

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	645.	Boekbesprekingen.	656
Ir. Th. Hekker, De regel van Dühring toegepast op de kookpuntsverhoging van geconcentreerde electrolytoplossingen.		Personalia	658
Dr. J. Hofstee en Dr. A. H. A. de Willigen, Eigenschappen van puddingen verkregen uit pappen in verschillende stadia van verwarming.		Verenigingsnieuws	658
Laboratoriummededeling	651	Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. — Secties.	
P. J. Hol, Het stellen van zilvernitraatoplossingen, gebruikt bij de argentometrische gehalte-bepaling van natrium en kaliumcyanide.		Mededelingen van verschillende aard	659
Octrooien	654	Wij ontvingen	659
Openbaar gemaakte octrooiaanvragen op 15 Mei 1950.		Vraag en Aanbod	659
Veiligheid in Laboratorium en Bedrijf	656	Aangeboden betrekkingen	660
De stofcommissie T.N.O.		Gevraagde betrekkingen.	660
		Verzoek van de Redactiecommissie aan de schrijvers	660
		Verbeteringen	660
		Agenda van Vergaderingen	660

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

De regel van Dühring toegepast op de kookpuntsverhoging van geconcentreerde electrolytoplossingen

door Th. Hekker.

536.423:1.032.3 : 541.123.21

Er wordt gewezen op het belang van de oude *regel van Dühring*, daar deze — behoudens de vermelding in de Amerikaanse chemisch-technische literatuur — als min of meer vergeten kan worden beschouwd.

Met deze regel kan men nl., indien bij twee drukken de kookpuntsverhoging van een bepaalde electrolytoplossing gegeven is, de kookpuntsverhoging bij dezelfde electrolytoplossing bij andere drukken berekenen. Gezien het praktische belang van deze wet, wordt zij theoretisch verklaard en aan enkele experimentele voorbeelden toegelicht.

§ 1. Inleiding.

De regel van *Dühring*, toegepast op het kookpunt van electrolytoplossingen, zegt het volgende. Voor een bepaalde electrolytoplossing is het kookpunt een lineaire functie van het kookpunt van water, (welk laatste kookpunt op zijn beurt weer een functie van de erop uitgeoefende druk is). Zet men dan ook in een grafische voorstelling voor een bepaalde electrolytoplossing bij verschillende drukken het kookpunt van de oplossing af tegen het kookpunt van water bij diezelfde drukken, dan krijgt men een rechte lijn. In formule:

$$t = at_0 + b \quad (1) \quad (\text{bij variërende druk})$$

t = kookpunt oplossing

t_0 = kookpunt water.

a en b zijn constanten, a verschilt weinig van 1.

Vergelijkt men electrolytoplossingen in verschillende concentratie, dan is het algemene beeld als volgt (fig. 1):

d.w.z. bij toenemend zoutgehalte is het stuk, dat de

lijn van t as afsnijdt groter terwijl ook de richtingscoëfficiënt groter is.

Wij achten het om twee redenen nuttig de aandacht op deze regel te vestigen. In de eerste plaats om zijn belang voor praktisch gebruik: door de beperkte geldigheid van de bekende formule van *van 't Hoff* — alleen voor ideale verdunde oplossingen — is men gedwongen bij praktisch voorkomende gevallen of tabellen voor de kookpuntsverhoging (of dampdrukverlaging) te raadplegen, of zo die voor het electrolyt of het electrolytmengsel in kwestie niet beschikbaar zijn, tot experimentele bepaling ervan over te gaan. Gegeven de *regel van Dühring* kan men nu zijn experimenten beperken door bij twee drukken de kookpuntsverhoging te bepalen: bepaling van de gehele p — t curve is dan overbodig.

In de tweede plaats om het feit, dat de regel, daterende van de vorige eeuw, in de meeste moderne leerboeken over fysische chemie niet wordt vermeld. Wel wordt hij vermeld door *Badger* en *MacCabe*¹⁾ en *van Laar*²⁾. Ook wordt hij in andere Amerikaanse chemisch-technische literatuur behandeld. Men zie bijv. *Chemical Engineers Handbook* van *J. H. Perry*,

New York en London, 1941. Van Laar geeft hem in ietwat andere vorm dan Badger en McCabe. Onze behandeling sluit aan bij die van laatstgenoemden.

