

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Redactie-Commissie: Prof. Dr. Jan Smit, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Dr. Ir. P. M. Heertjes, Ir. J. G. Hoogland, Dr. J. Kalff en Dr. C. P. A. Kappelmeier.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, Amsterdam, tel. 26282.

Redactiebureau: 's-Gravenhage, Lange Voorhout 5.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam-C., Sarphatikade 12, telefoon administratie 48695, directie 35371, postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Voordracht door Prof. Dr. I. M. Kolthoff. — Aangeboden betrekkingen. — Gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. B. Sjollema, Het werk van A. J. Virtanen. — Dr. N. W. H. Addink, Monomoleculaire lagen op water. — Ir. Th. Hekker, Berekening van de vriespuntsdaling van electrolytoplossingen, die niet ideaal verdund zijn. — Boekaankondigingen. — Personalie. — Vraag en Aanbod, Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur. Opleiding en examens voor documentaristen. — Correspondentie, enz.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING
(’s-Gravenhage, Lange Voorhout 5).
postrekening 7680).

Candidaat-leden.

- 190: Meyer (Mejuffrouw M. M. J.), tech. stud., Delft, Oude Delft 26; voorgesteld door Dr. G. Meyer te Wassenaar en Mejuffrouw Dr. A. E. Korvezee te Delft.
191: Rhijn (Ir. B. van), Hoogeveen, Stationsweg 21; voorgesteld door Dr. N. Benninga te Eenrum en J. van Dijk, ap., te Hoogeveen.

* * *

Het Bureau der Vereniging wordt momenteel overgebracht naar Den Haag, Lange Voorhout 5.

In verband hiermede is het Bureau tot half Augustus gesloten. Binnenkomende brieven en stukken zullen behandeld worden, vertraging zal echter niet kunnen worden voorkomen.

Het persoonlijke adres van den Secretaris blijft voorloepig Amsterdam, Amsteldijk 87, telef.: 26282.

* * *

De Secretaris is voorloepig slechts na gemaakte afspraak te spreken. Het Bureau is in den regel geopend van 9.30—12.30 u. en van 14.00—16.30 u., des Zaterdags van 9.30—12.00 u.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
Amsterdam, telefoon 26282.

Agenda van Vergaderingen.

28, 29 en 30 Augustus. Amsterdam: Vacantieleergang voor leeraren. Zie het programma in Chem. Weekblad, pg. 183.

Voordracht door Prof. Dr. I. M. Kolthoff.

Omstreeks 10 Augustus a.s. zal onze landgenoot Prof. Dr. I. M. Kolthoff, hoogleeraar te Minneapolis (U.S.A.), in Amsterdam zijn. Hij is bereid dan voor de leden der Ned. Chem. Vereniging één of twee voordrachten te houden. Belangstellenden, die deze voordracht(en) willen bijwonen, wordt verzocht hun naam en

adres voor 6 Augustus op te geven aan Prof. Dr. A. H. W. Aten, Pieter de Hooghlaan 85, Hilversum. Zij ontvangen dan een convocatie.

Aangeboden betrekkingen.

Op het laboratorium eener textielfabriek in het oosten des lands kan geplaatst worden een zeer kundig chemicus met universitaire opleiding voor bedrijfszonderzoekingen. Zie verder de advertentie in no. 29/30.

* * *

Aan het Gemeentelijk Lyceum te Doetinchem wordt zoo spoedig mogelijk een tijdelijk leeraar(es) natuur- en scheikunde gevraagd voor 24 lesuren. Zie de advertentie in no. 29/30.

* * *

Bij de Gemeente Hoogdrukwatervleiding te Dordrecht kan geplaatst worden een adjunct-scheikundige-bacterioloog of, bij voldoende ervaring een scheikundige-bacterioloog. Zie de advertentie in no. 29/30.

* * *

N.V. Olieraffinaderij „Witol” te Maassluis vraagt voor direct een chemische kracht. Zie verder de advertentie in no. 27/28.

* * *

Het Vezelinstituut T.N.O. vraagt een chemicus (T.H. of Univers.), bij voorkeur met eenige jaren industriële practijk. Zie de advertentie in no. 27/28.

Gevraagde betrekkingen.

306. Dr. in de chemie, 36 jaar, organicus, analytisch onderlegt, met veelzijdige research- en fabriekspractijk, zoekt anderen werkring, bij voorkeur op organisch-synthetisch gebied.
729. Scheikundig ingenieur met 25-jarige ervaring in de petroleumindustrie (de laatste 10 jaar in leidende positie) benevens veelzijdige administratieve en commercieele ervaring, zoekt een leidende en verantwoordelijke positie. Financiële deelneming desgewenscht niet uitgesloten.
769. Scheikundig Ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt werk als adviseur. Genegen op elk terrein werkzaam te zijn.
774. Chemisch Drs., 27 jaar, organicus-pharmacoloog, met 3 jaar practijk op medisch laboratorium, zoekt wetenschappelijke of industrielen werkring, bij voorkeur op biochemisch of organisch-synthetisch gebied.
783. Chemicus, Dr. Ir., 31 jaar, 3 j. researchwerk (speciaal kat. hydreeing), 2 jaar cellulosefabriek (Zwitserland), 1 jaar commercieele ervaring U.S.A., zoekt nieuwen werkring, ook in het buitenland. Eventueel financiële deelneming.
789. Scheikundig ingenieur (Zwitsers diploma), Hollander, 33 jaar, hollandsche, fransche, engelsche en duitsche taal machtig, zoekt bij fabriek of groote instelling in Holland of buitenland hem passende betrekking.

637:012 A. J. Virtanen
HET WERK VAN A. J. VIRTANEN

door

B. SJOLLEMA.

De Nobelprijs voor scheikunde voor het jaar 1945 viel ten deel aan A. J. Virtanen, Directeur van het research laboratorium van Valio, de Finsche coöperatieve zuivelorganisatie te Helsinki.

Het is de bedoeling van dit artikel de beteekenis van zijn werk uiteen te zetten. Om dit te kunnen doen is het gewenscht, speciaal met het oog op Virtanen's onderzoekingen, die een rechtstreeks belang voor de veevoeding bezitten, vooraf eenige opmerkingen te maken over de moeilijkheden der veevoeding, die vooral gedurende de decennia vóór den tweeden wereldoorlog zich voordeden. Zij waren grootendeels een gevolg van de intensivering van het melkveehoudersbedrijf, d.w.z. van het opvoeren van de melkproductie en van het houden van meer melkvee.

De eerste verandering had tengevolge, dat de voedingseischen der dieren hooger werden, de tweede, dat in de rantsoenen der koeien percentsgewijs minder van de productie van het eigen bedrijf, bijv. minder hooi, voorkwam.

Hoezeer door een hooge melkproductie de eischen aan de voeding der dieren in sterke mate verhoogd worden, moge hieruit blijken, dat een melkkoe bij een flinke melkgift — bijv. 25—30 liter melk per dag — hetgeen in de eerste maanden der lactatie niet buitengewoon hoog is, ongeveer zesmaal zooveel eiwit noodig heeft als bij levensonderhoud, nl. 2200—2400 g, inplaats van 320 à 360 g verteerbaar ruw eiwit. Ook in andere opzichten moet de voeding dezer dieren aan hooge eischen voldoen wat betreft Ca, P, sommige vitamines¹⁾ en de energieleverende voedingsstoffen.

De tekortkomingen en fouten van de voeding der melkkoeien is in verschillende landen, ook in ons land, behalve voor het vee en voor de uitkomsten van de veebedrijven ook voor de voeding van den mensch ongunstig geweest, in het bijzonder wat de voorziening met vitamine A betreft.

Voor al bleek dit in Finland het geval te zijn, waar weinig bladgroenten gegeten worden en de behoefte aan vitamine A en carotine grootendeels door het gebruik van zuivelproducten bevredigd moet worden. Het vitamine en provitamine dezer producten is voornamelijk uit het gras afkomstig, in mindere mate uit klaver, lucerne en loof van knollen en bieten. Bijna al de wintervoerders zijn er arm aan. Dit geldt ook voor een groot deel van het hooi. De wintermelk bevat bij carotinearmer rantsoenen bijv. $\frac{1}{5}$ van de carotine welke bij weidegang in zomermelk voorkomt.

De geringe opneming van carotine gedurende den winter levert ook voor den veehouder nadeelen op, doordat langdurig gebrek aan dit provitamine afwijkingen van de koeien tengevolge kan hebben, o.a. ongeschiktheid voor de voortplanting tengevolge van het uitblijven der bevruchting, vermagering, slechte

melkproductie, degeneratie van sommige zenuwen (o.a. die van het oog).

Zeer nadeelige gevolgen kan deze deficiëntie verder voor het kalf opleveren. Het komt dan weinig levenskrachtig ter wereld en vertoont soms ernstige afwijkingen.

De vitamine-A behoefte van het kalf is in den eersten tijd groot. De natuur komt daarin tegemoet, doordat de koemelk de eerste dagen na het kalven (de biest) bijzonder rijk aan vitamine-A en aan carotine is. Versche groene planten zijn ook een voorname eiwitbron. Hooi is ook dit in veel mindere mate.

Wanneer gras voor hooiwinning wordt gemaaid, is het niet meer zoo rijk aan carotine en aan eiwit als in vroegere groeistadia, waarin het nog niet geschikt is om op het veld gedroogd te worden. Bij hooiwinning gaat tamelijk veel van het eiwit verloren; bijv. $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ deel.

Een veel grooter verlies ondergaat hierbij de carotine. Hooi bevat veelal niet meer dan enkele procenten van de carotine, welke in jong gras — herleid op de droge stof — aanwezig was.

Reeds in het laatst der vorige eeuw, vóórdat de beteekenis van de carotine voor de veevoeding bekend was, heeft men getracht door inkuilen gras te conserveren en daarvoor jong of betrekkelijk jong gras te gebruiken. Het in of op den grond in hoopen bijeengebracht gras wordt zooveel mogelijk van de lucht afgesloten, waartoe het o.a. met een dikke laag aarde wordt bedekt en, voor zoover het inkuilen niet in silo's geschiedt, aarde tegen de kanten gebracht. Bij een te sterke stijging der temperatuur wordt de druk op het gras verzwaaard.

Bij deze wijze van conserveren gaat door ademhaling veel organische stof verloren, bovendien veroorzaken de micro-organismen zeer vele omzettingen. Er worden o.a. veel organische zuren: melkzuur, propionzuur, azijnzuur, boterzuur enz. gevormd. Het eerste zuur wordt gewenscht, het laatste met het oog op de kaasbereiding gevreesd.

Ook de eiwitstoffen worden in sterke mate aangetast. Zelfs wordt veelal $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{5}$ deel van de stikstof tot ammoniak. Van het overige eiwit wordt een groot deel afgebroken, zij het dan niet tot ammoniak. Bij eiwitrijk gras en klaver bestaat het gevaar, dat rotting optreedt, nl. dan wanneer de zuurvorming niet krachtig genoeg is of te laat optreedt. Verder zijn afvoer van sap en niet zelden schimmelvorming aanleiding tot verliezen. De sterke reuk, aan het kuilvoeder eigen, vormt ook een bezwaar tegen het gebruik er van.

Het is een groote verdienste van Virtanen de conservering van jonge groene plantendeelen verbeterd te hebben.

De mogelijkheid om jong gras te conserveren door inkuilen of door kunstmatig drogen biedt het voordeel, dat een perceel grasland per jaar vier en ook wel vijf malen gemaaid of gemaaid en beweid kan worden. Hierdoor worden groote opbrengsten, o.a. aan eiwit, verkregen.

Naar Virtanen mededeelt, waren het zijn onderzoekingen over de binding van atmosferische stikstof door middel van de symbiose van vlinderbloemige planten en bodembacteriën waardoor hij er toe kwam de conservering van groene plantendeelen,

¹⁾ Aneurine-(thiamine) en eenige andere vitamines der B-groep worden geacht door de micro-organismen der pens te worden gemaakt.

o.a. van klaver te bestudeeren, waarbij hij aansloot aan die van anderen, o.a. van E d i n en S a n d b e r g (1922) over de afbraak van eiwit tot ammoniak door verschillende bacteriesoorten.

Virtanen had toen dus het oog gericht op de conserveering van eiwit en in het bijzonder van het bij de bovengenoemde symbiose gevormde eiwit.

Latere onderzoekingen over de voeding van het Finsche volk, welke onder zijn supervisie werden verricht — en waarover verderop sprake zal zijn — hebben hem de overtuiging verschaft, dat het gewenscht was de wintermelk met een hooger gehalte aan vitamine A en carotine te produceeren, dan het geval was, wilde men bij de beschikbare voedingsmiddelen gebrek aan dit vitamine bij de Finsche bevolking voorkomen.

Bij zijn onderzoekingen over het conserveeren der eiwitstoffen kon Virtanen aantonen, dat bij een p_H -waarde beneden 4 geen NH_3 -vorming meer plaats had, dat de boterzuurvorming, die, zooals opgemerkt werd, door de kaasbereiders zoozeer wordt gevreesd, tusschen p_H 4 en 5 ophoudt en dat de ademhaling van plantencellen bij een p_H van 3—4 slechts zeer gering is ²⁾.

Op grond van deze uitkomsten ging hij over tot het nemen van proeven waarbij aan het groene plantenmateriaal zuren, nl. melkzuur, zwavelzuur en zoutzuur werden toegevoegd. Melkzuur bevredigde hem niet, zoodat hij zijn werk met de beide genoemde minerale zuren voortzette ³⁾. Het tenslotte aanbevolen zuur is een mengsel van deze beide.

Ook bij het inkuilen volgens zijn voorschriften moet de massa zooveel mogelijk van de lucht afgescheiden en daartoe door bedekking met aarde samengeperst worden. Het daarbij afvloeiend sap moet kunnen afloopen, daar anders de p_H in de massa stijgt en er ongewenschte veranderingen in optreden.

