantwoord worden.

Dr. van Wijk informeert, in hoeverre er een bepaalde ruimtelijke verklaring kan gegeven worden voor het feit, dat juist bij $P \sim 3.9$ de overgang tussen normale en abnormale glazen ligt.

Antwoord: Zooals reeds werd vermeld heeft het zuurstofnetwerk van de meeste glazen een crystobalietachtige structuur. Bij crystobaliet is de verhouding van het aantal zuurstofionen tot het aantal holten 4. Het is dus te verwachten, dat de bedoelde grens in de buurt van $P = 4$ zal liggen. Dat deze niet exact bij $P = 4$ ligt is misschien onder meer te wijten aan het feit, dat in een glas een aantal holten voorkomen, die zoo klein zijn, dat ze nooit door metaalionen bezet kunnen worden.

Tenslotte vraagt Prof. Dr. C. H. Edelman, hoe het aluminium in de glazen gebonden is. Spr. antwoordt hierop, dat het Al^{+++} -ion het Si^{++++} -ion volkomen isomorf kan vervangen en men moet dan ook steeds de Al^{+++} -ionen als glasvormers in den zin van het bovenstaande betoog opvatten.

Eindhoven (Holland). Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

543(08)

VERGADERING VAN DE SECTIE VOOR
ANALYTISCHE- EN MICROCHEMIE,
OP DONDERDAG 24 JULI 1941,
TE WAGENINGEN.

Het den leden toegezonden concept-reglement wordt na eenige gedachtenwisseling aangenomen.

Vervolgens spreekt Dr. F. Th. van Voorst over: „Biochemische Analyse van honing”; een uitvoerig verslag hiervan is als publicatie in het Chemisch Weekblad verschenen *).

De volgende spreker Dr. Ir. H. A. J. Pieters spreekt over: „Sulfaatbepaling”.

De gravimetrische sulfaatbepaling is tijdroovend, terwijl de nauwkeurigheid, vooral bij lage sulfaatge-

halten, niet meevalt. Bovendien moet men, wil men een goede uitkomst mogen verwachten, met allerlei factoren rekening houden, waaronder vooral de absorptieverschijnselen van beteekenis zijn.

In verschillende gevallen verdienen volumetrische, colorimetrische en nephelometrische methodes de voorkeur. Allereerst om hun snelheid. Zoo zal men bij de controle van ketelwater gaarne een geringere nauwkeurigheid van de analyse aanvaarden als men maar snel resultaten krijgt. Overigens valt de nauwkeurigheid van verschillende volumetrische sulfaatbepalingen erg mee.

In het volgende zullen wij een overzicht geven van de belangrijkste der niet-gravimetrische methodes voor het bepalen van sulfaat.

Overzicht van de belangrijkste dezer methodes.

I. *Titrimetrisch.*

Deze methodes berusten op een der volgende beginselen:

1. De onoplosbaarheid van benzidinesulfaat (Raschig).

De sulfaatoplossing wordt met een zoutzure oplossing van benzidine-hydrochloride neergeslagen, het benzidinesulfaat afgefiltreerd en daarna met natronloog getitreerd.

2. De reactie met bariumchromaat (Bruhns, Photiadis).

a. de sulfaatoplossing wordt met een overmaat bariumchromaatsuspensie behandeld en gefiltreerd. In het filtraat wordt het vrijgekomen chromaat-ion jodometrisch bepaald.

b. de sulfaatoplossing wordt met een overmaat eener zoutzure bariumchromaatoplossing behandeld. Daarna wordt de vloeistof ammoniakaal gemaakt, waardoor de overmaat bariumchromaat neerslaat. De vloeistof wordt nu gefiltreerd en in het filtraat jodometrisch het chromaatgehalte bepaald.

c. de met zoutzuur behandelde sulfaatoplossing wordt neergeslagen met overmaat bariumchloride, waarvan de overmaat, na buffering van de vloeistof met natriumacetaat, wordt neergeslagen met een bekende overmaat kaliumbichromaat. Na filtratie wordt het niet verbruikte chromaat jodometrisch bepaald.

3. De onoplosbaarheid van bariumpalmitaat en -carbonaat.

De bepaling wordt uitgevoerd zooals een hardheid-bepaling van water.

De sulfaatoplossing wordt neergeslagen met een bekende overmaat bariumchloride. De overmaat bariumion wordt

a. teruggetitreerd met kaliumpalmitaat

b. bepaald overeenkomstig de hardheid-bepaling volgens Wartha-Pfeifer.

4. Titratie van het sulfaat met bariumchloride of van de overmaat bariumion met een gestelde sulfaatoplossing met behulp van geschikte indicatoren, waaronder vooral

tetrahydroxychinon-natrium en
natriumrhodizonaat
toepassing hebben gevonden.

*) F. Th. van Voorst, Chem. Weekblad 38, 538 (1941).

II. Colorimetrisch.

Het volgens I. 2 verkregen chromaat wordt colorimetrisch bepaald.

III. Nephelometrisch.

Hierbij bepaalt men den troebelingsgraad van de bariumsulfaatsuspensie, verkregen uit het sulfaat + bariumchloride, bij aanwezigheid van een schutcolloïd.

IV. Overige methodes.

1. Het volume van het BaSO_4 -neerslag wordt bepaald, hetzij na

- a. centrifugeeren, of na
- b. laten bezinken onder omzwelen van het kolfje waarin het is neergeslagen.

2. Door conductometrische titratie van het sulfaat met een oplossing van bariumacetaat in 30 %-igen alcohol.

3. Potentiometrische titratie met loodnitraat, of van een overmaat loodnitraat met kaliumferrocyanide.

Eenige der aangegeven methodes zullen wij wat uitvoeriger bespreken.

1. Benzidine-methode volgens Raschig.

Reagens.

Een mengsel van 4 g benzidine en 5 cm^3 geconcentreerd zoutzuur (s.g. 1,19) wordt opgelost in water tot 100 cm^3 . Deze oplossing wordt 1 op 20 met water verdund.

Voorschrift.

De neutrale sulfaatoplossing wordt met 100 cm^3 reagens per 100 mg SO_4 neergeslagen. Het neerslag wordt door een Büchnertrechter afgezogen en met 15 cm^3 water uitgewassen. Filter met neerslag wordt in een erlenmeyer met water geschud tot het filter uiteen is gevallen en daarna getitreerd met 0,1 n loog met phenolphthaleïne als indicator. Is deze omgeslagen, dan wordt de vloeistof nog even gekookt en bijgetitreerd.

Als de sulfaatoplossing ferrizouten bevat, worden deze met overmaat hydroxylamine-chloorhydraat gereduceerd.

Het neerslag van benzidinesulfaat is erg fijn en vertoont daardoor neiging om door het filter te lopen. Wij verkregen goede resultaten door in den Büchnertrechter een te groot blauwbandfilter zoo aan te brengen, dat het met een opstaanden rand van ca. 2 cm tegen den trechter sluit en de vloeistof zoo langzaam erin te gieten, dat zij niet over dezen rand heen komt.

Nauwkeurigheid.

Het bleek ons, dat deze methode voor hoeveelheden sulfaat van 20—200 mg goede resultaten geeft. De afwijking bedraagt $\pm 1\%$.

Voor hoeveelheden beneden 20 mg kan de relatieve fout tot 40 % stijgen.

Men vindt steeds wat te weinig, tengevolge van de oplosbaarheid van het benzidinesulfaat. Men kan hiervoor nog een correctie aanbrengen.

De methode heeft nog als voordeel, dat zij niet of weinig door de aanwezigheid van andere ionen wordt gestoord. Wij kunnen haar dan ook voor bedrijfscontrole aanbevelen.