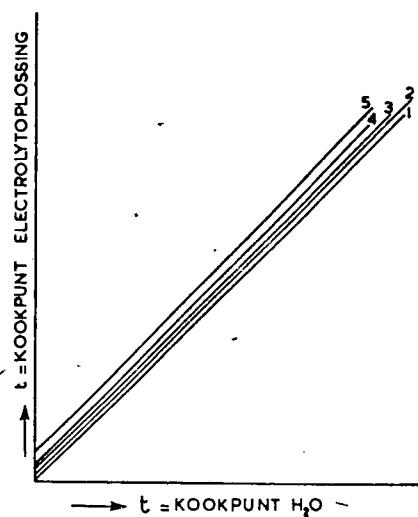


Fig. 1. Het kookpunt van een zoutoplossing t als functie van het kookpunt van zuiver water t_0 — bij variërende druk — voor verschillende zoutconcentraties.

Voor de rechte 1 is de zoutconcentratie	C%
" " " 2 " " "	2 C%
" " " 3 " " "	3 C%
" " " 4 " " "	4 C%
" " " 5 " " "	5 C%

Gezien het praktisch belang van Dühring's wet, waarvan — naar wij hopen — de lezer na het bovenstaande overtuigd zal zijn, kwam het ons juist voor, deze wet theoretisch te rechtvaardigen. De theoretische rechtvaardiging wordt gegeven in § 2, waarbij tevens wordt medegedeeld met welke nauwkeurigheid men op deze grond kookpunten berekenen kan. § 3 geeft slotbeschouwingen, waarin onder meer nog enige globale experimentele toetsingen worden vermeld.

§ 2. Theoretische rechtvaardiging.

We gaan uit van de fundamentele vergelijking voor de kookpuntsverhoging. Voor de afleiding van deze vergelijking en de wijze waarop deze vergelijking bij ideale verdunde oplossingen getransformeerd wordt in de formule van van 't Hoff moge naar de fysisch-chemische leerboeken verwezen worden.

$$R \ln (1 - f_0 x) = - \int_{T_0}^T (W_D - W_L) / T^2 dT \quad (2)$$

waarin:

R = gasconstante

f_0 = osmotische coëfficiënt

T = kookpunt oplossing

T_0 = kookpunt water

W_D = enthalpie van de waterdamp bij T

W_L = enthalpie van zuiver water bij T

x = mol fractie opgeloste stof.

Hierin zijn W_D en W_L functies van de temperatuur, immers:

$$|W_D - W_L|_T = |W_D - W_L|_{T_0} + (C_D - C_L)(T - T_0)$$

T variabe

C_D = soortelijke warmte waterdamp bij constante druk (= dampspanning H_2O bij T_0).

C_L = soortelijke warmte water bij constante druk.

De integratie van het rechterlid van (2) kan eenvoudig geschieden, indien men aan C_D en C_L constante waarden toekent. Houdt men echter rekening met het feit, dat C_D en C_L ook weer temperatuurfuncties zijn, dan wordt de kwestie ingewikkelder. Zulks temeer omdat men weten moet hoe C_D — behorende bij de verzadigingsdruk van zuiver H_2O bij T_0 — verloopt bij oplopende temperatuur en dus geen gebruik kan worden gemaakt van het bekende verloop van C_D langs de verzadigingslijn. Met al deze factoren werd rekening gehouden door Johnson en Smith³⁾,⁴⁾ die — door $C_D - C_L$ te schrijven als een machtreeks van $T - T_0$ met uit experimentele gegevens berekende coëfficiënten — kwamen tot de volgende uitdrukking van de integraal uit (2):

$$\int_{T_0}^T (W_D - W_L) / T^2 dT = Q(T_0) / T_0^2 \sum_{n=1}^{\infty} C_n \theta^n \quad (3)$$

waarin:

$Q(T_0)$ = verdampingswarmte van water bij T_0

θ = kookpuntsverhoging = $T - T_0$

C_n zijn constanten, gegeven in³⁾ en⁴⁾.

(3) en (2) substitueren levert:

$$RT_0^2 \ln (1 - f_0 x) = - Q(T_0) \{ C_1 \theta + C_2 \theta^2 + C_3 \theta^3 + \dots \} \quad (4)$$

Gebruiken we voor $Q(T_0)$ de formule voor de verdampingswarmte van Regnault — herleid tot mol en voor de absolute temperatuur geschreven — vindt men:

$$RT_0 \ln (1 - f_0 x) = - (14330 - 12.51 T_0) \{ C_1 \theta + C_2 \theta^2 + C_3 \theta^3 + \dots \} \quad (5)$$