Een grooter verlies aan mineralen dan bij het inkuilen zonder zuur is niet te vermijden ⁴⁾.

De vraag ligt voor de hand of de minerale zuren

die bij het inkuilen volgens Virtanen gebruikt worden, voor het vee geen ongunstige physiologische werkingen uitoefenen. Men bedenke, dat een koe per dag niet zelden 25—40 kg van dit voeder opneemt ⁵⁾. Virtanen heeft reeds dadelijk aan deze mogelijkheid gedacht. Hij constateerde echter geen verstoringen en geen veranderingen aan bloed en organen, wel daarentegen een verandering der reactie van de urine van alkalisch naar zuur. Deze kon vermeden worden door de dieren tegelijkertijd een mengsel van 2 deelen koolzure kalk en een deel soda te geven ⁶⁾.

Wij komen op den invloed van het Finsche kuilvoeder, op den welstand der dieren en op het quantitatief effect van het voeder terug.

De toepassing der A.I.V.-methode (Artturi I. Virtanen), die in 1929 begon, heeft in korte jaren een groote vlucht genomen ⁷⁾. Duidelijk bleek daaruit hoezeer verbetering van het inkuilen in de praktijk gewenscht werd. Nadat de methode nog slechts enkele jaren in praktijk was gebracht, bedroeg het gebruik van het zoutzuur-zwavelzuur-mengsel, naar Virtanen mededeelt, in Finland 2 à 3 miljoen kg (14 n) per jaar ⁸⁾.

Ook in andere Skandinavische landen en in ons land werd de methode in weinige jaren op groote schaal toegepast niettegenstaande daaraan kosten en bezwaren waren verbonden ⁹⁾.

Behalve door Virtanen zelf zijn er door anderen onderzoekingen over de waarde van het Finsche kuilvoeder als veevoeder en over de bij deze methode optredende verliezen verricht o.a. in ons land aan het Rijkslandbouwproefstation te Hoorn en ook in Engeland o.a. door S. J. Watson en medewerkers. Het ging hierbij om:

1. de verliezen aan organische en anorganische stoffen, zoomede aan zetmeelwaarde ¹⁰⁾ te leeren kennen,

⁵⁾ Volgens V. bevat 40 kg klaverkuil, zuurgemaakt met HCl tot een p_H van 3.7, ongeveer 200 g Cl-ionen.

⁶⁾ Oorspronkelijk ried V. alleen $CaCO_3$ aan en wel 40 g per 10 kg kuilvoeder.

⁷⁾ Van de hand van Virtanen verschenen o.a. de volgende publicaties: Valio Laborjulkaisuja 1929; Karjalainen 5, 510; Landtmannen Tidskrift för Landmän No. 43 & 45 (1931); Acta Chem. Fennica A 6, 13 (1933); Biochem. Z. 258, 251 (1933) en Compt. rend. trav. lab. Carlsberg Sér. Chim. vol. 22 (Sörensen nummer), 528 (1938).

⁸⁾ Voor het gebruik wordt het zuur verdund, bijv. 1 deel met 3 deelen water.

⁹⁾ Er moesten silo's van beton worden gemaakt. Aangeschaft moesten worden o.a. gieters en laarzen van rubber. De landarbeiders moesten met voorzichtigheid met groote hoeveelheden dezer sterke zuren leeren omgaan. Een direct voordeel was de veel minder sterke reuk dan van het gewone „warme” kuilvoeder en de veel minder groote kans van het mislukken der ensilage. Dank zij het eerste voordeel bestaat er minder gevaar voor een slechte reuk der melk en worden stallen, woningen, kleederen enz. der melkveehouders niet meer van den slechten kuilvoederreuk doordrongen.

¹⁰⁾ De zetmeelwaarde van een voedermiddel is een eenheid, waarin men de netto-energie er van aangeeft. Een hoeveelheid van een boven het onderhoudsvoer gegeven voedermiddel, waarmee 250 g vet bij een volwassen rund geproduceerd kan worden, heeft 1 kg zetmeelwaarde. Kellner vond nl., dat met 1 kg zetmeel ongeveer 250 g vet in het lichaam van het dier werd afgezet. Wanneer men de verbrandingswarmte van dit vet op 944 stelt, dan is dus de netto-energie van 1 kg zetmeelwaarde bij vetmesten van een volwassen rund 2360, of wel circa 57 % van de verbrandingswarmte van 1 kg zetmeel, indien men deze stelt op 4050 cal. Voor andere diersoorten is dit percentage anders; o.a. voor het varken belangrijk hooger. De zetmeelwaarde is bij vetmesten kleiner dan bij melkproductie; de verhouding is ongeveer 830 : 1000; m.a.w. een voedermiddel,

²⁾ In de praktijk bleek, dat er soms wel boterzuurgisting voorkomt. Onvoldoende vermenging van gras en zuur is hiervan misschien meestal de oorzaak. Denkbaar is ook, dat niet altijd voldoende zuur wordt toegevoegd. Eenzelfde voorschrift kan niet voor alle materialen even goed zijn. Men denke aan de verschillen in vochtgehalte, dat bij gras tusschen circa 76 en 86 % kan variëren en aan het ongelijke bufferend vermogen. Een p_H -bepaling heeft in de praktijk bij het inkuilen niet plaats.

³⁾ De conserveering zonder minerale zuren berust bij goed geslaagd inkuilen hoofdzakelijk op de vorming van melkzuur. Deze wordt veelal bevorderd door suikerhoudende stoffen, met name melasse, aan het gras toe te voegen. In Skandinavië maakt men tegenwoordig cultures van melkzuurbacteriën, welke men tezamen met een weinig melasse, aan het plantenmateriaal toevoegt teneinde spoedig een krachtige melkzuurvorming te verkrijgen. Terwijl met minerale zuren de p_H snel tot $3\frac{1}{2}$ à 4 daalt, wordt zonder deze zuren eerst in den loop van eenige dagen een eenigszins voldoende daling bereikt. Tot $3\frac{1}{2}$ à 4 komt het niet, wel tot ongeveer 5. Wanneer in de eerste dagen verkeerde omzettingen (bijv. rotting) optreden, zal het verdere verloop der gistingprocessen niet het gewenschte zijn.

⁴⁾ Omstreeks 1930 was er een strijd in sommige landen o.a. Zweden en Denemarken over de A.I.V. methode, vooral naar aanleiding van de octrooien die op naam stonden van V. en van de Valio Coöperatieve Exportorganisatie, terwijl er van Duitsche zijde op werd gewezen, dat o.a. sedert 1925 door Fingerling reeds proeven over het ensilieren met zuren (o.a. HCl) verricht waren. In het daarover verschenen rapport schijnen echter geen details der methode te zijn vermeld. In Duitschland zijn later verschillende middelen aangegeven om HCl en H_2SO_4 te vervangen, o.a. PCl_5 , dat met water fosforzuur geeft, en mierenzuur.

2. de waarde er van als carotinebron vast te stellen,

3. den invloed, in het bijzonder van de zuren, op de physiologische functies en op den welstand der dieren na te gaan,

Wat de twee eerste punten betreft loopen de uitkomsten belangrijk uiteen. Dit kan niet verwonderen, vooral omdat de samenstelling van het materiaal, dat ingekuild wordt, zeer uiteenlopend kan zijn ¹¹⁾.

Men kan de verliezen, welke bij het inkuilen van gras plaats vinden niet anders dan zeer globaal aannemen. In een werkje over de dietetische waarde van groenvoeder werden in 1936 de verliezen — in procenten van hetgeen oorspronkelijk aanwezig was — door mij als volgt aangegeven.

	hooiwinning bij		„warme kuil”	A.I.V. of Finsche kuil
	gunstig weer	slecht weer		
Droge stof	15—25	25—40	15—25	6—14
Verteerbare organ. stof	20—25	30—40	15—25	6—14
Verteerbaar ruweiwit ¹²⁾	20—25	35—45	40—65	10—20
Zetmeelwaarde	30—35	45—55	25—35	8—15

Het ruwe eiwitgehalte der droge stof van het Finsche kuilgras is in het algemeen belangrijk hooger dan dat van „warm” kuilgras; niet zelden ongeveer het dubbele.

Om dezelfde redenen, die voor de andere organische stoffen gelden, is ook het gedeelte van de carotine, dat bij de A.I.V.-methode overblijft, ongelijk groot. Het wordt na bewaren gedurende eenige maanden veelal op ongeveer de helft geschat. Van gras, dat zonder noemenswaardig carotineverlies kunstmatig gedroogd wordt, gaat eveneens bij bewaren gedurende een paar maanden vrijwel de helft verloren. In de „warme” kuil blijft maar een klein deel van de carotine over; naar mag worden aangenomen soms bijna niets. Hooi, dat in de wintermaanden — althans na het intreden van de vorst — op zeer vele bedrijven nagenoeg het eenige voedermiddel voor melkvee is dat een hoeveelheid carotine van eenige beteekenis bevat, is in vergelijking met jong gras, zoals wij reeds opmerkten, zeer arm aan carotine. Niet zelden bevat het nog maar circa 1/100

waarmede een hoeveelheid melk geproduceerd kan worden die 1000 cal bevat, kan aan vet slechts 830 cal doen aanzetten.

¹¹⁾ Het groeistadium der planten, waarbij gemaaid wordt, de tijd, die tusschen het maaien en het inkuilen verloopt, de zorgvuldigheid der zuurtoevoeging en de hoeveelheid zuur spelen een rol, verder o.a. het vochtgehalte van het gras.

¹²⁾ Onder ruweiwit wordt verstaan $N \times 6.25$. Veelal is in gras circa $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{5}$ daarvan geen eiwitstikstof. Men noemt deze fractie „amiden”. Een deel van de niet-eiwit-N is als nitraat aanwezig. In de droge stof komen niet zelden 1 à 2% KNO_3 , soms 3%, voor. Een koe consumeert in 't laatste geval circa $\frac{1}{2}$ kg salpeter. In den regel wordt aangenomen, dat voor herkauwers de N der „amiden” nagenoeg dezelfde waarde bezit als zuiver eiwit. Dit wordt verklaard door aan te nemen, dat de micro-organismen van de vóór-magen der koeien het niet-eiwit in lichaamseiwit omzetten en dat dit verderop verteerd en gesorbeerd wordt.

Dat dit ook voor de ammoniakstikstof geldt, is waarschijnlijk, zooals o.a. volgt uit de proeven met pensinhoud, waarbij bleek, dat o.a. tryptophaan met behulp van ureum-N en van asparaginezuur-N gevormd werd (Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam, Sjollemma en van der Zande 15, No 9 en 10 (1922)). Uit de proeven van Schoenheimer c.s. met ammonium citraat, waarin N^{15} voorkwam, bleek dat het dierlijk organisme verschillende aminozuren, o.a. histidine en arginine, met behulp daarvan kan synthetiseeren.

van hetgeen in de droge stof van jong gras voorkomt, bijv. 4 mg per kg. Het kan nog minder zijn, maar bij goed gewonnen, niet lang bewaard, hooi kan het ook wel ongeveer 30 mg per kg bedragen. In Amerika wordt hooi in klassen óf op het oog naar de groene kleur óf analytisch naar het carotine-gehalte verdeeld. Aan het carotine-gehalte, waarvoor de groene kleur geacht wordt een maatstaf te zijn, wordt dus een groote waarde toegekend.

Dat ook voor onze veehouderij de carotineverzorging belangrijk is, ofschoon minder dan voor die landen en gebieden, waar men het vee langer dan bij ons op stal houdt, zagen wij reeds.

De conserveering van carotine heeft groote beteekenis, omdat men — althans tot voor eenige jaren — niet in staat was zich 's winters van carotinerijk voeder te verzekeren. Thans kan men dit op vele plaatsen doen in de vorm van kunstmatig gedroogd gras, dat daaraan ongetwijfeld voor een groot deel zijn succes in de praktijk te danken heeft ¹³⁾.

Eiwit, dat de tweede stof is, die met behulp van de A.I.V.-methode zooveel beter bewaard wordt dan bij hooiwinning en ook dan bij de oude wijze van inkuilen, heeft men zich, weliswaar, door aankoop van krachtvoeder tot vóór den tweeden wereldoorlog kunnen verschaffen; echter de aanzienlijke kosten daarvan te kunnen besparen is een groot voordeel.

Dat ook van de andere organische stoffen der voedermiddelen een grooter deel tot zijn recht komt dan bij hooiwinningen en dan bij de warme kuil, blijkt uit de cijfers, welke in het bovenstaande staatje vermeld zijn. Hoezeer hooi in het bovenstaande ook een ongunstig figuur maakt, ontbreken mag het toch niet in een goed rantsoen van melkkoeien; zelfs mag men wel zeggen dat in het algemeen het hooi ongeveer de helft van de droge stof van een rantsoen van flink produceerende dieren behoort uit te maken om ze in goeden toestand te houden.