2. De bepaling met chromaat is minder nauwkeurig ($\pm 5\%$) dan de benzidine-methode en bovendien bewerkelijker en duurder.

Calcium en fosfaat worden met het barium, resp. het sulfaat mee neergeslagen; het bariumchromaat absorbeert chromaation en is anderzijds merkbaar oplosbaar.

3. Palmitaat-methode.

Men neutraliseert 100 cm^3 der sulfaatoplossing met 0,1 n zoutzuur t.o.v. phenolphthaleïne en voegt (om fosfaat te verwijderen) 10 cm^3 0,1 n calciumchloride toe. Na 2 minuten koken wordt de vloeistof met 0,1 n natronloog geneutraliseerd, afgekoeld en na toevoegen van 3 druppels 0,1 n zoutzuur met kaliumpalmitaat getitreerd tot rose. Nu voegt men overmaat 0,1 n bariumchloride toe en titreert de overmaat terug met 0,1 n kaliumpalmitaat, die op BaCl_2 is gesteld. Bij het maken van oplossingen en verdunningen moet men koolzuurvrij gedestilleerd water gebruiken. Bij hoeveelheden van 20—200 mg SO_4 vonden wij bevredigende resultaten. De afwijkingen blijven binnen 5 %. Met kleinere hoeveelheden sulfaat wordt de fout te groot.

4. Titratie van SO_4^{--} met Ba^{++} met behulp van tetrahydroxychinon-natrium als indicator (Schroeder).

Wanneer men de analyse uitvoert volgens onderstaand voorschrift, verkrijgt men bevredigende uitkomsten (nauwkeurigheid $\pm 5\%$) en is de methode geschikt voor het onderzoek van ketelwater.

Reagentia.

Indicator: mengsel van 10 mg tetrahydroxychinon (Merk) en 4 g kaliumchloride; 0,5 n zilvernitraat;

Bufferoplossing: 12,0 g azijnzuur en 27,2 g natriumacetaat per liter.

Voorschrift.

Men pipetteert 100 cm^3 van de sulfaatoplossing (bijv. ketelwater) in een erlenmeyer van 300 cm^3 , neutraliseert met 0,1 n zoutzuur op broomkresolgroen en voegt bij aanwezigheid van fosfaat 10 cm^3 bufferoplossing toe (om het fosfaat in oplossing te houden tijdens de titratie).

Dan voegt men 0,2 g indicator per 15 mg SO_4 , drie druppels zilvernitraat en 100 cm^3 96 %-igen alcohol toe en titreert onder voortdurend schudden met 0,1 n bariumchloride (1 druppel per seconde) tot de kleur juist rose is.

Opmerkingen.

De toevoeging van wat zilvernitraat heeft ten doel de vorming van een kleine hoeveelheid AgCl , dat den omslag van den indicator gunstig beïnvloedt.

De vloeistof mag echter geen overmaat zilverion bevatten, daar dan het zilverzout van het tetrahydroxychinon neerslaat en de indicator onwerkzaam wordt.

Onder de boven omschreven omstandigheden mag de vloeistof tot 10 mg PO_4 en tot 10 Deutsche hardheidsgraden Ca bevatten. Bij aanwezigheid van ijzer verdwijnt de kleur van den indicator langzaam en moet men tegen het einde van de titratie nog wat indicator toevoegen.

5. Colorimetrische sulfaatbepaling.

Deze methode is niet erg nauwkeurig, doch is snel en eenvoudig, zoodat zij voor bedrijfscontrole wel in aanmerking komt.

Vergelijking van de resultaten welke zijn verkregen bij de sulfaatbepaling in ketelwater volgens verschillende methodes

Gevonden mg SO ₄ per l water					
Gravimetrisch	Benzidine (gecorrigeerd)	THQ	K-palmitaat	Nephelometrisch	Conductometrisch
Afgerond op 5 eenheden					
629—627	624—627	650—625	620—610	—	—
677—674	667—668	670—670	630—670	—	—
322—322	330—327	330—330	300—300	300—300	310
611—613	609—607	640—620	600—610	620—640	600
469—472	471—469	490—460	440—450	470—450	460
787—793	779—788	800—805	780—750	—	—
330—328	331—334	340—325	330—320	350—310	310
823—821	815—819	810—840	810—820	780—790	815
334—334	346—339	330—330	320—330	330—360	—
757—755	759—757	730—720	730—730	760—770	730
753—759	759—757	750—760	750—740	680—710	730
742—741	742—747	740—750	720—720	750—760	700

Voor- en nadeelen der methodes.

Methode	Nauwkeurigheid (%)	Snelheid	Voordeelen	Nadeelen
Gravimetrisch	± 0.5	Neerslaan 30', één nacht overstaan, filtreren	Nauwkeurig	Duurt lang; allerlei metaal- en zuurrestionen storen (Fe, Al, Cr, Ca, NO ₃ , SiO ₂ , PO ₄)
Benzidine (Raschig)	± 1	Bij seriewerk 30'	Snel	Weinig storende invloed
K-palmitaat	± 5	Bij seriewerk 15'	Snel	Ijzer stoort; Ca en Mg ook, doch in mindere mate
THQ	± 5	Bij seriewerk 10'	Snel	Storing door PO ₄ en Ca
Nephelometrisch	± 10	Bij seriewerk 5'	Zeer snel	Geringere nauwkeurigheid
Conductometrisch	± 5	Bij seriewerk 10'	Snel; ook geschikt voor troebele en gekleurde monsters	Geringe storing door Ca

Voorschrift.

Men neutraliseert 50—80 cm³ van het te onderzoeken water (welke hoeveelheid 3—15 mg SO₄ mag bevatten) in een maatkolf van 100 cm³ met verdund zoutzuur, t.o. van een lakmoespapiertje. Na toevoeging van 10 cm³ eener verzadigde natriumbicarbonaat-oplossing en 3 cm³ eener 10 %-ige bariumchromaatsuspensie vult men aan met water. Na goed omschudden filtreert men in een colorimeterglas en vergelijkt de kleur van het filtraat met, uitgaande van sulfaatoplossingen van bekende gehalten, op dezelfde wijze verkregen vloeistoffen.

De onnauwkeurigheid dezer methode wordt veroorzaakt door de oplosbaarheid van het bariumchromaat (invloed van de temperatuur), de adsorptie van chromaat aan bariumchromaat en de voor colorimetrie minder geschikte gele kleur.

6. Nephelometrische methode.

Een andere snelle methode welke voor bedrijfscontrole in aanmerking komt berust op de nephelometrische bepaling van den troebelingsgraad van de met bariumchloride en een stabilisator behandelde sulfaatoplossing. De troebeling wordt vergeleken met die van

vloeistoffen welke, uitgaande van bekende sulfaatgehalten, op dezelfde wijze zijn verkregen. Beter is het om de troebeling foto-electrisch te bepalen, nadat een ijk-kromme is vastgesteld.

Reagentia:

zoutzuur, 25 %-ig;
bariumchloride, 10 %-ig;
glycerol, 50 %-ig.

Voorschrift.

Men pipetteert 50 cm³ (waarin ten hoogste 30 mg SO₄ mogen voorkomen, doch liefst minder) van het monster in een maatkolf van 100 cm³, voegt 1 cm³ zoutzuur en 10 cm³ glycerine toe en vervolgens 20 cm³ bariumchloride. Na aanvullen en omschudden vult men de cuvet met de vloeistof en meet na 5 minuten den uitslag in den foto-electrischen colorimeter van Lange. Met behulp van een ijkgrafiek vindt men tenslotte het gezochte sulfaatgehalte.