Daar volgens³⁾ ⁴⁾ $C_1 = 1$, $C_2 = 0.003$, $C_3 = 10^{-5}$ volgt C_3 verwaarlozend en $R = 1.986$ schrijvend:

$$1.986 T_0^2 \ln (1 - f_0 x) = - (14330 - 12.51 T_0) \{ \theta + 0.003 \theta^2 \} \quad (6)$$

Hierbij moet men bedenken, dat C_2 , C_3 enz. geen echte constanten zijn, doch ook weer afhankelijk zijn van de temperatuur. Evenwel ziet men direct in, dat ook bij de grote kookpuntsverhogingen (bijv. 10°), de invloed van $0.003 \theta^2$ ondergeschikt is, zodat de variatie van C_2 (0.0035 bij $60^\circ C$ tot 0.0032 bij $100^\circ C$) verwaarloosd mag worden.

Met (6) hebben we de volledige betrekking in handen, die het verband tussen T_0 en θ (en daarmee tussen T en T_0) weergeeft bij constant gehouden x .

Om te laten zien, dat het door (6) gegeven verband bij goede benadering overeenkomt met de regel van Dühring schrijven we de laatste in de vorm van:

$$T = AT_0 + B \text{ of } T - T_0 = (A - 1) T_0 + B \text{ of } \theta = A' T_0 + B \dots (7) \quad (A' = A - 1)$$

Ons rest nu nog te bewijzen, dat $\frac{d\theta}{dT_0}$ berekend uit (6) als een constante mag worden beschouwd, zoals (7) eist. Daartoe schrijven wij (6) als:

$$- 1.986 T_0^2 \ln (1 - f_0 x) - 14330 \theta - 43.0 \theta^2 + 12.51 T_0 \theta + 0.0375 T_0 \theta^2 = 0 \quad (8)$$

Bedenkend, dat voor de impliciete functie $f(T_0, \theta)$ geldt:

$$\frac{d\theta}{dT_0} = - \frac{\partial f}{\partial T_0} / \frac{\partial f}{\partial \theta} \text{ volgt:}$$

$$\frac{d\theta}{dT_0} = \frac{-2 \cdot 1.986 T_0 \ln(1 - f_0 x) + 12.51 \theta + 0.0375 \theta^2}{14330 - 12.51 T_0 - 0.075 \theta T_0 + 86.0 \theta} \quad (9)$$

In teller en noemer behoren nog de termen voor te komen $-1.986 T_0^2 \frac{\partial \ln(1 - f_0 x)}{\partial T}$. Het zal duidelijk zijn, dat men deze — daar f_0 slechts weinig verandert met de temperatuur — verwaarlozen mag.

Beschouwing van uitdrukking (9) leert, dat $\frac{d\theta}{dT_0}$ steeds een klein getal zal zijn, door de grote waarde van $14330 - 12.51 T_0$, de moleculaire verdampingswarmte, in de noemer. $\frac{d\theta}{dT_0}$ weinig verschillend van 0 wil zeggen, dat de „kromme” $T = f(T_0)$ niet veel zal afwijken van de 45° lijn. Naarmate de concentratie aan het electrolyt groter wordt gaat de term $-2 RT_0 \ln(1 - f_0 x)$ meer meespreken, d.w.z. $T = f(T_0)$ gaat bij hogere concentraties meer afwijken van de 45° lijn. Dat ook in gevallen van hogere concentraties aan electrolyt $\frac{d\theta}{dT_0}$ over een niet te groot temperatuurgebied (ca. 50° C) als constant mag worden beschouwd leren de volgende rekenvoorbeelden.

Bij een 25 %-ige NaCl-oplossing berekent men, zowel bij $T_0 = 320$, als bij $T_0 = 370$, $\theta = 5^\circ$ stellend — in werkelijkheid geldt $T_0 = 320$ $\theta = 5$, $T_0 = 370$ $\theta = 7$ — en $f_0 = 1$ nemend:

$$\text{Bij } T_0 = 320 \quad \frac{d\theta}{dT_0} = 0.027.$$

$$\text{Bij } T_0 = 370 \quad \frac{d\theta}{dT_0} = 0.033.$$

Het berekende verschil van 0.006 betekent, dat men volgens de *regel van Dühring* over een traject van 50° een fout maakt van $50 \times 0.003 = 0.15^\circ$, of in het ongunstigste geval $50 \times 0.006 = 0.3^\circ$.

Volledigheidshalve zij nog vermeld, dat voor een 25 %-ige oplossing $\frac{d\theta}{dT_0} = 0.04$. Het buiten beschouwing laten van de osmotische coëfficiënt is oorzaak van de te lage berekende waarde.