De uitkomsten der ervaringen en onderzoeken met het A.I.V.-voeder zijn niet onverdeeld gunstig geweest en wel op twee punten nl. 1. wat betreft de invloed op den welstand der dieren en 2. de energiebenutting. Intusschen hebben twee Deensche onderzoekers in 1938 een middel aan de hand gedaan om deze bezwaren althans voor een zeer groot deel te ondervangen. Het bleek, zooals hierboven werd gezegd, reeds spoedig dat het gebruik van dit kuilvoeder de reactie der urine, die in den regel alkalisch is, op den duur zuur deed worden. Op vele bedrijven werd met lakmoespapier, soms met een ander reageerpapier, het omslaan der reactie gecontroleerd en eventueel de gift verminderd. Zooals reeds werd opgemerkt, werd in 't algemeen koolzure kalk of ook een mengsel hiervan met soda gegeven om het zuur worden tegen te gaan. Desniettemin lag het voor de hand, dat werd nagegaan of nog andere physiologische veranderingen optraden. Inderdaad bleek dit het geval te zijn. Een acidotische toestand trad op, zich uitend in een verlaagde alkaliereserve van het bloedplasma, dus in een verminderd gehalte aan alkalibicarbonaat. Dit daalde belangrijk evenals bij ziekten die met stofwisselingsafwijkingen gepaard gaan, waarbij een overmaat van zuur gevormd wordt, zooals o.a. bij

¹³⁾ Misschien bovendien aan een nog nader onbekenden diëetfactor van gras.

diabetes, die gepaard gaat met acetonaemie, het geval is ¹⁴⁾.

Bij het voortbestaan van dezen acidotischen toestand vertoonen de dieren een minder gunstigen voedingstoestand. Zij zijn vermagerd en hebben weinig eetlust. Ongetwijfeld hangt dit samen met het ongunstige energieverbruik, dat Møllgaard en Thorbek in het dierfysiologische laboratorium van het landbouwproefstation te Kopenhagen vonden ¹⁵⁾.

Verwonderen kan dit geenszins, immers de laatste decennia is vele malen gebleken, dat bij een onevenwichtig rantsoen het nuttig effect der energie slecht is en hier is het zuur-base evenwicht verstoord. Van groote praktische waarde zijn de Deensche onderzoekingen, omdat de beide onderzoekers het middel aan de hand deden om het nuttige energieverbruik nagenoeg normaal te maken welk middel op vele bedrijven zonder bezwaar toegepast kan worden.

M. en T. gebruikten voor hun proeven niet producerende koeien en gaven deze dieren een met een mengsel van zoutzuur en zwavelzuur ingekuilde lucerne ¹⁶⁾.

De omzetbare energie er van bleek nagenoeg normaal te zijn, echter was de netto-energie zeer laag, nl. slechts 15.7 % in plaats van circa 80 %, daarentegen was het warmte-increment 84,3 %, tegen circa 20 % het te verwachten percentage ¹⁷⁾.

¹⁴⁾ Bij acetonaemie zijn het β -oxyboterzuur en acetylazijnzuur, die den acidotischen toestand veroorzaken.

¹⁵⁾ Tierernährung (Abt. B) 10, 105 (1938).

¹⁶⁾ Een herhaling der proeven met Finsch kuilgras schijnt niet verricht te zijn. Ofschoon een andere conclusie niet waarschijnlijk is, zou zij toch wel gewenscht zijn.

¹⁷⁾ In de voederleer onderscheidt men:

1. de bruto-energie van het voedermiddel, d.w.z. de verbrandingswarmte bepaald met den calorimeter.

2. de energie van de gezamenlijke verteerbare voedingsstoffen, aanwezig in het voedermiddel (dier en mensch kunnen van de energie van het verteerbare eiwit slechts voor ongeveer $\frac{3}{4}$ nuttig gebruiken),

3. de omzetbare energie, d.w.z. de onder 2 bedoelde minus de energie afgegeven in de urine en in de darmgassen,

4. de in Caloriën uitgedrukte energie, welke door de specifiek dynamische werking ontstaat. Deze wordt bepaald door de warmteontwikkeling eerst te meten bij vasten (en rust waarbij de temp. ongeveer de critische, nl. 15°, moet zijn) en daarna na opneming van het voeder (en rust). In Amerika spreekt men dan ook van warmte-increment.

5. de energie, die aan het dier ten goede komt, hetzij alleen ten behoeve van de stofwisselingsprocessen, dus voor het levensonderhoud, n.l. wanneer het dier niet produceert en geen vleesch en vet aanzet, of voor levensonderhoud plus de productie van melk of van vleesch en vet. Dit is de netto-energie.

De omzetbare energie bestaat dus uit de som der onder 4 en 5 bedoelde caloriën. Bij een melkproducerend dier moet de netto-energie van het productievoeder ongeveer 130—140 % van de caloriën, welke de melk bevat, ter beschikking stellen. Van de omzetbare energie der ruwvoedermiddelen (hooi, stroo enz.) wordt een kleiner gedeelte tot netto-energie dan van de krachtvoedermiddelen (granen, lijnkoek enz.); omgekeerd dus een grooter gedeelte tot warmte-increment. Er zijn overigens omstandigheden, afgescheiden van de eigenschappen en samenstelling der voedermiddelen, die een grooten invloed uitoefenen op het aantal caloriën dat door de specifiek dynamische werking ontstaat. Het rantsoen, dat veel ruwvoeder bevat, zal dus in het algemeen meer omzetbare energie moeten leveren dan een rantsoen met weinig ruwvoeder en veel krachtvoeder om voldoende energie voor koeien met een even groot lichaamsgewicht en even groote productie aan melk van een bepaald vetgehalte te verschaffen.

Het warmte-increment mag onder verschillende omstandigheden beschouwd worden voor een groot deel een verliespost te zijn. Het bedraagt bij een droogstaande koe per dag veelal

Werden tegelijk met het Finsche kuilvoeder circa evenveel kg voederbieten gegeven dan vonden zij een normale netto-energie van ongeveer 80 %. De alkaliereserve van het bloedplasma was dan bijna steeds normaal, de Ca- en P-balans waren positief. Gedurende de proefperiode zonder bieten was het omgekeerde het geval, zoowel voor de alkaliereserve als voor de Ca- en P-balans. Dit is voor de practijk — speciaal voor de gemengde bedrijven — een belangrijke uitkomst. De gelijktijdige voeding met Finsch kuilvoeder en voederbieten wordt dan ook reeds veel toegepast.

De verklaring van de uitkomst der proeven van M. en T. is deze, dat voederbieten een alkalisch makend voeder zijn, waarin dus een basenoverschot voorkomt ¹⁸⁾. In de bieten die M. en T. gebruikten, bedroeg dit, berekend op de droge stof, ongeveer 600 aequivalenten per kg, ongeveer hetzelfde zuuroverschot kwam in de A.I.V.-lucerne voor.

M. en T. deden ook proeven, waarbij tegelijk met het Finsche kuilvoeder CaCO_3 werd toegevoegd. Dit verbeterde het nuttige energieverbruik betrekkelijk weinig, het gebruik van NaHCO_3 had een verminderde verteerbaarheid tengevolge en daardoor verlaging van de omzetbare energie. Het percentage hiervan, dat in netto-energie werd omgezet, was nagenoeg normaal, nl. 76 % ¹⁹⁾.

Voor de landbouwbedrijven, waarop voederbieten worden verbouwd, kan het door velen als een ernstig tegen de A.I.V. methode aangemerkt bezwaar der acidotische werking, naar mij voorkomt, door de proeven van M. en T. vervallen. Voor de zuivere weidebedrijven is dit in veel mindere mate het geval. In de streken waar de laatste in hoofdzaak voorkomen, komen in ons land vele installaties voor waar gras kunstmatig wordt gedroogd. Hierbij zijn de verliezen zeer gering, echter bij bewaren wordt ongeveer de helft van de carotine ontleed (althans wanneer het oorspronkelijk hoog was). Volgens deze methode kan ook jong, eiwitrijk, gras worden verwerkt. De resultaten zijn wat den toestand der koeien en der in het voorjaar geboren kalveren betreft, zeer gunstig. Een nadeel tegenover het Finsche kuilvoeder is, dat de productiekosten hooger zijn. De prijsverhouding der handelsvoedermiddelen tegenover het gedroogde gras kunnen zóó zijn, dat het ten deele verlaten zal worden. Hiertoe kunnen ook lage prijzen van zuivelproducten en dierlijke producten en hooge exploitatiekosten der drogerijen (o.a. kolen en arbeidsloonen) aanleiding geven.

Wegens den gunstigen invloed, welke kunstmatig gedroogd gras op den gezondheidstoestand der dieren uitoefent — welke invloed niet aan de krachtvoedermiddelen eigen is — zal men vermoedelijk dit product niet meer geheel verlaten, doch het in elk geval voor sommige doeleinden, o.a. bij den opfok en bij melk-

5000 en 6000 Cal en bij een groote melkproductie nog enkele duizenden meer. Van het onderhoudsvoeder vormt het niet zelden 40 à 50 % der omzetbare cal van het rantsoen. Bij den mensch is een warmte-increment van 500 Cal reeds hoog.

¹⁸⁾ Te bepalen door titratie van de asch.

¹⁹⁾ Het NaHCO_3 zal voor de practijk te duur zijn. Het mengsel van soda en krijt dat dikwijls gebruikt wordt zal vermoedelijk eveneens de verteerbaarheid verlagen. Dijkstra vond echter te Hoorn in 1943 dat de verteerbaarheid van Finsche graskuil bij hamels door NaHCO_3 niet verminderde.

koeien en paarden in kleinere hoeveelheden dan thans blijven gebruiken²⁰⁾.

Een mogelijkheid om op andere wijze dan door inkuilen met mineraal zuur en door het kunstmatig drogen, te zorgen, dat in den winter voldoende carotine in de rantsoenen der melkkoeien voorkomt, bestaat hierin, dat men de overmaat van carotine, die in het gras voorkomt en in vaste uitwerpselen der koeien wordt uitgescheiden, daaruit wint en in den winter in den vorm van een concentraat aan het voeder toevoegt. Deze overmaat is nl. zeer aanzienlijk.

Ofschoon de beteekenis van het werk van Virtanen voor de voeding van de landbouwdieren en indirect van den mensch blijkbaar de reden voor de toekenning van den Nobelprijs is geweest, moge hier toch ook in het kort iets over zijn anderen wetenschappelijke arbeid worden medegedeeld. Ten deele staat deze, zooals in het begin werd opgemerkt, met zijn werk over het conserveeren van groenvoeder in verband.

Virtanen onderzocht het chemisme der binding van atmosferische stikstof in de wortelknolletjes der vlinderbloemige planten, waarvan Beyerinck heeft aangetoond, dat zij door symbiose met bacteriën tot stand komt. De stikstofverrijking van plant en bodem langs dezen weg wordt voor West-Europa op eenige millioenen tonnen per jaar geschat. Voor landen, waar dikwijls droge zomers voorkomen, bieden sommige leguminosen het voordeel boven gras op, dat zij, dank zij de diepe beworteling, niet spoedig verdrogen.

De beteekenis der N-vastlegging door deze symbiose is derhalve voor den landbouw en voor de voedselvoorziening van bijzonder groote beteekenis.

De bemesting met stikstofhoudende kunstmeststoffen bedraagt per ha cultuurgrond in Nederland gem. ongeveer 25 à 30 kg stikstof; indien in ons land per jaar 0.24 à 0.30 millioen ton N door deze symbiose wordt vastgelegd, komt dit overeen met een normale bemesting van ongeveer 10 mill. ha cultuurgrond. De oppervlakte van den cultuurgrond aan blijvend grasland plus bouwland en tuingrond van ons land bedraagt ruim 2 millioen ha. Door het gebruik van kunstmest zou derhalve aanzienlijk minder stikstof in den bodem worden gebracht dan door de symbiose wordt vastgelegd²¹⁾.

Virtanen kon somtijds per pot met roode klaver in N-vrij zand in 6 maanden een hoeveelheid stikstof binden, die overeenkwam met 1000 kg N per ha. Deze was gedeeltelijk in de plant aanwezig, gedeeltelijk werd zij in het zand afgescheiden. Door de beste klavervelden zouden in Finland per jaar per ha 400—500 kg N vastgelegd worden.

Ook de chemische processen, welke zich bij de N-binding door vrij levende bodembacteriën (*Azotobact.*) afspelen, werden door Virtanen onderzocht.

Behalve het chemisme ging Virtanen ook na of de in de wortelknolletjes gevormde stikstofhoudende stoffen en die, welke door *Azotobact.*

worden opgebouwd, wanneer zij, door secretie ter beschikking van andere planten komende — eventueel na door micro-organismen in anorganische stoffen (salpeterzuur of ammoniak) te zijn omgezet — door deze met voordeel worden gebruikt. Daarbij werd er op gelet of de uitscheidingen in krachtig functionerende jonge cellen, dan wel in oude cellen ten gevolge van secundaire ontleding plaats had.

Van de door symbiose gevormde stikstof werd door V. gevonden, dat soms zelfs 80 % in het medium werd uitgescheiden. (*Biochem. Z.* 232, 1 (1931) en *J. Soc. Chem. Ind. London* 54, 1015 (1935). *Nature London* 138, 880 (1936)). Dat de excretie plaats vond uit de intranodulaire bacteriën kon hij bewijzen. Het excretieproduct bestaat voor ongeveer de helft uit 1-asparaginezuur en voor het grootste deel der andere helft uit andere, hoofdzakelijk vrije, aminozuren. Hiervan was een groot deel β -alanine. Verder bevatte het een weinig oxim-N (en als secundair product nitriet-N); waarschijnlijk het oxim van oxaalazijnzuur (zie *Nature London* 142, 165 (1938)). Dit oxim ontstaat gemakkelijk door inwerking van hydroxylamin op dit zuur. Met dit oxim als eenige N-bron groeiden de knolletjesbacteriën goed.

Op grond van de verbazend groote hoeveelheden asparaginezuur welke hij bij sommige proeven vond, neemt V. aan dat dit het eerste aminozuur is, hetwelk bij de N-binding ontstaat en wel via een oxim. Dit laatste wegens de aanwezigheid daarvan in de excretievloeistof. Andere aminozuren zouden door het reageeren der aminogroep van het asparaginezuur met α -ketozuren ontstaan.

Virtanen maakt zich de volgende voorstelling van de synthese: de vrije stikstof wordt tot hydroxylamin (via di-imide en water), dat met het uit koolhydraten gevormde oxaalazijnzuur via het oxim in 1-asparaginezuur wordt omgezet.