De nauwkeurigheid bedraagt ± 10 %, meestal echter vindt men een grootere nauwkeurigheid.

De afwijkingen kunnen ontstaan door verschillen in korrelgrootte van het BaSO₄-neerslag, welke door de

aanwezigheid van verontreinigingen in het te onderzoeken water worden veroorzaakt.

Vooraf bij hogere sulfaatgehalten is het moeilijk de troebeling te meten. Aangezien het neerslag vrij snel bezinkt kan men geen houdbare vergelijkingsvloeistoffen maken.

7. Bepaling van het volume van het BaSO_4 -neerslag.

Men slaat de sulfaatoplossing neer met bariumchloride, zooals bij de gravimetrische sulfaatbepaling, laat het neerslag een half tot één uur bezinken, decanteert de heldere vloeistof en brengt het neerslag met weinig water in een centrifugebuis volgens fig. 1. Nu wordt gedurende 5 minuten gecentrifugeerd met 3000 toeren per minuut, waarna men het volume van het

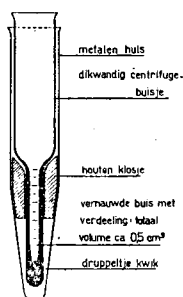


Fig. 1. Centrifugebuisje.

neerslag afleest. Met behulp van een ijkgrafiek vindt men het sulfaatgehalte. De diameter van het gecalibreerde gedeelte van de centrifugebuis mag niet te nauw zijn in verband met de snelle reiniging, en niet te wijd vanwege de nauwkeurigheid. Na 5 minuten centrifugeren is het neerslag voldoende uitgezakt.

De methode is overigens niet nauwkeurig. Men moet rekenen op afwijkingen van $\pm 20\%$.

8. Conductometrische methode.

Met behulp van een filoscoop.

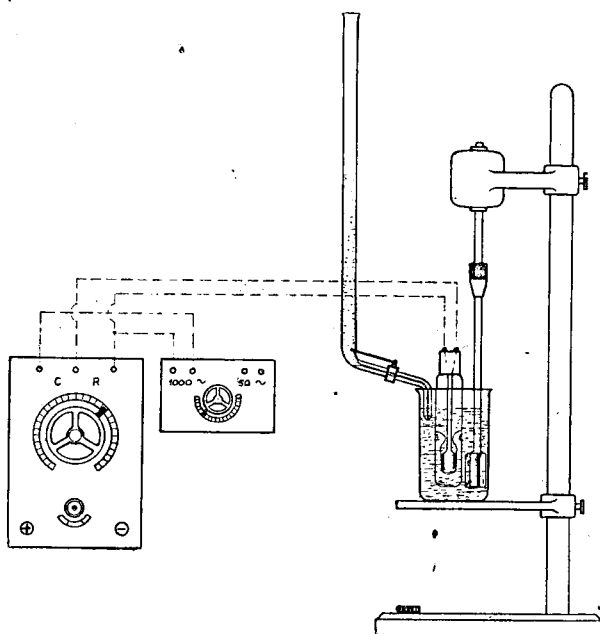


Fig. 2. Schakelschema voor de conductometrische sulfaatbepaling.

Voorschrift.

Men neutraliseert 50 cm^3 der sulfaatoplossing (in een beerglass van 150 cm^3) en voegt 1 cm^3 4 n azijn-

zuur en 25 cm^3 96% -igen alcohol toe. Men plaatst nu den roerder, de dompelcel en de punt van de buret in de vloeistof, vult deze zoo noodig aan met 30% -igen alcohol en titreert met $0,1 \text{ n}$ bariumacetaat, dat op een bekende sulfaatoplossing is gesteld. Men bepaalt den weerstand telkens nadat 1 cm^3 van de titreervloeistof is toegevoegd, zet de gevonden waarden grafisch uit en bepaalt het snijpunt van de 2 rechte lijnen die men door de verkregen punten kan trekken. Dit snijpunt is het aequivalentiepunt. Calciumionen storen. Bij een hardheid boven 10° D vindt men uitkomsten die ca. 5% te laag uitvallen.

De methode is snel en betrouwbaar en heeft een nauwkeurigheid van $\pm 5\%$.

Samenvatting.

1. Moet de bepaling zoo nauwkeurig mogelijk zijn dan komt alleen de gravimetrische methode in aanmerking. Daarbij moet het neerslag steeds een nacht overstaan. Bij verwijdering van ijzer en aluminium moet men het door de hydroxyden dezer metalen geoccludeerde sulfaat gravimetrisch bepalen. De bepaling wordt voorts gestoord door de aanwezigheid van nitraat en fosfaat.

2. Wordt bovendien snelheid van uitvoering verlangd, dan kan de benzidinemethode worden aanbevolen, liefst met een correctie voor de oplosbaarheid van het benzidinesulfaat.

3. Staat de snelheid op den voorgrond dan komen de conductometrische titratie, de titratie met THQ en de palmitaatmethode in aanmerking.

4. Is snelheid hoofdzaak dan is de nephelometrische methode aan te bevelen. De nauwkeurigheid is echter slechts $\pm 10\%$.

Eenige literatuuropgaven.

- Schmidt, Massanalytische Sulfatbestimmungen und Fehlergrenzen in der Wasseranalyse. Z. anal. Chemie 82, 353 (1930).
- Kolthoff en Kameda, Über die konduktometrische Titration von Sulfat und Barium. Z. anal. Chemie 89, 133 (1932).
- Schroeder, Die Bestimmung von Schwefelsäure in Lösungen. Z. anal. Chemie 98, 282 (1934).
- Jones en Wood, Über die Bestimmungsmethode von Schwefelsäure mittels Benzidinchlorid. Z. anal. Chemie 98, 456 (1934).
- Wladimirow, Lobanow en Borissowa, Eine vereinfachte nephelometrische Methode zur Bestimmung von Sulfat in sauren Auszügen. Z. anal. Chemie 103, 48 (1935).
- Strebingen en Zombory, Massanalytische Sulfatbestimmung unter Anwendung von rhodizonsauren Natrium. Z. anal. Chemie 105, 346 (1936).
- Mutschin en Pollak, Indirekte Sulfattitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat (oder Tetrahydroxychinonnatrium) als Indikator in Lösung. Z. anal. Chemie 108, 8, 309 (1937).
- Kolthoff en Kameda, Conductometric Titration of Sulfate and Barium. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 3, 129 (1931).
- Schroeder, Direct Titration of Sulfate. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 403 (1933).
- Sheen, Kahler en Ross, Turbidimetric Determination of Sulfate in Water. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 262 (1935).
- Sheen en Kahler, Direct Titration of Sulfates. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 127 (1936).

Daarna houdt Dr. A. Claassen een voordracht over: „De analytische chemie van titaan, zirkoon en hafnium”.

De analytische eigenschappen van deze drie elementen lijken gedeeltelijk veel op die van aluminium en

ijzer; bij de normale analysegang worden ze in de ammoniakgroep tezamen met ijzer en aluminium afgescheiden. Het probleem van de bepaling van titaan, zirkoon en hafnium is dan ook, en vooral vroeger was dit het geval, een probleem van de scheiding van ijzer en aluminium. Gezien de nauwe chemische verwantschap tusschen zirkoon en hafnium worden deze elementen steeds tezamen bepaald, daar een scheiding langs analytisch-chemischen weg niet mogelijk is. Een methode ter bepaling van hafnium naast zirkoon en omgekeerd is op een van de vorige sectievergaderingen behandeld¹⁾. De oudste bepalingsmethodes van titaan waren op de sterke hydrolyse waaraan titaanzouten onderhevig zijn, gebaseerd. Op deze manier konden vrij behoorlijke scheidingen van ijzer en aluminium bereikt worden, zij het ook dat deze methodes zoo kritisch waren wat betreft de regeling van de pH , dat ze slechts in handen van experts eenigszins bruikbare resultaten opleverden. Kleine hoeveelheden titaan werden uitsluitend colorimetrisch met behulp van de waterstofperoxydreactie (Weller 1882) bepaald. De methodes die op de reductie van het titaan tot den driewaardigen toestand berusten (Pisani 1864) hebben vóór 1900 vrijwel geen betekenis gehad, daar de verschillende voorzorgen die noodig waren om de reactie quantitatief te doen verlopen, nog niet voldoende bekend waren. Een andere veel toegepaste scheiding van ijzer bestond in de afscheiding van het ijzer als ijzersulfide in alkalische tartraatoplossing (Berzelius 1824); in het filtraat hiervan bevindt zich titaan (en zirkoon) en dit kan dan na destructie van het wijnsteen zuur met ammoniak als hydroxyd geprecipiteerd worden. Als scheiding van aluminium had men vóór 1900 ook nog de beschikking over het smelten van de oxyden met soda; bij het uittrekken van de smelt met water bleven titaan en zirkoon als onoplosbaar oxydhydraat achter, terwijl aluminium als aluminaat in oplossing ging. Kwamen titaan en zirkoon naast elkaar voor, dan werden ze samen meestal als oxyd bepaald, terwijl dan het titaangehalte colorimetrisch bepaald werd.

De in 1900 door Hillebrand aangegeven bepaling van het zirkoon als fosfaat werd eerst slechts voor de bepaling van kleine hoeveelheden gebruikt, daar de samenstelling van het gegloeide fosfaat slechts bij benadering bekend was. In 1911 gaf de invoering van het kupferron (nitrosophenylhydroxylamine-ammonium) door Schroeder een groote verbetering in de bepalingsmethodes van titaan en zirkoon. Met behulp van dit reagens kunnen deze elementen quantitatief uit sterk zure, wijnsteen zuurhoudende oplossing afgescheiden worden. Na de afscheiding van ijzer (dat eveneens door kupferron geprecipiteerd wordt) als sulfide was dus de tijdroovende destructie van het wijnsteen zuur niet meer noodig, terwijl kupferron tegelijkertijd een scherpe scheiding van aluminium leverde. Jammer genoeg is het kupferron niet zeer specifiek, zoodat nog storingen door vele elementen overbleven.

Omstreeks 1920 kwamen vele betere bepalingsmethodes voor titaan en vooral voor zirkoon in gebruik. De titrimetrische titaanbepaling werd met vele varianten uitgebreid, nadat Lundell en Knowles in 1913 de voorwaarden voor de volledige reductie aangegeven hadden. In een pas verschenen arti-

kel²⁾ kon aangetoond worden, dat met de titrimetrische bepaling een absolute nauwkeurigheid van $\pm 0,1\%$ bereikt kan worden. In 1930 volgde de bepaling van titaan met oxychinoline (Berg), waardoor het titaan als verbinding met hoog moleculairgewicht afgescheiden wordt. Daar zeer vele elementen met oxychinoline in zwak zure oplossing onoplosbare verbindingen leveren (evenals titaan) is het voor scheidingen in het algemeen niet bruikbaar. In een binnenkort in het Recueil verschijnend artikel wordt aangetoond, dat de scheiding van aluminium in oxaalzure oplossing met een verbeterd voorschrift zeer nauwkeurige resultaten levert³⁾.

Tenslotte volgde in 1938 het p-oxyphenylarsinezuur als vrij specifiek reagens voor titaan (Simpson en Chandlee). De gevormde arseenzure verbinding wordt door gloeien in reduceerende atmosfeer in titaandioxyd overgevoerd. Behalve titaan wordt door dit reagens slechts zirkoon volledig geprecipiteerd, terwijl de eenige, in meer of mindere mate, storende elementen thorium, tin en wolfram zijn. Het is hiermede bijv. mogelijk direct titaan in staal, dus naast zeer groote hoeveelheden ijzer, te bepalen. Voor de scheiding van zirkoon wordt de precipitatie in waterstofperoxydhoudende oplossing uitgevoerd, waarbij titaan in oplossing blijft. Na affiltreeren van het zirkoon en destructie van het waterstofperoxyd kan de precipitatie van het titaan volgen.

Ook de colorimetrische titaanbepaling heeft de laatste jaren door de invoering van photometrische methodes groote vorderingen gemaakt. Voor zirkoon kwamen achtereenvolgens de volgende reagentia in gebruik: selenigzuur (Smith en James 1920), arseenzuur (Moser 1924), phenylarsinezuur (Rice, Fogg en James 1926), n-propylarsinezuur (Arnold en Chandlee 1935), p-oxyphenylarsinezuur (Simpson en Chandlee 1938) en tenslotte p-amidophenylarsinezuur en methylarsinezuur (Chandlee 1938—1939).

Met de selenigzuurmethode kan zirkoon titrimetrisch zeer nauwkeurig bepaald worden, terwijl het eveneens een bepaling van hafnium naast zirkoon mogelijk maakt¹⁾.

Arseenzuur en de arseenzuurderivaten hebben vele eigenschappen gemeen, die ter vergadering nader toegelicht werden.

Universeel bruikbaar zijn arseenzuur, phenylarsinezuur, n-propylarsinezuur en p-oxyphenylarsinezuur, die een scheiding van practisch alle elementen leveren. De eenige storende elementen zijn tantaal en niob en in grootere hoeveelheden tin en bij eenige dezer verbindingen wolfram en thorium. Titaan, dat met arseenzuur en zijn derivaten eveneens onoplosbare verbindingen levert, kan door waterstofperoxyde in oplossing gehouden worden. Het prettigste werkt men met arseenzuur zelf (dat tevens het goedkoopste is) of met p-amidophenylarsinezuur, daar deze een vlot filtreerbaar neerslag leveren, in tegenstelling tot de andere arseenzuurderivaten, die slijmige, lastig te filtreren neerslagen geven. Het p-amidophenylarsinezuur heeft echter het nadeel, dat waterstofperoxyd het reagens ontleedt, zoodat zonder deze toevoeging gewerkt moet worden en daardoor titaan gedeeltelijk mee neerslaat.

²⁾ A. Claassen en J. Visser, Rec. trav. chim. 60, 213 (1941).

³⁾ A. Claassen en J. Visser, Rec. trav. chim. 60, 715 (1941).

¹⁾ A. Claassen, Z. anal. Chem. 117, 252 (1939).

De zirkoonbepaling als fosfaat, dat als ZrP_2O_7 gewogen wordt, is het onderwerp van vele tegenstrijdige publicaties. De meesten vinden 1 tot 2 procent te lage uitkomsten. In een binnenkort te publiceeren onderzoek kon aangetoond worden, dat deze te lage uitkomsten een gevolg zijn van het steeds bij het zirkoon aanwezige hafnium. Wanneer hiervoor een correctie aangebracht wordt, levert ook de fosfaatmethode zeer nauwkeurige uitkomsten, terwijl ook hier maar zeer weinig elementen de bepaling storen (nl. alleen tin en thorium wanneer ze in grotere hoeveelheden voorkomen).

De volgende spreker is Dr. A. C. Schuffelen over: „*Eenige in de landbouwscheikunde toegepaste microchemische methodes*”. Deze voordracht is inmiddels reeds in het Chemisch Weekblad, bl. 604 (1941), als publicatie verschenen.

De secretaris der sectie,
W. MEIJER.

BOEKAANKONDIGINGEN.