Een steun ondervond deze hypothese doordat Virtanen en Laine met geïsoleerde wortelknolletjes van erwten, gebracht in een neutrale oplossing van oxaalazijnzuur, stikstofvastlegging konden aantoonen, ook wanneer de knolletjes vooraf verbrijzeld waren. Bovendien bleek, dat de groene plantendeelen der erwt oxaalazijnzuur bevatten, hetgeen in de wortels dezer plant ook door anderen is gevonden.

De beteekenis van dit zuur in de stofwisselingsprocessen is ook overigens aangetoond, nl. bij de oxadatatie der koolhydraten in den zoogenaamden citroenzuurcyclus.

Virtanen kon bewijzen dat vrijlevende knolletjesbacteriën bij aanwezigheid van oxaalazijnzuur geen stikstofbinding tot stand brengen, zoodat de knolletjes zelf een hiervoor onmisbaren factor moeten bevatten.

Vrijlevende bacteriesoorten, die atmosferische stikstof kunnen binden, bleken eveneens asparaginezuur uit te scheiden. Van belang was nu, dat Virtanen aan kon toonen, dat het uitgescheiden asparaginezuur en voor de klaverplant en voor de erwt een uitstekende N-bron is; niet echter voor niet-vlinderbloemige gewassen. (*Biochem. Z.* 232, 1 (1931)).

Er bestaat derhalve wat de N-voorziening betreft behalve het verschil in zake de symbiotische N-binding ook een specifiek verschil aangaande de N-voeding

²⁰⁾ Dat in het sap van bladen, o.a. van gras, een nog niet nader bekend, tot de B-groep behorend vitamine voor zou komen, schijnt aan waarschijnlijkheid te winnen.

²¹⁾ Het is waarschijnlijk, dat in ons land met zijn intensieven landbouw en vele blijvende graslanden, waarvan een groot deel veel klaver bevat, op deze wijze gemiddeld meer N wordt vastgelegd dan in andere landen.

tusschen de vlinderbloemige en de andere planten. Virtanen heeft zich ook afgevraagd hoeveel organische stof voor de N-binding noodig is, van welke factoren de excretie van het asparaginezuur afhangt en van welke omstandigheden het afhangt of andere plantensoorten dan leguminosen van de excretie profiteren. Bij gerst bleek, dat in steriele potcultures β -alanine, dat door CO_2 -afsplitsing uit asparaginezuur ontstaat, werd gebruikt²²⁾.

Proeven met mengcultures van erwten en haver in niet steriel zand leerden, dat de haver, bij bepaalde verhouding van beide planten, zeer goed zonder andere stikstof groeide, terwijl ook de erwten zich goed ontwikkelden. Ook bij andere combinaties profiteerden beide gewassen van het product der symbiose.

In de niet-steriele cultures was het resultaat, dat de voeding van niet-vlinderbloemige planten (o.a. de aardappel) te danken was aan de omzetting welke de excretieproducten door de bodembacteriën ondergingen.

Verschillende der verhandelingen verschenen in het Biochemisch Zeitschrift en in het Journal of Agricultural Science.²³⁾

De belangrijkste wetenschappelijke uitkomsten, welke de studies van Virtanen en zijn medewerkers over de symbiose en het nut dat niet-leguminosen daarvan trekken, hebben geleverd, zullen ongetwijfeld van belang blijken te zijn voor den akkerbouw en aanleiding geven tot vele nieuwe onderzoeken, o.a. over de keuze van de planten, die naast bepaalde leguminosen het best verbouwd worden en over de meestgewenste hoeveelheden, waarin beide gewassen zijn uit et zaaien.

In samenhang met de studie, welke in Finland in 1936 werd begonnen over de voeding der Finsche bevolking, verrichte Virtanen een aantal onderzoeken over de carotinegehalten van versch gras en van op verschillende wijze geconserveerd gras zoomede van de dalingen, welke deze gehalten bij het ouder worden der planten en het bewaren ondergaan. Hij kwam daarbij tot de slotsom dat de voeding der arbeidersklasse in Finland, nagenoeg geheel bestaande uit stapelproducten en aardappelen doch zonder groenten en tuinbouwproducten, geheel voldoende kan zijn, ook wat betreft de vitamines, mits melk en zuivelproducten in betrekkelijk groote hoeveelheden worden gebruikt en de melk rijk is aan vitamine A²⁴⁾.

Deze conclusie van Virtanen komt ongeveer overeen met hetgeen in 't algemeen o.a. voor de tropische volken werd gevonden nl. dat steeds één van de soorten van „protective foods” in voldoende mate in 't dieet aanwezig moet zijn, nl. groenten en vruchten, melk en zuivelproducten of dierlijk voedsel, het liefste ten deele bestaand uit kleine vischjes, omdat daarvan ook de organen als lever, nieren enz. worden gebruikt.

Het is een groote verdienste van Virtanen, den weg te hebben gewezen om tot verbetering van de voeding van het melkvee en indirect van den mensch

te komen; daarvoor niet alleen een methode te hebben gegeven, maar bovendien haar ruime toepassing bewerkstelligd te hebben. Hij zorgde o.a. in Finland voor een spoedige en juiste toepassing door eenige (12) duizenden personen te belasten met het instrueren der boeren. Reeds het tweede jaar (in 1930) werd 70.000.000 kg volgens zijn methode gensileerd. De snelle uitbreiding der toepassing ook, in andere landen, is voor een deel te danken aan zijn organiseerend talent. Hiervan getuigde ook hetgeen mij bij een bezoek aan zijn instituut in Helsinki in 1937 werd getoond aangaande hetgeen hij door de toepassing der resultaten van bacteriologische studies voor de zuivelindustrie in Finland heeft tot stand gebracht.

Naschrift.

Gedurende de oorlogsjaren verschenen nog enkele publicaties van Virtanen en medewerkers over onderwerpen betreffende de biologische stikstofbinding, nl. in de Transactions Third Comm. Intern. Soc. Soil Sci A 4 (1939), Suomen Kemistilehti B 14, 6 (1941) en J. prakt. Chem. 162, 71 (1943).

Er zijn in deze jaren door anderen onderzoeken medegedeeld waarvan de uitkomsten niet overeenstemmen met die van Virtanen. Dit betreft in het bijzonder de hypothese aangaande de rol van hydroxylamine en oxaalazijnzuur in de N-vastlegging. In een instituut werd weliswaar hydroxylamine in wortelknolletjes van vlinderbloemige planten aangetoond, maar dit was na drastische behandeling. Virtanen c.s. hebben in de publicatie van 1943 verklaard, dat de gehalten aan oxaalazijnzuur tienmaal kleiner zijn dan zij opgaven.

Hetgeen in dit naschrift wordt vermeld is ontleend aan de Ann. Rev. Biochem. 14, 696/698 (1945).

B. S.

December 1945.

541.183.022

MONOMOLECULAIRE LAGEN OP WATER

door

N. W. H. ADDINK

Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven—Holland.

§ 1. Het is de bedoeling in dit artikel een kort overzicht te geven van onderzoeken betreffende bovengenoemd onderwerp gedurende de laatste jaren.

Voornamelijk door drie publicaties (Alexander¹⁾, Dervichian²⁾ en Langmuir³⁾) kan men zich een vrij volledig beeld vormen van den toestand, waarin zich een monomoleculaire laag van bijvoorbeeld een eenvoudig hooger vetzuur of overeenkomstige alcohol resp. een glyceride, een eiwit enz. kan bevinden.

In de publicatie van Alexander¹⁾ wordt onder

²²⁾ Tot deze koolzuurafsplitsing zouden de knolletjesbacteriën in staat zijn.

²³⁾ Biochem. Z. Bd. 232, 258 (1931; J. Agri. Sci. Bd. 25, 26 en 27 (1935—37).

²⁴⁾ De vraag of voorziening met B₁, B₂, en C voldoende was werd ook onderzocht.

¹⁾ A. E. Alexander, Reports on Progress in Physics. IX. 1942/43, blz. 158.

²⁾ D. G. Dervichian, J. Chem. Phys. 7, 931 (1939).

³⁾ I. Langmuir, J. Franklin Inst. 235, 119 (1943).

meer verwezen naar een nieuwe uitgave van N. K. Adam's *Physics and Chemistry of Surfaces*⁴⁾.

§ 2. Een opsomming van de werkmethodes der experimenteele techniek mag aan de eigenlijke bespreking voorafgaan (zie ook Schulman⁵⁾):

a. de trog van Langmuir⁶⁾, verbeterd door Adam en Jessop⁷⁾; zie echter ook Marcelin⁸⁾ Guastalla⁹⁾. Volgens deze methode kan men het verband tusschen den tweedimensionalen oppervlakedruk π en het per molecule toegestane oppervlak A bepalen. π wordt uitgedrukt in dyne/cm en A in $\text{\AA}^2$. Verkeert bijv. een monolaag in den gastoestand, dan verkrijgt men π - A -krommen van denzelfden vorm als de p - V -krommen in den drie-dimensionalen gastoestand, enz.

b. de apparatuur volgens Schulman en Rideal¹⁰⁾ ter bepaling van de verandering der elektrische grensvlakpotentiala ΔV (uitgedrukt meestal in mV) tengevolge van een op dat grensvlak aangebrachte monolaag.

Hiermede verkrijgt men ΔV - n -krommen, waarbij n gelijk is aan het aantal moleculen per cm^2 .

Singuliere punten van de π - A - en ΔV - n -krommen geven direct een wijziging in den toestand van de film aan; maar er bestaan nog andere indicaties (zie § 4, overgangen van hoogere orde).

c. De methode van Wilhelmy, waarbij boven een wateroppervlak, waarop zich een monolaag gespreid bevindt, een trillende plaat geplaatst is. Tusschen deze plaat en het wateroppervlak wordt een potentiaalverschil aangebracht. Tengevolge van de uitgevoerde oscillaties gaat een wisselstroom lopen, die mede door de monolaag wordt bepaald. (zie Porter¹¹⁾).

Volgens de methodes b en c kan men het molecuulair elektrisch moment μ berekenen volgens de vergelijking:

$$\Delta V = 4 \pi n \mu \dots \dots (1)$$

Deze is analoog aan die van Helmholtz. De aldus verkregen waarden voor μ zijn echter niet juist (zie hierover een discussie bij Dervichian¹²⁾). Voor het bepalen van fasenovergangen en macroscopische inhomogeniteiten in de film leenen zich deze werkwijzen wel; in het bijzonder methode b.

d. de oppervlakte-kanaal-viscometer, waardoor η (de coëfficiënt van de oppervlakte-viscositeit) tweedimensionaal bepaald wordt volgens een vergelijking, analoog aan die van Poiseuille:

$$Q = \frac{\pi d^3}{12 \eta l} \dots \dots (II)$$

⁴⁾ N. K. Adam, 3rd Edition 1941, Oxford. The University Press.

⁵⁾ J. H. Schulman, Ann. Rep. Chem. Soc. 36, 94 (1939).

⁶⁾ I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 39, 1848 (1917).

⁷⁾ N. K. Adam en G. Jessop, Proc. Roy. Soc. A. 110, 423 (1926).

⁸⁾ A. Marcelin, Compt. rend. 173, 38 (1921); Ann. phys. (10) 4, 459 (1925); Oberflächenlösungen. Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften, 1933. Dresden und Leipzig. Verlag Th. Steinkopff.

⁹⁾ J. Guastalla, Compt. rend. 189, 241 (1929).

¹⁰⁾ J. H. Schulman en E. K. Rideal. Proc. Roy. Soc. A. 130, 259 (1930).

¹¹⁾ E. F. Porter, J. Am. Chem. Soc. 59, 1883 (1937).

¹²⁾ D. G. Dervichian, Ann. phys. 8, 361 (1937); in het bijz. blz. 464.

Hierin is de d = wijdtte van het kanaal, waardoor de film stroomt van het eene oppervlak naar het andere, tusschen welke een constant drukverschil π heerscht, gemeten door een oppervlaktebalans; l = lengte van het kanaal en Q = de uitgestroomde hoeveelheid, eveneens met balansen gemeten. Noodzakelijk is dat d = of < 0.5 mm. Voor litteratuur zie: Joly en Dervichian¹³⁾ en Myers en Harkins¹⁴⁾.

e. De ring-lostrek-methode van Lecomte du Nouy¹⁵⁾, waarbij gebruik gemaakt wordt van een torsie-balans.

f. een methode, waarbij de damping van oscillerende systemen in contact met de te onderzoeken monolaag, bepaald wordt. Deze methode van onderzoek is alleen toegepast bij films, die zich in de gecondenseerde toestand bevinden. Zie Langmuir en Schaefer¹⁶⁾ en Fourten Harkins¹⁷⁾.

§ 3. Met Alexander¹⁾ kan men vier of juist, vijf toestanden onderscheiden, waarin zich een monomoleculair gespreide laag kan bevinden:

- 1e. de gastoestand (metingen tusschen A = circa 1000 en 30.000 $\text{\AA}^2$ /molecule). De π - A -krommen verlopen volgens de ideale gaswet ($\pi A = kT$; hyperbolische kromme).
- 2e. De vloeibare geëxpandeerde toestand (liquid expanded state volgens Adam). De monolaag bevindt zich als vloeistof met groote compressibiliteit aan het wateroppervlak. De aantrekkingskrachten volgens van der Waals, welke in de gasphase tusschen de moleculen werkten, doen de vloeistof ontstaan, indien de temperatuur maar laag genoeg en de druk voldoende groot is. Langmuir¹⁸⁾ stelt zich voor, dat deze krachten voornamelijk tot het zich-aan-een-leggen van de ketens aanleiding geven, terwijl afstootingskrachten tusschen de polaire eindgroepen heerschen. Begrijpelijkerwijze zijn de temperatuurbevinging en de druk hier van invloed.