547(022)

Karl Freudenberg, Organische Chemie, tweede verbeterde Auflage. Verlag Quelle und Meyer, Leipzig, 1940, 18 × 12 cm, 231 pp., RM. 4.20.

Karl Freudenberg biedt ons in ongeveer 200 bladzijden een ruim quantum organische chemie, waarbij vele kwesties worden aangesneden. Terwijl de grondbeginselen bekend worden geacht, wijdt hij veel aandacht aan moderne techniek en biochemie. Aangepast aan dezen tijd vindt men de nieuwste synthetische stoffen, strijdgassen, geneesmiddelen, vitamines, hormonen behandeld. Tegen de verwachting in blijven dan echter eenige oude beken- den — waarom minder belangrijk? — onbesproken. Een enkele pluim voor al het nieuwe is nog niet ten volle verdiend: zoo stelt de schrijver voor de malariatherapie plas- mochine boven kinine. Synthesen geeft „organische Chemie” niet, daarentegen, kort en glashelder, biochemi- sche en structuurkwesties. De aliphatische en cyclische verbindingen worden tezamen besproken, hetgeen voor den studeerende vóór- maar ook groote nadeelen heeft. Als indeeling volgt de schrijver het systeem gebaseerd op enkelvoudige, tweevoudige, drievoudige substitutie aan een C-atoom. Dit leidt ertoe dat bijv. de carbonzuren eerst op pag. 118 besproken worden, hetgeen referent als een nadeel beschouwt.

De auteur deelt in het voorwoord mede, dat het boek bedoeld is om het hiaat, dat in Duitschland tusschen school- en leerboek bestaat, te vullen. Ook in Nederland voelt men dit gemis. Voor degenen, die uitgebreide H.B.S. kennis bij hun verdere studie noodig hebben en waarvoor „Holleman-Wibaut” te prijzig en te lijvig is, is dit keurig boekje zeer aanbevelenswaardig.

F. J. Kaiser.

* * *

539.13:548.7(022)

Moleculen en Kristallen, door Dr. A. E. van Arkel, hoogleeraar te Leiden. W. P. van Stockum & Zoon, N.V., Den Haag 1941, 347 pp., 24½ × 15½ cm, f 7.90.

Deze nieuwe druk van „De bouw der moleculen” onder een anderen titel is nieuw bewerkt en uitgebreid. Zoo is er een boek ontstaan, dat zich aan de ééne zijde door een elementaire behandeling onderscheidt van „De chemische binding als electrostatisch verschijnsel” van van Arkel en de Boer, maar aan den anderen kant een groot aantal toepassingen van de theorie bevat dan het leerboek van

van Arkel en Snijder. De vele voorbeelden maken het werk tot een leerboek der anorganische chemie, maar dan verklarend in plaats van beschrijvend. Zooals Mendelejev de eigenschappen van een onbekend element voorspelde, zoo worden hier met behulp van de theorie der heteropolaire binding de eigenschappen der verbindingen voorspeld, verklaard en geordend.

Maar behalve de theorie van Kossel kennen we de van der Waals-London-krachten, de homoiopolaire en de met- tallische bindingen en deze theorieën worden vluchtig be- handeld in een hoofdstuk van 46 bladzijden. De eenzijdig- heid wordt geaccentueerd door die voorbeelden, waarbij de heteropolariteit wordt verondersteld zonder voldoende grond, bijv. Cl_2O , PCl_3 .

Tegelijkertijd stelt die eenzijdigheid de vruchtbaarheid van de theorie in het licht. De kern van het boek vormen de vijf hoofdstukken over: de eigenschappen der hetero- polaire verbindingen, de chemische reacties, complexvor- ming, polarisatie, water als bestanddeel van verbindingen en oplossingen. Men krijgt hier een mooi overzicht der an- organische chemie. Een enkele maal wordt de physische chemie te veel op den achtergrond gedrongen. Bij een elementaire behandeling kan de vrije energie als maat voor de stabiliteit niet worden ingevoerd, maar zonder het aan- duiden van deze moeilijkheid is de stabiliteit der endother- me verbindingen en het verlopen van endotherme proces- sen raadselachtig.

In het aanhangsel vindt men eenige beschouwingen over het uitvlokken van colloïden en een paar berekeningen.

Het boek is bestemd voor eerstejaars natuurphilosophen en medici. Het zij iederen chemicus ter lezing aanbevolen.

H. Kleijn.

* * *

518.3(022)

J. W. N. le Heux, hoogleeraar aan de Koninklijke Militaire Academie te Breda. Beginselen der Nomo- graphie, tweede druk. Deventer, Æ. E. Kluwer, 1941, 15 × 21 cm, 120 pp., 50 fig., f 2.20.

Vijftien jaar na het verschijnen van den eersten druk beleeft deze beknopte handleiding voor graphische for- muleberekening haar tweeden druk.

Zooals bekend, is de nomographie in Frankrijk ontstaan als militaire hulpwetenschap, die ten doel had ingewik- kelde formules vlug uit te rekenen door middel van graphische voorstellingen.

Later heeft ook de techniek veel profijt van de nomo- graphie gehad, zooals uit een aantal voorbeelden en vraag- stukken uit dit boekje blijkt.

Het geheel is zeer eenvoudig van opzet; de tweede druk behandelt niet, zooals de eerste, alleen nomogrammen voor drie veranderlijken, maar ook voor vier.

Wie een eenvoudig werkje over de nomographie wenscht, kan zich dit boek aanschaffen.

F. Th. van Voorst.

* * *

637.1/3.004.2(023)

Prof. Ir. B. van der Burg en Ir. S. Hartmans, Zuivel- bereiding V. Het onderzoek van melk en zuivel- producten in het laboratorium eener zuivelfabriek. 1940. Uitgave van den Algemeenen Nederlandschen Zuivelbond. 16½ × 24 cm, 95 pp., 22 fig, f 1.50 franco p. p.

Dit boek, waarin behandeld worden de methode van onderzoek, waarmede een melkcontroleur eener zuivelfa- briek volgens het examenprogramma van den F. N. Z. (Alg. Ned. Zuivelbond) op de hoogte moet zijn, is een herziene bewerking van de hoofdstukken, handelend over de onderzoekingen in het laboratorium, die voorkomen in de leerboeken van van der Burg en Hepkema „De boter- bereiding in de fabriek” en „De kaasbereiding in de fabriek”, eveneens uitgaven van den F.N.Z.

Besproken worden het onderzoek en de monsterneming van melk, afgeroomde melk, wei, room en biest, van boter, kaas en melkpoeder, alsmede van gebruikswater en ook de keuring van de chemicaliën voor de vetbepaling in de melk volgens Gerber (zwavelzuur en amylalcohol) en van de spiritus voor de alcoholproef, van deze laatste evenwel niet de controle van het gehalte.

De schrijvers, hoogleeraar aan de Landbouwhoogeschool te Wageningen en directeur van de Rijkszuivelschool te Bolsward, bepalen zich tot de onderzoeken, die met het instrumentarium 'eener goed ingerichte zuivelfabriek kunnen worden uitgevoerd en geen bepaalde kennis of ervaring op chemisch of bacteriologisch gebied vereischen. Zeer duidelijk wordt uiteengezet, hoe er te werk gegaan moet worden en hoe niet, en waarom. Het gebruik van verwarmde centrifuges bij het onderzoek van melk vindt evenwel geen vermelding.

Hoewel er bij de gegeven voorschriften ten volle rekening mee gehouden is, ware het niet geheel overbodig geweest om erop te wijzen, hoe sterk hygroscopisch gedroogde kaas wel is (Zie Tijmstra en Kaufmann, Chem. Weekblad 12, 1056 (1915)).

Bij de opleiding van analysten kan het boek uitstekende diensten bewijzen, omdat erin gewezen wordt op de verschillende bronnen van fouten bij de empirische en conventionele onderzoeksmethoden, waarvan men elders gewoonlijk alleen de voorschriften vindt.

Ook aan hen, die geregeld onderzoeken te doen of monsters te nemen hebben van melk en zuivelproducten kan aanbevolen worden het boek ter hand te nemen, ter toetsing van de wijze van werken, die zij zich hebben aangewend.

Jammer is het, dat in het boek, waarin toch wel steeds gesproken wordt van de „reactie van Storch”, het gebruik van het germanisme „Tromsdorff'sche buisjes” niet vermeden is.

H. D. Steenberg.

* * *

577.1 : 92B(022)

G. van Itersen Jr., L. E. den Dooren de Jong and A. J. Kluyver; „Martinus Willem Beyerinck; his life and his work”. Martinus Nijhoff, The Hague 1940. 194 pp. met 13 illustraties, waaronder 2 gekleurde. 27.5 × 19, f 6:80 geb. in linnen.

Dit boek is ingedeeld in drie deelen: I De mensch; II De plantkundige; III De microbioloog. Het kan niet anders, of dit werk moet voor een ieder, die, al is het maar in de verte, bij de biologische wetenschap geïnteresseerd is, een buitengewoon welkom bezit zijn! De namen der schrijvers, waarvan er twee den grooten geleerde jaren lang als zijn dagelijksche medewerkers hebben gekend en de derde Beyerinck is opgevolgd, waarborgen, dat hier iets zeer bijzonders tot stand is gekomen, waarvoor den schrijvers groote dank is verplicht.

Het eerste deel van Den Dooren de Jong, beginnende met mededeelingen over de afstamming der Beyerincks, schildert ons dan den levensloop van den merkwaardig veelzijdigen bioloog en verklaart, hoe de jonge scheikundige-botanicus (doordat hij op aandringen van J. C. van Marken als bacterioloog bij de Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek te Delft in dienst trad) gelegenheid kreeg zich speciaal op het gebied der microbiologie te begeven, van welke richting hij al spoedig alom als een der grootsten werd erkend. Dit deel met zijn uitstekend geslaagde foto's zal speciaal hun, die indertijd de colleges en het practicum van Beyerinck hebben gevolgd, een waar genot bezorgen. De beschrijving van den mensch en geleerde is pakkend en laat geen enkele zijde van het beeld onbelicht.

Het tweede deel, geschreven door van Itersen, geeft een overzicht van de botanische ontwikkeling van Beyerinck, beginnende met de studies over de gallen, waaronder de beroemde dissertatie; hierop volgt een overzicht van andere studiën op botanisch gebied van den meest uiteenlopenden aard. Uit den aard der zaak is dit deel meer

voor plantkundigen bedoeld, hoewel chemici en bacteriologen dankbaar kunnen zijn hieruit, zij het ook globaal, zich een idee van de veelzijdigheid van Beyerinck op botanisch gebied te vormen.

Het derde deel van Kluyver geeft weer een chronologisch overzicht van de groote ontdekkingen en hare toepassingen op het gebied der microben. Ook al heeft men zich op een klein gedeelte van het gebied bewogen, dan nog is naar de meening van ondergeteekende in een bij velen ongetwijfeld bestaande dringende behoefte voorzien, nl. er is een beknopt, duidelijk en zeer pakkend beschreven overzicht van de werken van Beyerinck op dit gebied samengesteld en wel door uiterst bevoegde hand. De tekst wemelt van allerlei toespelingen op door Beyerinck voor het eerst toegepaste werkwijzen, zooals auxanografische proeven, ophooping, speciale enzym-reacties, enz.

Het geheele boek is verder haast op elke pagina van uitgebreide literatuur-opgaven voorzien. Dit maakt het werk, als men het naast de „Verzamelde Geschriften” gebruikt, tot een onmisbaren gids.

Voor bezitters van die „Verzamelde Geschriften” heeft de uitgever beschikbaar gesteld deel VI, waarin behalve drie registers (naar auteurs, naar organismen en naar onderwerpen) ook de eerstgenoemde biografie en het overzicht van de werken alsmede de tot heden niet opgenomen geschriften en posthume werken zijn opgenomen. Voor niet-bezitters der „Verzamelde Geschriften” moet echter deze in het Engelsch geschreven uitgave alleen al een benijdbaar bezit zijn, omdat ze in een klein bestek een afgerond, systematisch geordend en boeiend beschreven overzicht van leven en werk van dezen wereldberoemden Nederlander geeft.

C. M. Visman.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Eindhoven, Den Bosch e.o. In de vergadering van 12 December 1941 sprak Dr. C. J. Dippel over: „Technische-chemische problemen bij mechanische geluidsregistratie volgens het Philips-Miller-systeem”.

De voornaamste geluidsregistratie-systemen zijn van mechanischen, fotografischen en magnetischen aard. De taak van den chemicus bestaat voornamelijk in de keuze van het materiaal en aanpassing hiervan aan de gestelde eischen. Hoofdzak is hierbij de strijd tegen geluidsvervalsing (lineaire en niet-lineaire) en tegen bijgeluid als ruisch enz. Dit wordt in 't kort toegelicht en de voornaamste systemen worden gekenschetst, waarbij de nadruk gelegd wordt op de materiaalkeuze.

Het principe van het Philips-Miller-systeem wordt geschetst en berust voornamelijk op twee essentiële punten.

- 1°. Het is een mechanische registratie, welke optisch wordt weergegeven; hierdoor zijn op elegante wijze de nadeelen van het fotografische systeem welke in de opneming zijn gelegen, en die van de bekende mechanische systemen, welke voornamelijk in de weergave liggen, vermeden, terwijl de voordeelen van beide (nl. resp. reproductie- en montage-mogelijkheid enerzijds, directe afleesbaarheid zonder tusschenbehandeling anderzijds) zijn gehandhaafd.
- 2°. De vorm van den beitel (saffier) maakt, dat met een zeer geringe mechanische trillingsamplitude kan worden volstaan; de vergroting, welke hierdoor optreedt, bedraagt een factor 40.

In het kort worden de principiële moeilijkheden en beperkingen, welke in de fotografische registratie en de mechanische weergave zijn gelegen, besproken en vergeleken met die van het Philips-Miller-systeem. Het laatste is zoowel geschikt voor den radio-omroep als voor de sprekende film.

De registratieband bestaat uit drie lagen, nl. een drager, een snijlaag van 60 mikron dik en een deklaag van 2 à 3 mikron dik. De realisering van deze Philimilband, en de hierbij optredende moeilijkheden worden geschetst aan de hand van een mechanische analyse van het snij-proces en de arbeidsfactoren, welke hierbij een rol spelen. De eischen, welke men aan den snijband stelt, zijn van geheel anderen aard dan bij de andere systemen.

De snijlaag bestaat in hoofdzaak uit een door hydrolyse, olie-toevoeging en lage pH gemodificeerde gelatinemassa. Dit wordt

in het kort gemotiveerd aan de hand van de gegeven analyse van het snijproces en de structuur van een droge gelatinefilm. Hierbij zijn nog vele onopgeloste problemen en het samenstellen van een snijlaag is een uiterst subtiel vak, waar geringe veranderingen van structuren aard (bijv. droogomstandigheden) vaak veel groter invloed uitoefenen dan grovere chemische toevoegingen. De cellulose-chemie is in dit opzicht aanmerkelijk verder dan de eiwitchemie. Het doel is: een snijlaag met geringe cohesie en snijweerstand, welke toch praktisch in bandvorm hanteerbaar is, met submikroskopische homogene structuur en dusdanige mechanische eigenschappen, dat snijden zonder vervorming mogelijk is; daarbij optisch leeg. Daarbij moet de fabricage gemakkelijk de zeer hoge eischen aan gelijkmatigheid van dikte kunnen verwezenlijken; dit wijst in de richting van gelatineerende massa's.