Voor deze toestand geldt:

$$(\pi - \pi_0) (A - A_0) = \text{constant.} \quad (III)$$

Hierin is π_0 = (negatieve) spreidingsdruk der koolwaterstofketens en A_0 = doorsnede van de polaire eindgroep.

- 3e. Een overgangsgebied tusschen gastoestand en den genoemden vloeistofoestand met hysteresisverschijnselen.

Tot den 4en en 5en toestand kunnen gerekend worden de gecondenseerde monolagen:

- 4e. de mesomorphe toestand (liquid condensed state volgens Adam; de eindgroepen zijn het dichtst gepakt); de compressibiliteit is gering.
- 5e. de vaste gecondenseerde toestand (solid condensed state, volgens Adam zijn de ketens met

¹³⁾ M. Joly en D. G. Dervichian, J. phys. radium 10, 375 (1939).

¹⁴⁾ R. J. Myers en W. D. Harkins, Nature 140, 465 (1937).

¹⁵⁾ Lecomte du Nouy, J. Gen. Physiol. 7, 521 (1919).

¹⁶⁾ I. Langmuir en V. J. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 59, 2400 (1937).

¹⁷⁾ L. Fourten W. D. Harkins, J. Phys. Chem. 42, 897 (1938).

¹⁸⁾ I. Langmuir, J. Chem. Phys. 1, 756 (1933).

kleinere doorsnede dan de eindgroep, het dichtst gepakt); de compressibiliteit is zeer gering; de viscositeit is abnormaal.

Er bestaat verschil van meening of de overeenstemming van de toestanden 4 en 5 in twee dimensies met die in drie dimensies n.l. de vloeibare kristallijne en de vaste kristallijne fase volledig is. Zie: Dervichian¹⁹⁾ en ²⁰⁾, Harkins en Boyd²¹⁾ en Alexander²²⁾.

§ 4. Zooals reeds opgemerkt is, heeft Dervichian²⁾ een poging gedaan om de overeenstemming van twee- en drie-dimensionale toestand te completeren. Volgens Ehrenfest²³⁾ moet men voor het vaststellen van phase-overgangen niet alleen de eerste afgeleide van de thermodynamische potentiaal bij het overgangspunt gebruiken, doch ook de tweede (overgangen van hogere orde) enz.

In 't algemeen geldt:

$$G = E - TS + pV + \pi A \quad . \quad . \quad (IV)$$

en in dit geval:

$$dG = -SdT + Vdp + A d\pi \quad . \quad . \quad (V)$$

(G = thermodynamische potentiaal,
 E = totale energie,
 T = absolute temperatuur,
 S = entropie,

p en V = druk en volume in de drie-dimensionale ruimte,

π en A = druk en oppervlak aan het grensvlak).

Volgens (V) is $\left(\frac{\partial G}{\partial \pi}\right)$ bij constante p en T , dus

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \pi}\right)_{p,T} = A \quad . \quad . \quad . \quad (VI)$$

Een discontinuïteit in de π - A -kromme noemen we een overgang van de eerste orde.

De tweede afgeleide:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \pi^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial A}{\partial \pi} \quad . \quad . \quad . \quad (VII)$$

Een discontinuïteit in de $\left(\frac{\partial A}{\partial \pi}\right)$ - A -kromme, een overgang van de tweede orde, is te vinden in de compressibiliteit — A -curve, daar de compressibiliteit wordt voorgesteld door:

$$K = - \frac{1}{A} \frac{dA}{d\pi} \quad . \quad . \quad . \quad (VIII)$$

Wat betreft de ΔV -metingen kan men niet alleen letten op de verandering van ΔV met n (of A), maar ook op die van μ met A .

Dervichian nu heeft al deze hulpmiddelen gebruikt om singuliere punten, gevonden in den twee-dimensionalen toestand, te vergelijken met die van den drie-dimensionalen.

§ 5. In fig. 1 zijn schematisch (niet in de juiste verhouding aangegeven de verschillende toestanden, waarin zich een monolaag kan bevinden.

We beginnen met een wateroppervlak, bedekt met slechts eenige moleculen van een hoger vetzuur, alcohol of andere stof, zoodat elk molecule 30000 Å² tot zijn beschikking heeft en comprimeeren volgens

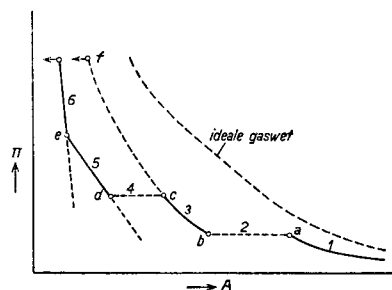


Fig. 1. Schema van de verschillende fasen, waarin zich een mono-moleculair gespreide stof kan bevinden.

kromme 1 tot wij bij a zijn gekomen (voor oliezuur ligt a bij 5000 Å² en 0.058 dyne/cm — Guastalla⁹⁾).

1. Verloopt volgens de ideale gaswet hyperbolisch, volgens $\pi A = kT$.

a. is het punt, waar gas (1) vloeistof kan worden.

2. Is het gebied, waar gas en vloeistof naast elkaar bestaan (coëxistentie-gebied); de druk verandert hier practisch niet, bij b is zij voor oliezuur geworden 0.065 dyne/cm; bij b is $A < 500$ Å². De uitgebreidheid van het coëxistentiegebied hangt van de temperatuur af; bevindt de film zich boven de kritische temperatuur, dan heeft geen vloeistofvorming plaats (vgl. de CO₂-krommen van Andrews in den driedimensionalen toestand). In het coëxistentiegebied toont de ΔV -meting aan, dat de monolaag niet homogeen is; vlakke aggregaten van eenige cm.

b. Bij b is al het gas vloeistof geworden; b is dus het verdampingspunt. Voor de verzadigde hogere vetzuren ligt het bij ca. 60 Å². Hoe bevinden zich bij b de vloeistofmoleculen op het wateroppervlak? Zouden zij als lang molecule meer of minder loodrecht op het oppervlak staan, dan zou de A -waarde van b ongeveer overeenkomen met een doorsnede loodrecht op de lengte-as van het molecule.

Is dit niet het geval, dan komt de A -waarde overeen met de gemiddelde doorsnede van een cylindertje, dat bijvoorbeeld voor stearinezuur volgens Müller²⁴⁾ een hoogte heeft van ca. 49 Å en een lengte en breedte van ca. 5.5 resp. 7.4 Å. Vergelijkt men nu de experimenteel gevonden waarden van punt b met het moleculair volume van de gespreide stof tot de macht 2/3, dus $V^{2/3}$, — dat is dus de gemiddelde doorsnede — dan blijkt de overeenstemming tusschen beide waarden zeer goed te zijn. De volgende tabel I laat dit zien.

Tabel I.

	gem. doorsnede: $V^{2/3}$	exp. gevonden waarden van b
Myristinezuur	57 Å ²	57—58 Å ²
palmitinezuur	62.5	61
tri-oleïne	138	132—137
tri-myristine	121	120—124
tri-laurine	111	110—115
oliezuur	86	83

²⁴⁾ A. Müller, Proc. Roy. Soc. A. 114, 542 (1927).

¹⁹⁾ D. G. Dervichian, Compt. Rend. 208, 1488 (1939);

²⁰⁾ D. G. Dervichian, J. phys. radium 10, 375 (1939).

²¹⁾ W. D. Harkins en E. Boyd, J. Phys. Chem. 45, 20 (1941).

²²⁾ A. E. Alexander, Trans. Faraday Soc. 37, 426 (1941).

²³⁾ P. Ehrenfest, Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam 36, 152 (1933).

Dit beteekent, dat bij b zich de monolaag bevindt in een toestand, overeenkomende met die van moleculen in de „bulk” van een vloeistof.

3. Ook op een andere wijze beschrijft Dervichian den toestand bij b. Gaat men langs de isotherm 3 omlaag, dan wordt de spreidingsdruk π (dyne/cm), die natuurlijk ook een energie (erg/cm²) vertegenwoordigt, geleidelijk aan zeer klein, zooals wij reeds zagen. Nu is

$$\pi = W_a - W_c \dots \dots (IX)$$

W_a = adhesie-arbeid = arbeid, noodig om een vloeistof- en waterkolom op het grensvlak van elkaar te scheiden.

W_c = cohesie-arbeid = arbeid, noodig om een vloeistofkolom „doormidden te breken”.

Bij b is π zoo klein, dat W_a gelijkgesteld kan worden aan W_c , hetgeen niet anders beteekent dan dat aan het grensvlak vloeistof—water de moleculen zich bevinden als in het midden van de vloeistof.

c. Waar bij a een coëxistentiegebied aanvangt van 1 en 3, begint bij c een mogelijke coëxistentie van 3 en 5. In 't algemeen is dit punt moeilijk te vinden, daar nogal eens hysteresis-verschijnselen optreden. Zie hierover: Addink²⁵). Hij vindt de waarde van c voor myristinezuur bij ca. 40 Å² en 3 dyne/cm. Comprimeert men een film, die zich in den vloeibaar geëxpandeerden toestand (tusschen b en c op de isotherm 3) bevindt, tot $\pi = 12$ dyne/cm, dan volgt de monolaag het metastabiele verlengde van 3. De toestand hier verandert met den tijd; π en ΔV nemen af tot meer of minder het coëxistentiegebied 4 is bereikt.

In den metastabielen toestand bleek ΔV aan te toonen, dat de film inhomogeen was; langzamerhand verdwenen deze inhomogeniteiten, tengevolge van het feit, dat de meetmethode niet in staat was onregelmatigheden van geringere afmetingen aan te wijzen.

In de practijk vindt men, dat

4. niet zuiver horizontaal loopt, doch schuin omhoog in de richting van de π -as. Het punt

d. wordt dan ook niet als snijpunt van 4 en 5 gevonden, maar op een vloeiende overgang van 4 naar 5.

5. Dit is het gebied van de liquid-condensed-state of mesomorphen toestand en is te vergelijken met de vloeibare kristallijne toestand voor drie dimensies (vgl. vloeibare kristallen van *p*-azoxyphenetol; zwermvorming). Het zijn deze zwermen, gebiedjes van vloeibare kristallen of micellen volgens Langmuir¹⁸), die bij den overgang van den geëxpandeerden naar den vloeibaar gecondenseerden toestand zijn te constateeren.

Daar d in de buurt van 23.5 Å² en e bij 19.5 Å² liggen, welke waarden voorkomen bij de C- resp. A-modificatie van vetzuren in drie dimensies (Röntgenographisch onderzoek), besluit Dervichian, dat de mesomorfe phase een kristalachtige structuur bezit en derhalve, zijn eigenschappen als vloeistof in aanmerking genomen, het meest met vloeibare kristallen te vergelijken is.

e. ligt, zooals reeds opgemerkt, bij 19.5 Å² per koolwaterstofketen. Volgens Francis, Piper en

Malkin²⁶) komen de verzadigde één-basische hogere vetzuren voor in verscheidene modificaties, die zij met A, B en C aanduiden. Uit de Röntgenographisch gevonden structuren blijkt, dat verschillende gedefinieerde doorsneden per molecule (A in Å²) mogelijk zijn, afhankelijk van de hoek, die de koolwaterstofketen met het basisvlak maakt. Deze hoeken zijn bepaald door het „in step” zijn van twee CH₂-groepen, behorende bij aan elkaar grenzende moleculen.

Zoo kunnen de volgende hoeken voorkomen (zie tabel II):

Tabel II.

hoek	doorsnede A	modificatie
90°	18.5 Å ²	
71	19.5	A
63	20.5	B
53	23.5	C

Zoo ook werden voor de beide modificaties der triglyceriden twee waarden voor A gevonden, corresponderend met 18.5 resp. 20.5 Å² per keten.

6. komt overeen met den drie-dimensionalen vasten kristallijnen toestand en het punt, waar de film collapse vertoont, ligt bij 18.5 Å² per keten.

Het voorstel van Adam om voor de gecondenseerde toestanden van „close-packed heads” en „close-packed chains” te spreken, vervalt door bovenstaande beschouwing.

Afhankelijk van temperatuur, substraat en aard van de gespreide stof kunnen verschillende fasen al of niet voorkomen.

Bevindt de monolaag zich in de gasphase boven de kritische temperatuur, dan zal geen vloeistof gevormd worden bij a. Dit komt voor bij het tri-caproïne (een C₆-triglyceride). Verder is mogelijk een coëxistentie van de gas-phase met de mesomorfe (1 met 5). Dit is het geval bij palmitinezuur op water of stearinezuur op 0.1 *n* zoutzuur. Coëxistentie van gasvast (1 met 6) komt voor bij stearinezuur op water.

Tenslotte kan de waarnemingstemperatuur boven het smeltpunt van de stof in den gecondenseerden toestand liggen, zoodat de vloeistoffilm, samengeperst langs den isotherm b c f, bij f collapse vertoont. Volgens Dervichian is bij dit punt de toestand van de filmmoleculen gelijk aan die, waarin zich moleculen aan het oppervlak van een vloeistof bevinden, waar zij door de aantrekkingskrachten volgens van der Waals naar binnen worden getrokken. De waarde van f (= 27—30 Å²) ligt dicht bij die, gevonden door correctie van den regel van Eötvös (25 Å²); zie Rideal²⁷).

§ 6. In tabel III vindt men een samenvatting van bovenstaande met voorbeelden en afmetingen.

Tabel III.