Een aantal bijzondere moeilijkheden als bijv. merkwaardige kristallisaties van aschbestanddelen en de bestrijding daarvan wordt in het kort besproken.

Bij de realisering van de *deklaag*, welke uit in gelatine dispergeerd HgS bestaat, worden de begrippen geluids-dynamiek en ruisch toegelicht en de hieruit volgende richtlijnen voor de eischen, welke aan de deklaag gesteld moeten worden (korrel, dikte, minimale zwarting, dekkraft, infrarood absorptie en blauw of ultraviolet absorptie). De dekkraft van het hoogdisperse HgS-sol blijkt gemakkelijk te verhoogen door kristallisatie tot een lager dispers sol.

Het principe van de *fabricage* is geheel analoog aan dat van normale fotografische filmen met meer dan één laag. Alleen worden hier hogere eischen gesteld aan de gelijkmatigheid van voortbeweging van den drager, waarop gegoten wordt en de reinheid van de fabricage. De *spreiding* van de deklaag over de gestolde snijlaag moet volmaakt zijn. Het product, dat aan een uiterst zorgvuldige *keuring* moet voldoen, mag slechts ± 3 à 4 mikron in dikte variëren bij een totale dikte van 190 mikron. Tevens moet met het oog op de te vermijden beschadiging van den saffier-beitel het aantal verontreinigingen beneden zeer lage grenzen liggen. Dit wordt steeds rigoureu gecontroleerd. In het begin van de fabricage-ontwikkeling werden bijv. per fabricatieproef een 2000-tal nauwkeurige diktemetingen verricht.

Een zeer typische moeilijkheid van het systeem ligt in de bestrijding van op de onderzijde van den drager zich bevindend stof, daar een daardoor ontstaan dikteverschil met 40-voudige vergroting in den band als spoorbreedte-variantie wordt geregistreerd. Door fabricage-methode en poetsmethoden kwam dit praktisch onder de knie. Ook hierop wordt uiterst streng gekeurd.

Het systeem is nog in voortdurende ontwikkeling, hoewel het reeds voor den oorlog bereikte niveau het systeem de reputatie heeft gegeven van uitmuntende qualiteiten te bezitten. Aan de hand van microphoto's wordt dit toegelicht.

De voordracht sloot met het ten gehoor brengen van eenige opgenomen muziekstukken, waarbij de aanwezigen zich konden overtuigen van het bereikte hooge peil.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 27 Januari 1942, in „Diligentia“, Lange Voorhout 5. Aanvang 7 uur precies.

Agenda. 1. Jaarverslag van den secretaris. 2. Jaarverslag van den penningmeester. 3. Benoeming van een verificatiecommissie. 4. Vaststelling van de contributie voor 1942. 5. Verkiezing van een nieuw bestuurslid wegens het aftreden van den voorzitter. Het bestuur stelt als bestuurslid voor Dr. Ir. R. Houwink.

Om 7.30 uur: voordracht van Prof. Dr. B. C. P. Jansen over: „De nieuwste ontwikkeling van de voedingsleer“.

* * *

Haarlemsche Chemische Kring. Voordracht door Dr. J. van Alphen (Leiden), over: „Nieuwe theorieën in de organische chemie“, op Zaterdag 17 Januari 1942 te 14.30 uur in het Kennemer Lyceum te Overveen.

PERSONALIA. ENZ.

Dr. J. J. Hofman†. Te 's-Gravenhage is op 75-jarigen leeftijd overleden Dr. J. J. Hofman, apotheker. Hij werd geboren op 11 Juni 1866 te Alphen aan den Rijn, studeerde aan de Universiteit te Leiden, waar hij in 1887 tot apotheker werd bevorderd. Na eerst de functie van apotheker aan het Ziekenhuis te Rotterdam te hebben vervuld, vestigde hij zich in 1893 in den Haag. In 1919 promoveerde hij te Leiden tot doctor in de Artsenijbereikdkunde op een proefschrift „Bijdrage tot de

kennis der Indische grasoliën“. Naast zijn eigen werkzaamheden vervulde hij in het openbare leven tal van functies. Een groote rol vooral heeft hij gespeeld in den kring zijner vakgenooten. Zoo was hij eereled en oud-voorzitter van de Maatschappij ter bevordering der Pharmacie en jarenlang lid van de Redactie van het Pharmaceutisch Weekblad. Ook in de Nederlandsche Chemische Vereeniging was Dr. Hofman geen onbekende. Hij was eenige jaren lid van het Algemeen Bestuur en evenzoo voorzitter van den Haagischen Chemischen Kring. Van 1913—1929 was hij secretaris der Fédération Internationale Pharmaceutique en vervolgens voorzitter dezer Fédération. Zijn heengaan beteekent in ruimen kring een groot verlies.

* * *

Dr. E. Smit te Bussum is benoemd tot scheikundige bij de N.V. Ver. Oliefabrieken te Zwijndrecht.

* * *

Drs. C. D. van Noppen (Zeist) is sinds eenigen tijd werkzaam als scheikundige bij het Chemisch en Verftechnisch Laboratorium en Adviesbureau (Dir. Dr. J. Rinse en W. Dorst) te Haarlem.

* * *

Dr. H. L. van Nouhuys, technoloog bij den Rijksrubberdienst te Delft, is benoemd tot scheikundige bij de A.K.U. te Arnhem.

* * *

Philips Technisch Tijdschrift. In het Januari-nummer van dit tijdschrift geeft Dr. J. F. H. Custers *beschouwingen over de textuur van metalen*. Liggen in een polykristallijn materiaal de kristalkorrels, wat de richting der kristalassen betreft, niet geheel ongeordend, maar in bepaalde voorkeerrichtingen, dan bezit het materiaal een textuur. Als gevolg hiervan bezit het in verschillende richtingen uiteenlopende eigenschappen, hetgeen voor de bewerking en de toepassing van groot belang is. Schrijver geeft nu inleidende beschouwingen over de wijze, waarop de textuur van een gegeven praeparaat experimenteel kan worden bepaald door middel van de buiging van röntgenstralen en hoe deze texturen grafisch kunnen worden voorgesteld. In volgende nummers van het tijdschrift zal hieraan aansluitend een reeks van voorbeelden van dergelijke texturen en hunne praktische betekenis in de techniek worden besproken.

* * *

Laboratorium voor scheikundig onderzoek „Haarlem“. Dit in 1932 door Ir. Ph. J. de Kadt opgerichte laboratorium voor onderzoek van handelswaren, in het bijzonder vetten, oliën en waschmiddelen, is met ingang van 1 Januari 1942 verplaatst van Ged. Oude Gracht 29a naar Wilhelminastraat 41, Haarlem.

Na het vertrek van Ir. Ph. J. de Kadt is het laboratorium per 1 Januari 1941 opgenomen in het Chemisch-Technisch Adviesbureau Dr. J. Rinse en W. Dorst. De dagelijkse leiding bleef daarbij en is ook thans nog in handen van den heer H. N. Bosschier, die reeds verscheidene jaren aan het laboratorium verbonden is.

* * *

Sectie voor kolloidchemie. Het bestuur van de sectie voor kolloidchemie is met ingang van 1 Januari 1942 als volgt samengesteld:

Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo, voorzitter.
Mejuffrouw Dr. Ir. A. E. Korveze, vertegenwoordigster van het Algemeen Bestuur.

Dr. J. Th. G. Overbeek, secretaris-penningmeester, Petrus Donderstraat 31, Eindhoven. Telef.: Eindhoven 3972. Postgiro: 349953.

NEDERLANDSCHE BIBLIOGRAPHIE.

W. Spoon, Surinaamsche sinaasappelen in Nederland. Berichten van de afdeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut No. 170 (1941).

J. G. de Voogd en C. J. Krom, Vervangingsmateriaal voor lood voor mofddichtingen. Het Gas 61, 245 (1941).

J. Hudig, Scheikunde in den landbouw. Faraday 11, 149 (1941).

H. J. C. Tendeloo, Waterbinding door kolloïden. Faraday 11, 161 (1941).

N. A. Brunt, Heterogene evenwichten. Faraday 11, 163 (1941).

P. H. A. van Aken, De bierbereiding. Techniek 2, 167 (1941).

B. C. P. Jansen, Voeding in oorlogstijd. Nederland. Tijdschr. Geneeskunde 84, 1 (1940).

- M. J. L. Dols en B. C. P. Jansen, De invloed van het natuurlijke gehalte aan radium-emanatie (Radon) van de atmosfeer op het ontstaan van rhachitis. *Nederland. Tijdschr. Geneeskunde* 84, 3050 (1940).
- B. C. P. Jansen, Brood. *Ibid.* 84, 3095 (1940).
- B. C. P. Jansen, Het belang van de nieuwe ontwikkeling van de voedingsleer voor den Nederlandschen landbouw. *Landbouwk. Tijdschr.* 52, no. 639/640 (1940).
- J. Boer en B. C. P. Jansen, Over de voedingswaarde van boter, vergeleken met die van andere vetten, waaraan de vitamines A en D zijn toegevoegd. *Voeding*, 15 Febr. 1941, no. 6.

CORRESPONDENTIE.

Een onzer leden vraagt: „Wie kan boeken of tijdschrift-artikelen opgeven, waarin eenvoudige en weinig tijd kostende proeven beschreven zijn, welke thuis gedemonstreerd kunnen worden ter verduidelijking van de geheele scheikundestof voor de H.B.S.B.?”

Bond voor Materialenkennis.

(Kring voor verf, rubber, asphalt e.a. plastische materialen).
Bijeenkomst op Woensdag 14 Januari 1942, te 14.00 in het Jaarbeurs-Restaurant te Utrecht.

Rectificatie: In het programma van deze bijeenkomst op blz. 11 van het Chem. Weekblad van 3 Januari 1942, 2de kolom, 14de regel van boven moet de zin, aanvangende met „Onderzoekingen” als volgt worden gelezen: „Onderzoekingen met rotatie-plastometers. (M. Mooney). Onderzoekingen met spuit-plastometers. (J. Behre, J. H. Dillon en N. Johnston).”

Nederlandsche Natuurkundige Vereniging.

Sectie voor Toegepaste Natuurkunde

Symposium over Regelen en Begrenzen

te houden op Donderdag 15 Januari 1942 in het Laboratorium voor Technische Physica, Mijnbouwplein 11, Delft. Aanvang 10.35 uur precies.

Symposiumcommissie:

Prof. Dr. E. C. Wiersma, *voorzitter*,
Prof. Dr. A. M. J. F. Michels, Prof. Dr. W. J. D. van Dijk, Dr. P. v. d. Leeden, *secretaris* (Laboratorium voor Technische Physica, Mijnbouwplein 11, Delft).

Programma:

- 10.35 u. precies: Opening door den voorzitter der symposium-commissie.
- 10.40 „ Prof. Dr. W. J. D. van Dijk, Algemeene inleiding in de begrippen, methoden en nomenclatuur bij regelen en begrenzen.
- 11.35 „ Dr. J. de Boer (Amsterdam), Continue en discontinue regulatie.
- 12.35—2.15 „ Pauze, waarin gelegenheid wordt geboden, een gemeenschappelijke maaltijd te gebruiken in het Restaurant „De Kroon”, Houttuinen 24.
- 2.15 „ Dr. Ir. N. A. J. Voorhoeve (Philips, Eindhoven), Spanningsregeling van generatoren door versterkerbuizen.
- 3.15 „ Ir. F. C. L. van Vugt (B.P.M., Den Haag), Begrenzen.

Na de voordrachten bestaat gelegenheid tot discussie, waarvoor telkens een kwartier is uitgetrokken.

Voor de deelneming aan het symposium, en, zoo gewenscht, aan den maaltijd, gelieve men zich vóór 10 Januari 1942 op te geven aan Ir. P. Bravenboer, Bedrijfsingenieur van het Laboratorium voor Technische Physica, Mijnbouwplein 11, Delft.

De kosten van den maaltijd, die bonloos verstrekt wordt, bedragen f 1.50 voor een maaltijd zonder visch, f 2.25 voor een met visch. Men geve aan, welken maaltijd men verkiest.

Na opgave ontvangt men een toegangsbewijs, dat men verzocht wordt mede te brengen en aan den ingang van de zaal af te geven.

Gevraagde betrekkingen.¹⁾

No. 321. Scheikundig ingenieur, goed op de hoogte van het octrooiwezen, zoekt opdrachten op het gebied van de literatuur-research of werkring.

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

No. 522. Scheik. ing., met 10-jarige bedrijfs- en laboratorium-ervaring (anal. chemie, verf en email, insecticiden, emulsies en suspensies) zoekt verbetering van betrekking. Goede talenkennis, bereisd.

VRAAG EN AANBOD.

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

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

Ter overneming gevraagd:

H. Ulich, Chemische Thermodynamik.
Rheinboldt, Chemische Unterrichtsversuche.
Holleman, Practische oef. in de org. scheikunde.
J. W. Mellor, Higher mathem. for stud. of chem. and physics.
Grimsehl, Lehrb. der Physik, deel I, II en IIa.
Smart, A textbook of spherical astronomy.
Kowalesky, Grundbegriffe u. Hauptsätze d. höheren Mathematik.
J. Chem. Soc.
Bull. soc. chim.

Ter overneming aangeboden:

Flipflap-ampèremeter.
Nieaf-voltmeter.
Milli-ampèremeter Nadir.
Voltmeter Nadir.
Auto-voltmeter.
Auto-ampèremeter.
Hoogfrequent-milliampèremeter.
Synchroonmeter.
Emich, Lehrb. der Mikrochemie, 1e dr., 1911.
J. R. Katz, Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode, 1934.
Rec. trav. chim., jrg. 1936 t/m 1941.

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

Economische Berichten.

Nederland.

IJzer- en staalvoorziening voor Nederlandsche en Deutsche behoefte. De Directie van het Rijksbureau voor IJzer en Staal maakt bekend, dat met ingang van 15 December 1941 bezoekers, die mondelinge inlichtingen over de materiaalvoorziening voor Nederlandsche of Deutsche behoefte wenschen, zich op de spreekuren (Dinsdag en Donderdag van 10—12 en 14—16 uur) dienen te vervoege op het bijkantoor: Nieuwe Uitleg 28, 's-Gravenhage, telefoon 115646. Het correspondentie-adres blijft als tot dusver: Lange Houtstraat 11.

Distributie van kaarsen. De Secretaris-Generaal van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart maakt bekend, dat met ingang van 25 December 1941 een aanvang is gemaakt met de distributie van kaarsen. Dit houdt derhalve in, dat met ingang van genoemden datum kaarsen slechts mogen worden gekocht, verkocht en afgeleverd tegen afgifte van bonnen of toewijzingen.

¹⁾ Plaatsing gratis voor leden.

Brieven, te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9 (met ingesloten porto voor doorzending). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.