1. gasphase	oliezuur; < 500—30000 Å ²
a. vloeistofvorming	„ ; $\pi = 0.05$ dyne/cm
2. coëxistentie gas-vloeistof	
b. verdampingspunt vloeistof	
film molec. als in „bulk” vloeistof; verz. vetzuur	60 Å ²
3. vloeistof, liquid expanded state, eindigend bij	

²⁶) F. Francis, S. H. Piper en T. Malkin, Proc. Roy. Soc. A. 128, 214 (1930).

²⁷) E. K. Rideal, An Introduction to Surface Chemistry, 1926. Cambridge. The University Press. blz. 41.

²⁵) N. W. H. Addink, J. Chem. Phys. 2, 574 en 822 (1934).

- f. filmmolec. als aan de rand van een vloeistof
verz. vetzuur 27—30 „
c. vorming mesomorphe phase, myristine zuur 40 „
4. coëxistentie vloeistof-mesomorph
d. smeltpunt mesomorphe phase 23.5 „
5. vloeibaar kristallijne, mesomorphe phase. liquid
condensed state, eindigend bij
e. stolpunt mesomorphe phase 19.5 „
6. vaste kristallijne phase, eindigend bij 18.5 „

Verder spreekt Dervichian van de volgende temperaturen:

1. Een kritische temperatuur van vloeistofvorming, waarboven deze niet mogelijk is.
2. Een kritische temperatuur van kristallisatie, waarboven een vloeistoffilm wel, maar een vaste film niet kan bestaan (kromme b c f).
3. Een temperatuur, waaronder de vaste toestand mogelijk is (kromme 6 en verlengde van 6) en waarboven de mesomorphe phase bestaat, doch niet de vaste (kromme 5 en verlengde van 5).
4. Het tripelpunt, verkregen door verschuiving van 4 evenwijdig aan de A-as omlaag tot aan punt b, waar dus juist 4 zich begint te vormen in evenwicht met 2.

§ 7. Langmuir³⁾ onderzocht de verdampingssnelheid van water door een op die vloeistof aangebrachte monomoleculaire laag. Hij gebruikte hiervoor een vlakke gesloten bus met geperforeerden bodem en gevuld met $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Deze bus bevond zich op een bekenden afstand van het vloeistofoppervlak en door meting van de gewichtstoename, tijd, temp., enz. verkreeg hij de zoodadelijk te noemen resultaten.

Een voorbeeld moge de grootte-orde der hoeveelheden verdampt water aangeven: over een oppervlak van 60 cm² verdampt bij 25° C in 5 minuten een hoeveelheid water van 0.3 g bij een afstand van de bus tot het oppervlak van 0.2 cm.

Langmuir gebruikt in plaats van de verdampingssnelheid haar reciproke waarde: de verdampingsweerstand-dimensies cm⁻¹ sec. Gas- noch vloeistoffilms hebben eenigen invloed op de verdamping. Alleen gecondenseerde monolagen komen in aanmerking. Zoo vonden Sebba en Briscoe²⁸⁾, dat hun invloed zeer groot kan zijn (zie tabel IV).

Tabel IV.

C_{18} -alcohol	$\pi = 10$ dyne/cm	100 % verdampt
"	" = 30 "	42 "
C_{20} -alcohol	" = 5 "	92 "
"	" = 20 "	18 "
"	" = 40 "	12 "
"	" = 48 "	1 "

Zooals te verwachten is (§ 3 onder 2e) neemt de verdampingsweerstand toe met de ketenlengte.

Deze weerstand is in twee gedeelten te splitsen, te weten in

a. de weerstand in de luchtlag (tusschen vloeistof-oppervlak en bus):

$$\omega_b = (b - b_0)/D \quad \dots \quad (X)$$

waarin b = lengte van de af te leggen weg en b₀ een

factor is, die in verband staat met de bedekking van het calciumchloride door water; D = diffusiecoëfficiënt van water door lucht.

b. de weerstand in de filmlaag: ω_f , die gezocht wordt.

De som van beide weerstanden:

$$\omega = 0.79 \text{ At } w/M \quad \dots \quad (XI)$$

Hierin beteekent:

A de grootte van het onderzochte oppervlak,

t de tijd,

w de waterdampconcentratie vlak boven de film,

M de hoeveelheid door de bus opgenomen water.

De factor 0.79 is een apparaatconstante. Door (X) van (XI) af te trekken verkrijgt men de gezochte verdampingsweerstand van de film.

Verontreinigingen in de film hebben een zeer grooten invloed op ω_f . Deze wordt tot de helft teruggebracht door bijvoorbeeld 1 gew. deel cholesterol toe te voegen aan 1800 gew. deelen van een C_{23} -vetzuur, als gecondenseerde film gespreid.

De in § 5 onder c genoemde hysteresisverschijnselen heeft Langmuir in verband met de verdamping door zoo'n laag, die eveneens als verontreinigd — door micellen nl. — is te beschouwen, nader onderzocht. Het bleek hem, dat hij door herhaaldelijk te comprimeeren, tot nog juist niet collapse van de film optrad, een zeer hooge waarde van ω_f verkreeg en dat de oorspronkelijk waargenomen hysteresis-lus tot een lijn was teruggebracht. Op dergelijke wijze verkregen films noemt hij „pre-packed”.

§ 8. Eenige numerieke waarden mogen hier volgen:

Uit de hoogste gemeten waarde van ω_f berekent Langmuir met behulp van de temperatuurscoëfficiënt van ω_f , dat een watermolecule een energiedrempel van 8000 cal/mol heeft te overschrijden om een monolaag te passeeren.

Elke CH_2 -groep verhoogt ω_f met 160 cal/mol; elke dyne/cm beteekent een verhoging van 570 cal/mol.

Om een watermolecule te laten passeeren heerscht in een film, die zich onder een druk van 1 dyne/cm bevindt, plaatselijk een verhoogde druk van circa 5 dyne/cm, zoodat daar „breakdowns” kunnen optreden (vgl. de in § 7 genoemde hysteresisverschijnselen).

Voor de micelle-vorming uit den vloeistofoestand is noodig, 240 cal/mol voor elke CH_2 -groep. Deze waarde bedraagt 40 % van de smeltwarmte van de CH_2 -verbinding, zoodat de kristallisatie van deze micellen onvolledig is te noemen.

Symmary.

Methods of investigating monolayers are briefly described. Different states of these layers have been compared with the corresponding three-dimensional states. Stresses in condensed films are very high and may cause a very high evaporation-resistance.

Eindhoven, Januari 1946.

²⁸⁾ F. Sebba en H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc. London 106, 128 (1940).

536.421.1.032.2 : 541.132.

BEREKENING VAN DE VRIESPUNTS-DALING VAN ELECTROLYTOPLOSSINGEN, DIE NIET IDEAAAL VERDUND ZIJN.

door

TH. HEKKER.

Par. 1. Inleiding.

Voor physiologisch physico-chemisch onderzoek is het van belang het vriespunt van een electrolytoplossing te kunnen berekenen, welke niet ideaal verdund is, opdat uit de experimenteel bepaalde waarde van deze grootte op de juiste wijze geconcludeerd kan worden over de werkzaamheid van semipermeabele membranen e.d. Men denke aan het onderzoek van Straub over het vriespunt van eiwit en eigeel en het vriespunt van melk¹⁾. Voor dit probleem is — althans voor verdunde oplossingen — de oplossing sinds geruimen tijd bekend: voor uiterst verdunde oplossingen make men gebruik van de theorie van Debye-Hückel, voor iets minder verdunde oplossingen substitueere men in de bekende thermodynamische betrekkingen inplaats van de concentraties de activiteiten van de beschouwde ionen, waarvan de grootte door e.m.k. metingen, oplosbaarheidsmetingen en metingen van de vriespuntsdaling werden vastgesteld (men zie bijv. het verslag van het symposium over „De theorie der sterke electrolyten”, gehouden op 2 November 1943).

Het feit, dat het berekenen van het vriespunt van een niet ideaal verdunde electrolytoplossing een tamelijk gecompliceerd probleem is en dat bij het theoretische onderzoek meestentijds vriespuntbepalingen werden uitgevoerd om activiteitscoëfficiënten te berekenen — het omgekeerde probleem dus — deed het ons nuttig schijnen een voorbeeld van een vriespuntsberekening in extenso weer te geven. Als voorbeeld is gekozen $MgSO_4$, daar bij meerwaardige ionen de afwijkingen van de wetten, geldig voor ideaal verdunde oplossingen, groter zijn dan bij éénwaardige ionen, zooals ook de theorie van Debye-Hückel laat zien.

In par. 2 zijn de noodige formules vermeld en gedeeltelijk afgeleid, terwijl in par. 3 de numerieke berekening gegeven is.

Par. 2. Thermodynamische betrekkingen, noodig voor het berekenen van het vriespunt van een oplossing.

Voor ideale verdunde oplossingen geldt:

$$RT \ln C_0 = -L \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \quad (1)^2$$

T = vriespunt van de oplossing

T_0 = „ „ het oplosmiddel

¹⁾ Men zie bijv. voor het vriespunt van eiwit en eigeel Chem. Weekblad 30, 790 (1933) en 31, 461 (1934); Rec. trav. chim. 48, 49 (1929) en voor het vriespunt van melk Rec. trav. chim. 46, 866 (1927); Handelingen Genootschap Melkkunde 1925 III.

²⁾ a. Deze formule geldt indien men aanneemt, dat over het temperatuurtraject $T-T_0$ de smeltwarmte constant is.

b. Gebruik makend van $\ln(1-\delta) \sim -\delta$ vindt men uit deze formule de bekend lineaire afhankelijkheid van de vriespuntsdaling met de concentratie van de opgeloste stof.

L = smeltwarmte van het oplosmiddel

C_0 = concentratie van het oplosmiddel uitgedrukt in molen oplosmiddel per mol totaal aanwezige stof (oplosmiddel + opgeloste stof).

Het linkerlid in vergelijking (1) mag men uiteraard ook schrijven als $\mu_0 - \mu_0^0$, waarin:

μ_0 = de chemische potentiaal van het oplosmiddel zooals dit in het beschouwde mengsel aanwezig is.

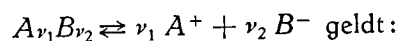
μ_0^0 = de chemische potentiaal van het zuivere oplosmiddel.

daar juist vergelijking (1) afgeleid is met behulp van de bekende thermodynamische betrekking:

$$\mu_0 = \mu_0^0 + RT \ln C_0 \quad (2)$$

Voor het werken met niet-ideaal verdunde oplossingen moet men gebruik maken van *activiteitscoëfficiënten*: dit zijn de coëfficiënten, waarmee men de concentraties van de opgeloste ionen vermenigvuldigen moet opdat die betrekkingen — slechts geldig voor ideale oplossingen — geldig blijven, indien de beschouwde oplossingen niet meer ideaal verdund zijn.

Beschouwt men een electrolyt, waarvan 1 molecuul zich splitst in ν_1 positieve ionen en ν_2 negatieve ionen (totaal ν), dan vindt men de chemische potentiaal van het electrolyt op de volgende wijze: Voor het dissociatie-evenwicht



$$\mu_{\text{electrolyt}} = \nu_1 \mu_+ + \nu_2 \mu_-$$

(μ_+ = chemische potentiaal van de A^+ -ionen)

(μ_- = „ „ „ „ B^- -ionen)

of, indien we voor $\mu_{\text{electrolyt}}$ μ_1 schrijven:

$$\mu_1 = \nu_1 (\mu_+^0 + RT \ln f_1 c_+) + \nu_2 (\mu_-^0 + RT \ln f_2 c_-)$$

$\mu_1 = \nu_1 \mu_+^0 + \nu_2 \mu_-^0 + RT \ln (f_1 c_+)^{\nu_1} (f_2 c_-)^{\nu_2}$ waarin f_1 en f_2 respectievelijk de activiteitscoëfficiënten van het positieve en negatieve ion voorstellen.

Onderstelt men praktisch volledige dissociatie en neemt men aan, dat totaal x mol. electrolyt en $(1-x)$ mol. oplosmiddel aanwezig zijn, dan geldt:

$$c_+ = \frac{\nu_1 x}{1 + (\nu-1)x} \quad c_- = \frac{\nu_2 x}{1 + (\nu-1)x}$$

dus:

$$\mu_1 = RT \nu \ln \sqrt[{\nu}]{\frac{f_1^{\nu_1} \cdot f_2^{\nu_2} \cdot x}{1 + (\nu-1)x}} + \nu_1 \mu_+^0 + \nu_2 \mu_-^0 + RT \ln \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2}$$

of:

$$\mu_1 = \text{constante (bij bepaalde } T) + RT \nu \ln \frac{f x}{1 + (\nu-1)x} \quad (3)$$

waarin: $f = \sqrt[{\nu}]{\frac{\nu_1^{\nu_1}}{f_1^{\nu_1}} \cdot \frac{\nu_2^{\nu_2}}{f_2^{\nu_2}}} =$ de zoogenaamde gemiddelde activiteitscoëfficiënt van de ionen van het beschouwde electrolyt.

Om de chemische potentiaal van het oplosmiddel — die men blijkens (1) en (2) weten moet — te vinden, integreert men de betrekking van Duhem-Margules:

$$d\mu_0 = - \frac{x}{1-x} d\mu_1$$

$$d\mu_1 = dRT \nu \frac{\ln fx}{1 + (\nu-1)x} \text{ (volgt uit (3))}$$

$$d\mu_1 = RT \nu \frac{1 + (\nu-1)x}{fx} \cdot$$

$$\left[\frac{f \{ 1 + (\nu-1)x \} - fx(\nu-1)}{\{ 1 + (\nu-1)x \}^2} + \frac{\frac{df}{dx} \cdot x}{1 + (\nu-1)x} \right] \cdot dx$$

$$d\mu_0 = - \frac{RT \nu x}{1-x} \frac{dx}{x \{ 1 + (\nu-1)x \}} - RT \nu \cdot \frac{x}{1-x} d \ln f$$

Integreeren levert:

$$\mu_0 = \text{constante} - RT \nu \int_0^x \frac{x dx}{(1-x)x \{ 1 + (\nu-1)x \}} - RT \nu \int_{f=1}^f \frac{x}{1-x} d \ln f$$

$$\mu_0 = \text{constante} + RT \ln \frac{1-x}{1 + (\nu-1)x} - RT \nu \int_1^f \frac{x}{1-x} d \ln f$$

$$\text{of: } \mu_0 = \mu_0^\circ + RT \ln C_0 - RT \nu \int_1^f \frac{x}{1-x} d \ln f \quad (4)$$

Uit (1), (2) en (4) volgt tenslotte, dat voor het vriespunt van een niet-ideaal verdunde oplossing geldt:

$$RT \ln C_0 - RT \nu \int_{f=1}^f \frac{x}{1-x} d \ln f = - L \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \quad (5)$$

Par. 3. Numerieke berekening.

Deelt men beide leden van vergelijking (5) door T en stelt men in het rechterlid $T \cdot T_0 = T_0^2$ en de vriespuntsdaling $T_0 - T = \tau$, dan volgt:

$$- R \ln C_0 + R \nu \int_1^f \frac{x}{1-x} d \ln f = L \frac{\tau}{T_0^2} \quad (5a)$$

Met $R = 8.313 \cdot 10^7$ erg

$L = 1438 \cdot 4.185 \cdot 10^7$ erg

$T_0 = 273.1$ K

$\nu = 2$ (voor MgSO_4)

en $C_0 = \frac{55.51}{55.51 + 2C}$ indien C mol. MgSO_4 per l

aanwezig is (immers C mol. $\text{MgSO}_4 = 2 C$ gramionen per 1000 g $\text{H}_2\text{O} = 55.51$ mol. H_2O , derhalve 55.51 mol. oplosmiddel op 55.51 + 2 C mol. totaal) vindt men:

$$\tau = - \frac{8.313 \cdot 10^7}{8.069 \cdot 10^5} \cdot \ln \frac{55.51}{55.51 + 2C} + \frac{8.313 \cdot 10^7}{8.069 \cdot 10^5} \cdot 2 \cdot \int_1^f \frac{x}{1-x} d \ln f \quad (5b)$$

Deze formule kan men schematisch schrijven:

τ = vriespuntsdaling indien oplossing ideaal verdund was + correctieterm.

Om den correctieterm $\int_1^f \frac{x}{1-x} d \ln f$ op te lossen is gebruik gemaakt van de activiteitscoëfficiëntentabel van Zernike³⁾, die deze coëfficiënten van verschillende ionen geeft bij varieerende ionensterkten (de ionensterkte van een electrolytoplossing = $\frac{1}{2} \sum_1^k \nu_k z_k^2 \cdot c$, waarin c = de concentratie van het aanwezige electrolyt en z_k = waardigheid van het k -ion; voor een c -molaire MgSO_4 -oplossing is dus de ionensterkte $\frac{1}{2} (1.4 + 1.4)c = 4c$; men vergelijk de eerste en tweede horizontale rij in tabel I).

Een moeilijkheid hierbij is, dat deze tabel de activiteitscoëfficiënten geeft bij 25° C, terwijl men ze bij 0° C (eigenlijk bij het vriespunt van de oplossing) weten moet. Om deze moeilijkheid te omzeilen is verondersteld, dat de activiteitscoëfficiënten — wat betreft hun temperatuurafhankelijkheid — ook bij oplossingen, die niet meer uiterst verdund zijn, voldoen aan de theorie van Debye-Hückel. Dan volgt:

$$\frac{(\ln f) T_1}{(\ln f) T_2} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2}$$

³⁾ Dr. J. Zernike: Thermodynamica en Statistiek in de Chemie, Deventer 1942, p. 214.

Tabel I

Berekening van $\ln f$ bij 0°C en $\frac{x}{1-x}$ met gegevens ontleend aan de activiteitscoëfficiëntentabel van Zernike.

Ionensterkte	0,0001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
Concentratie c in mol. l.	0,000025	0,0005	0,00125	0,0025	0,005	0,0125	0,25	0,05
f bij 25° C	$\sqrt{0,89 \times 0,88}$	$\sqrt{0,82 \times 0,84}$	$\sqrt{0,74 \times 0,72}$	$\sqrt{0,67 \times 0,63}$	$\sqrt{0,53 \times 0,56}$	$\sqrt{0,42 \times 0,45}$	$\sqrt{0,32 \times 0,37}$	$\sqrt{0,33 \times 0,22}$
$\ln f$ bij 25° C	-0,1221	-0,1863	-0,3148	-0,4313	-0,6074	-0,8331	-1,0670	-1,3115
$\ln f$ bij 0°C	-0,1159	-0,1768	-0,2988	-0,4095	-0,5766	-0,7939	-1,0129	-1,2450
$\frac{x}{1-x} = \frac{c}{55,51}$	$4,504 \times 10^{-7}$	$90,07 \times 10^{-7}$	$225,2 \times 10^{-7}$	$450,4 \times 10^{-7}$	$900,7 \times 10^{-7}$	2252×10^{-7}	4504×10^{-7}	9007×10^{-7}

waarin:

$D T_1$ = diëlectriciteitsconstante van water bij T_1 °K
 $D T_2$ = " " " " " T_2 °K
 Met $D_{273.1} = 88.0$ en $D_{298.1} = 77.9$ vindt men:

$$\frac{(\ln f)_0}{(\ln f)_{25}} = \left(\frac{77.9 \cdot 298.1}{88.0 \cdot 273.1} \right)^{3/2}$$

Op deze wijze zijn in tabel I de getallen van de 5e horizontale rij berekend uit die van de 4e.

De grafische integratie van $\int \frac{x}{1-x} d \ln f$ is tenslotte uitgevoerd met de kromme verkregen door de waarden van $\frac{x}{1-x}$ uit tabel I uit te zetten tegen de waarden van $\ln f$ bij 0° C (met behulp van den z.g. trapeziumregel⁴⁾).

De uitkomsten van de grafische integratie zijn in tabel II vermeld.

Tabel II

Uitkomsten van de grafische bepaling van

$$- 2 \int_0^x \frac{x}{1-x} d \ln f$$

c	$\frac{x}{1-x}$	$- 2 \int_0^x \frac{x}{1-x} d \ln f$
0,0001	18 016.10 ⁻⁷	0.7 · 10 ⁻⁷
0,001	180,16.10 ⁻⁷	28,3 · 10 ⁻⁷
0,01	1801,6.10 ⁻⁷	753,3 · 10 ⁻⁷
0,1	18016.10 ⁻⁷	5) 18226 · 10 ⁻⁷

Tenslotte zijn in tabel III de vriespuntsdalingen van eenige MgSO₄ oplossingen vermeld, resp. berekend alsof de oplossing ideaal verdund was, berekend met inachtneming van den correctieterm uit (5b) en de experimenteel bepaalde waarden.

Tabel III

Vriespuntsdaling van MgSO₄ in °C.

Concentratie in mol/l	Berekend als of ideaal	Berekend met activiteitscoëfficiënt	Experiment 6)
0,0001	0,00037	0,00037	0,00037
0,001	0,0037	0,0034	0,0033
0,01	0,0371	0,0293	0,0282
0,1	0,370	0,182	0,227

Zooals te verwachten is vindt men geen overeenstemming meer tusschen de berekende en de experimentele waarde bij de 0.1 molair oplossing, daar de gegeven rekenmethode slechts geldt voor oplossingen tot en met een ionensterkte van 0.2; de ionensterkte in een 0.1 molair MgSO₄ oplossing bedraagt nl. 0.4!

⁴⁾ Voor een oppervlakje (trapezium) behoorende bij punten (x₁, y₁) en (x₂, y₂) van de experimentele curve geldt, indien men het stukje kromme begrepen tusschen (x₁, y₁) en (x₁, y₂) als een recht lijntje opvat:

$$O = \frac{1}{2} (x_2 - x_1) (y_2 + y_1)$$

⁵⁾ Deze waarde is zeer twijfelachtig, daar ze door vergaande extrapolatie verkregen is.

⁶⁾ Ontleend aan: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie.

Voor het theoretische onderzoek heeft tabel III uiteraard niet het minste belang, daar het vanzelf spreekt, dat men met experimenteel bepaalde activiteitscoëfficiënten ook de juiste waarde voor het vriespunt berekent. Evenwel doel van dit stukje was ook slechts te laten zien hoe men de berekening van een vriespunt met behulp van activiteitscoëfficiënten uit kan voeren en hierin hopen wij geslaagd te zijn.

N.B. Ook een eenvoudiger rekenwijze is op het gestelde probleem toegepast. Het feit, dat reeds het aldus berekende vriespunt van de 0.01 molair oplossing afweek van de experimenteel gevonden waarde wees uit, dat de bij deze rekenmethode toegepaste verwaarloozingen niet geoorloofd waren. Volledigheidshalve moge deze rekenmethode vermeld worden.

Schrijft men $\ln(1-x) = -x$, dan vindt men uit de theorie van Debye (zie Bijvoet, Symposium over „De theorie der sterke electrolyten”, gehouden op 2 November 1943, p. 11):

$$1 - f_a = 3(1 - f_o) \dots (a)$$

waarin:

f_o = activiteitscoëfficiënt van opgeloste stof ten aanzien van de eigenschappen van het oplosmiddel (derhalve dampdrukvermindering, kookpuntsverhoging, vriespuntsdaling en osmotische druk).

f_a = activiteitscoëfficiënt van de opgeloste stof ten aanzien van de eigenschappen, die met de opgeloste stof zelf verband houden (oplosbaarheidsproduct, potentiaalsprong metaal oplossing), derhalve de in par. 2 gedefinieerde activiteitscoëfficiënt.

Onderstelt men verder, dat de relatie (a) ook nog geldt buiten het Debye-gebied, dan is het vriespunt eenvoudig te berekenen door gebruik te maken van de kryoskopische constante 18.6 met dit verschil, dat de concentraties met den factor f_o vermenigvuldigd moeten worden. Aldus rekenend vindt men het volgende:

Concentratie MgSO ₄ in mol/l	f_a	f_o	Berekende vriespuntsdaling in °C	Experiment 6)
0,0001	0,88	0,96	0,00036	0,00037
0,001	0,77	0,92	0,0034	0,0033
0,01	0,49	0,83	0,0309	0,0282
0,1	0,15	0,72	0,268	0,227

Hierin werd f_a — door interpoleren — berekend uit de waarden van $\ln f$ bij 0° C, vermeld in tabel I, f_o met de relatie (a).

Tenslotte betuig ik gaarne mijn dank aan Ir. J. Straub voor zijn aanmoediging bij dit werk en voor zijn opbouwende critiek.

Amsterdam, Laboratorium van den Keuringsdienst van Waren.

BOEKAANKONDIGINGEN.

671.18 : 679.89

Michael Weinstein, *Precious and semi-precious stones*. Fourth edition, London, Sir Isaac Pitman & Sons, Ltd. 1944, VI en 185 pp., geïllustr., 10 sh. 6 d.; 14 × 22 cm.

Dit is een aardig boekje, zonder wetenschappelijke pretentie. Het bevat een beschrijving van echte, synthetische en imitatie edelstenen, enkele fysische eigenschappen als kristalstructuur, lichtbreking, soortelijk gewicht enz., het splijten en verdere verwerking, waarna verschillende representanten afzonderlijk behandeld worden. Het laatste hoofdstuk is gewijd aan het bijgeloof, dat in allerlei vormen met steenen verbonden is. De illustraties, waaronder er één is in kleuren van een 14-tal geslepen steenen, zijn fraai uitgevoerd en hebben betrekking op winning, bewerking en handel.

Voor liefhebbers en verzamelaars van sierstenen en mineralen kan dit boekje, dat vele interessante bijzonderheden vermeldt, aantrekkelijke lectuur en een goede gids zijn.

H. J. C. Tendeloo.

* * *

778 : 62(022)

C. H. S. Tupholme, *Photography in Engineering*. London, Faber & Faber, 1945; XV + 276 blz., geïll., 19 × 24 cm, 8°, 42/-.

Fotografie speelt hoe langer hoe meer een rol als hulpmiddel in de techniek. Dit boek behandelt de verschillende toepassingen daarvan en geeft bovendien beschrijvingen en afbeeldingen van de nieuwste toestellen en methodes, die sinds het uitbreken van den oorlog „overzee” zijn verschenen en toegepast. Uitgebreid worden behandeld de documentenfotografie, het gebruik van de fotografie in de laboratoria, „high speed”-fotografie (zoowel gewone, als ook filmopnemingen), technische röntgenfotografie, diffractie-fotografie, de verwerking en bewaring van röntgenfilms, fotografie met infra-roode stralen en het maken van films voor vakonderwijs. Het boek is zoowel tusschen als buiten den tekst met veel goede teekeningen en foto's geïllustreerd, terwijl aan het eind van ieder hoofdstuk een uitgebreide literatuurovereenkomst, het behandelende gebied betreffend, is opgenomen. Een ieder in de techniek, die met fotografie te maken heeft, kan het boek warm worden aanbevolen.

H. J. van Opstall.

PERSONALIA.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, de heer P. W. O. Wijga. Dr. Wijga is sedert kort werkzaam bij het Laboratorium der B.P.M. te Amsterdam.

* * *

Ir. Oei Hwie-Tjwan is 1 Juni 1946 in dienst getreden van de N.V. Vernis- en Verwarenfabriek v/h J. Wagemakers & Zonen te Breda.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heeren H. B. Asselbergs, E. M. Cohen, A. W. Croes en M. van Gerven.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer H. Scholte.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool is met lof bevorderd tot doctor in de technische wetenschap op proefschrift: „Onderzoekingen over den invloed van l-ascorbinezuur en van verbindingen met verwante structuur op den bakaard van meel” de heer P. Maltha te Deventer, scheikundig ingenieur.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool zijn geslaagd voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur de heeren W. H. Boer en J. C. Riemersma (met lof).

* * *

Ned.-Indië. In Nederland zijn aangekomen:

Drs. B. Drenth, Paterswoldscheweg 21 A, Groningen.
Ir. M. Dulfer, Thomas Schwenckestraat 26, 's-Gravenhage.
Ir. W. H. Schoenmaker, Groene Zoom 132, Rotterdam-Z.
Ir. J. C. van Wettum, Turfpoortstraat 10, Naarden.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer W. Schopman.

* * *

Tot directeur van de Hoogere Textielschool te Enschede is benoemd Ir. J. Penning, w.i., leeraar aan die school.

* * *

Dipl. ing. R. Wagener te 's-Gravenhage is benoemd tot scheikundige bij de A.K.U. te Arnhem.

VRAAG EN AANBOD.

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Amsteldijk 87, Amsterdam-Z., zendt alleen brieven door, *waarvoor men porto insluit*.

Ter overneming gevraagd:

V. J. Koningsberger, *Leerb. d. algem. Plantk., dl. II (Physiol. en Erfelijkheidsleer)*.
Een Orsat-apparaat en twee gasmeetbuizen.
Lafar, *Handb. d. tech. Mykologie*.
Bijvoet, *Kolkmeier, Kristallanalyse*.
Voeding, jrg. 3 (no. 1, 2, 3 en 5), jrg. 1 (5, 5 en krt Mei '39 en Jan. '40).
Diss. Chr. Scholten, Gron. 1942.
Grimsehl III.
Dr. I. Hausen, *Kunststoffe (Roh. u. Werkst. Bd. 10)*.
W. Hückel, *Theor. Grundl. d. org. Chem. I, ± 1940*.
K. Bernhauer, *Einf. i. d. org. chem. Lab. techniek*.
V. J. Koningsberger, *Leerb. d. algem. Plantkunde, Dl. I en II*.
M. de Haas, *Thermodynamica*.
Holleman, *Leerb. d. org. en d. anorg. scheikunde*.
Karrer, *Lehrb. d. org. Chem.*
Freundlich, *Kapillarchemie I en II, 4e druk*.
Glasstone, *Textb. of physical chemistry, 1941*.
Rutgers, *Physische scheikunde*.
Gatterman, *Die Praxis d. org. Chem.*
Alexander, *Colloid Chemistry, Vol. I t/m IV*.
Burton, *The physical properties of colloidal solutions*.
Kolthoff, *Die Massanalyse, I en II*.
Philippoff, *Viskosität der Kolloide, 1942*.
Meyer & Mark, *Die hochpolymeren Verbindungen*.
De Boer, *Election, Emmission and Adsorption Phenomena*.
H. S. van Klooster, *Lecture demonstrations in physical chemistry*.
W. A. L. Dekker, *Handl. b. h. biochemisch practicum*.
Karrer, *Polymere Kohlenhydrate*.
Kruyt, *Colloids*.
Hartmann, *Colloid chemistry*.
Ephraïm, *Inorganic Chemistry*.
Riesenfeld, *Lehrb. d. anorg. Chemie*.
Cameron, *A textbook of biochemistry*.
Steensma, *Hoofddlijnen der biochemie*.
Hess, *Textile fibres and their use*.

Ter overneming aangeboden:

Treadwell, *Lehrb. anal. Chem. I 1930; II 1935*.
Timmermans, *Les solutions concentrées, 1936*.
Prins, *Qualit. chem. anal., 1930*.
H. G. Möller, *Grundl. u. math. Hilfsn. d. Hochfrequenztechnik, 1940*.
Westenbrink, *Pract. d. physiol. Chem. (nieuw geb.)*.
Voeding, jrg. 2, 4, 5, 6 compl., jrg. 1, 3 (1/3 ontbr.).
Anal. balans (zonder gewichtendoos).
Anal. gewichtendoos.
Recueil. 1940, 1941 en 1942 (geb.).
Recueil 1943, 1944 en 1945 (losse afl.).
Chem. Weekblad 1940, 1941 geb.

Chem. Weekblad 1943, 1945 (losse afl.).
 W. Nernst-A. Schoenflies, Einführ. i. d. math. Behandlung d. Naturwissenschaften 1923, geb. ongebruikt, f 12.50 niet franco.
 Tolhausen, Tech. Wörterbuch, 3 dln. Fransch-Duitsch-Engelsch, 1920
 Breitensteins Repetitorium, Quant. Anal. 4 dln., 1920—1925; Qual. Anal. 1924.
 Planck, Thermodynamik, 1922.
 A. Becker, Kristalloptik. 1903.
 De Haas, Natuurk. vragen en vraagstuk., 1920.
 Jentjen, Lab. buch f. d. Kunstseide- u. Ersatzfaserstoffindustrie, 1923.
 Wolff, Lab.buch f. d. Lack- u. Farbenind., 1924.
 E. Stein, Farbenbindemittel, Farbkörper u. Anstreichstoffe, 1931.
 F. Kolke, Herstellung u. Verarbeitung v. Lacken u. Farben, 1935.
 F. Kolke, Lack-Tabellen, 1934.
 E. H. Archibald, The preparation of pure inorganic substances, 1932.
 V. Nieuwenburg, A short manual of sys. qual. Anal., 1933.
 Zur Entwickl. d. Chem. d. Hochpolymeren, 1937.
 Mij. Diligentia, Natuurk. voordrachten 1935 t/m 1940.
 W. Hüchel, Die Theoret. Grundlagen d. org. Chemie, II Band., 1935.
 H. Mark, The gen. chem. of high polym. subst., 1940.
 Zechmeister-v. Chohnoky, Die Chromatografische Adsorption-methode, 1938.
 Bjerrum-Ebert, Anorg. Chem., 1933.
 Gatterman, Praxis, d. org. Chemikers, 1933.
 W. Hoppmann, Die rationelle Gestaltung d. chemisch-tech. Produktion, 1934.
 Petersen, Beginselen d. stroomingsleer.
 v. Blitterswijk, Materialen en Grondstoffen, 1944.
 W. Hüntenburg, Querschnitt durch die org. Chem., 1935.
 A. A. Morton, Laboratory tech. in org. Chem., 1938.
 Clay, Het principe van het behoud van energie, 1943.
 Wizinger, Kolen, lucht, water, 1944.
 Westenbrink, Physiol. Chem., 1944.
 Sammlung Götschen, W. Kaufmann, Allgem. u. Physik. Chem. I. en II.
 Idem., Mahler, Physik. Aufgabensammlung.
 Idem., Daneel, Elektrochemie I t/m IV.
 Idem., Bausch, Allgem. Chem. Technologie.
 Idem., Jager, Theor. Physik. Elektr. und Magnetismus.
 Idem., Walther u. Röttinger, Tech. Wärmelehre.
 H. Freundlich, Kapillarchemie, 1923.
 Arthur Haas, Atomic Theory, 1936.
 Naumann-Zirkel, Elem. d. Mineralogie, 15e druk.
 Lewis, A system of Phys. Chem. 1922, 3 dln.
 Bakhuys-Roozeboom, Die heterog. Gleichgew., II Heft, 2 en 3 deel, III Heft, 1 en 2 deel.
 Elsbach, Kant u. Einstein.
 Ber. deut. pharm. Ges. 19—33, Beih. 1909—23.
 Ned. Tijdschr. v. pharm. chem. en toxicologie 1889—1901, 13 dln.
 Pharm. Weekblad 1929—'32.
 Chem. Weekblad 1929—'35.
 Pharm. Centralhalle 1901—1919, 15 Bde.
 Meded. Rijksinst. v. Pharmacotherapie 1921—'32.
 Werken Natuur- en genees- en heelk. congres 1925—'31.
 Zeiss Microscop; laatste type 1350 x.
 Clibbens, Phase theory 1920.
 Buchka, Das Lebensmittelgewerbe, 4 dln.
 Fischer, Abh. z. Kenntnis d. Kohle, I en II.
 Buttler, Fundamentals of chem. thermodyn. 1928.
 Kropf, Tech d. Edeltahles, 1934.
 Becker, Hochschmelzende Hartstoffe, 1935.
 Beilstein, Handb. Bd. I, II en III, laatste druk.
 W. C. McLewis, A system of phys. chem., 1921, 3 dln.
 Rec. 1938 en 1939 in org. bd.; 1940 en 1941 in losse afl.
 Chem. Abstr. (Am.) loopende jrg. t/m 10 Mei 1946.
 J. Am. Chem. Soc., lp. jrg. t/m Mei 1946.
 Advances in Enzymology, dl. V (1945).
 Verz. Krachtwerktuigen: electrotechniek.
 Nieuw tech. Vademecum (radio en electr.) 1942.
 V. Meijer en P. Jacobson, Lehrb. d. org. Chem. I 1 en 2, II 1, 2, 3, 4, 5.
 W. Nernst, Theor. Chem. 8—10e dr.
 Gatterman, Prax. d. org. Chem. 16e druk.
 Anal. balans in goeden staat.
 Anal. pharmac. balans Becker's Sons R'dam.
 Anal. en polar., Zeiss v. pol. microscop.
 Teekenapp. Zeiss.

Ned. Instituut voor Documentatie en Registratuur.

Opleiding en examen voor documentalisten.

Tengevolge van de gewijzigde organisatorische structuur van bedrijven, diensten en instellingen gedurende de laatste tientallen jaren, zijn ook de eischen, welke gesteld worden aan hen, die belast zijn met het administratieve beheer van de documenten, op een ander, hooger, plan gekomen. Deze functionarissen, die al naar het accent, waarop hun werkzaamheden vallen, worden aangeduid als archivaris of bedrijfsbibliothecaris, assistent-documentalist of documentalist, moeten niet alleen het bedrijf, waarbij zij werkzaam zijn, kennen in zijn verschillende vertakkingen, maar moeten ook geoefend zijn in de behandeling van vraagstukken, welke samenhangen met de grondslagen van de documentatie. De gevarieerdheid van de te verrichten werkzaamheden door de verschillende functionarissen is een uitvloeisel van den aard en omvang der bedrijven en diensten. Zij heeft ertoe geleid, dat op aandrang van de zijde van het bedrijfsleven, door het Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur een viertal cursussen werd ingesteld, welke tezamen het geheele gebied der documentatie bestrijken en een systematische opleiding in het documentatievak verschaffen. De verdeling van de stof over deze cursussen is een dusdanige, dat ten volle rekening is gehouden met de bestaande differentiatie in de te verrichten werkzaamheden, in de genoten vooropleiding en de reeds in de praktijk eventueel in meer of mindere mate opgedane ervaring.

Van deze vier cursussen zijn er drie, welke reeds sedert verscheidene jaren worden gegeven, nl. A Documentatie, B Classificatie en C Catalogiseeren en alfabetiseeren, terwijl daaraan in het seizoen 1946/1947 toegevoegd zal worden, D Rechercheeren en voorlichten. In de eerste cursus worden de documentatievraagstukken in hun onderlingen samenhang behandeld, terwijl in de volgende drie de bij de documentatie voorkomende soorten van techniek worden geleerd.

In de periode September t/m April begint er op den eersten Dinsdag van iedere maand een cursus B en een cursus C. De eerste groep begint derhalve op 3 September a.s. De cursussen A en D worden in het winterseizoen 1946/1947 te 's-Gravenhage en Amsterdam georganiseerd, alsmede in die plaatsen, waar een voldoende aantal deelnemers woonachtig is. Aanmelding dient te geschieden voor 2 September 1946.

De kosten van deze cursussen variëren voor leden v. h. NIDER of van het NIVE van f 50.— tot f 75.—, voor niet-leden van f 60.— tot f 90.—.

Aan het slot der cursussen wordt een examen afgenomen.

Voor verdere bijzonderheden wende men zich tot het Nederl. Instituut voor Documentatie en Registratuur (NIDER), Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telef. 116208.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Jodium Pharmacopee. Het Iodine Educational Bureau in Londen, in Nederland vertegenwoordigd door de N.V. Chilisalpeteer-Handelmaatschappij, 1e Sweelinckstraat 18a, 's-Gravenhage, is bezig met het samenstellen van een Jodium-Pharmacopee ten behoeve van medici, vee-artsen, researchwerkers en anderen, die zich tot dat Bureau wenden om inlichtingen omtrent het bestaan van producten, die jodium of verbindingen er van bevatten.

De bedoeling is de uitgave zoo uitgebreid mogelijk te maken en alle landen, waar jodiumproducten worden gemaakt, te omvatten. Lezers, die artikelen maken met jodium of verbindingen er van, kunnen de noodige gegevens ter opneming in de Pharmacopee bij bovengenoemde vertegenwoordiger inzenden. Op aanvraag worden door hem gaarne de noodige formulieren toegezonden. Voor de opneming worden geen kosten berekend.

* * *

De Redactie doet hierbij een beroep op de leden haar van vermeldenswaardige gebeurtenissen zooals aanvaarding van een nieuwe positie, slagen voor examens, enz. op de hoogte te stellen. Door de huidige omstandigheden komt het vaak voor, dat deze veranderingen, de leden betreffende, door de beperkte berichtgeving der dagbladen aan de Redactie onbekend blijven en daardoor geen plaats krijgen in de rubriek „Personalia”.

* * *

Advertenties. Hoewel de redactie de bij haar inkomende advertenties aan de uitgeefster van het Chem. Weekblad doorzendt, verdient het aanbeveling deze advertenties rechtstreeks te zenden aan: D. B. Centen's Uitg.-Mij., Sarphatikade 12, Amsterdam-C.