Een meer nauwkeurige controle-berekening werd uitgevoerd voor een NaCl-oplossing, die 3.5 mol per 1000 g water bevat, omdat in deze concentratie de osmotische coëfficiënt bij verschillende temperaturen bekend is (in de vorm van de zogenaamde praktische osmotische coëfficiënt φ^5), ontleend aan *Harned en Owen*⁶). Met $T_0 = 313$ $\varphi = 1.902$ $\theta = 2.7$ (ontleend aan *Badger en McCabe*⁷)) vindt men $\frac{d\theta}{dT_0} = 0.019$, terwijl $T_0 = 373$ $\varphi = 1.075$

$$\theta = 3.9 \text{ levert } \frac{d\theta}{dT_0} = 0.026.$$

Ook hier dus een klein verschil in richtingscoëfficiënt, die over een traject van 60° een maximaal verschil in kookpunt oplevert van ca. $60 \times 0.0035 = 0.2^\circ$.

De figuur in *Badger en McCabe* leert $\frac{d\theta}{dT_0} = 0.02$ (tussen 40 en 100° C).

Tot slot zij er nogmaals op gewezen, dat de grote waarde van de verdampingswarmte de oorzaak is

van het nagenoeg constant zijn van $\frac{d\theta}{dT}$. Voorts leren de cijfervoorbeelden, dat de gevonden variatie van dit differentiaalquotiënt voornamelijk komt, doordat de teller toeneemt met T_0 in $-2 RT_0 \ln(1 - f_0 x)$ — bij voldoende grote x -waarde —, terwijl de noemer afneemt door de term $-12.51 T_0$. De andere termen van teller en noemer spelen een meer ondergeschikte rol.

§ 3. Slotopmerkingen.

a. De Dühringlijnen voor NaCl-oplossingen — weergegeven door *Badger en McCabe*⁷) — leren nog, dat het stuk, dat ze van de t as afsnijden meer dan evenredig toenemen met de concentratie aan electrolyt, anders gezegd, θ neemt meer dan evenredig met de concentratie toe, zoals onderstaand staatje laat zien¹¹).

5 %-ige NaCl-oplossing	$\theta = 0.4^\circ$ C	
10 % „ „ „ „	$= 1.0$ „	
15 % „ „ „ „	$= 2.0$ „	$T_0 = 323.$
20 % „ „ „ „	$= 3.2$ „	
25 % „ „ „ „	$= 5.4$ „	

Een voorname oorzaak van deze toeneming is de rol van de term x^2 in de ontwikkeling van $\ln(1 - f_0 x)$. Voor (8) kan men schrijven — de twee θ^2 -termen verwaarlozend, $f_0 = 1$ en $R = 2$ stellend —:

$$2 \ln(1 - x) = -\frac{14330 \theta}{T_0^2} + \frac{12.51 \theta}{T_0} \text{ of }^{12)} \\ -\theta \sim 20 \ln(1 - x) \\ \theta \sim 20(x + \frac{1}{2}x^2) \quad \dots \quad (10)$$

Uit (10) wordt dan berekend:

5 %-ige NaCl-oplossing	$\theta = 0.6^\circ$ C ¹³)
10 % „ „ „ „	$= 1.3$ „
15 % „ „ „ „	$= 2.1$ „
20 % „ „ „ „	$= 2.8$ „
25 % „ „ „ „	$= 3.7$ „

Men ziet, dat in werkelijkheid de toeneming van θ met de concentratie meer is, dan volgens onze globale berekening. De voornaamste oorzaak van deze afwijking is de verwaarlozing van f_0 ; immers met toenemende concentratie neemt f_0 toe en wordt dan groter dan 1.

b. Nog even willen wij aansluiten bij „das erweiterte Dühring'sche Gesetz” van *van Laar*¹⁾. Neemt men aan, dat de dampspanning van de oplossing enerzijds, de dampspanning van zuiver water anderzijds voldoen aan de algemene vergelijking

$$\ln p = \frac{A}{T} + B, \text{ kan men schrijven:}$$

$$\ln p = \frac{A'}{T} + B' \quad (\text{oplossing})$$

$$\ln p = \frac{A}{T} + B \quad (\text{water}).$$

Door te stellen $|p \text{ H}_2\text{O}| T_0 = |p \text{ oplossing}| T$ volgt $T_0 = AT / \{A' + (B' - B)T_0 T\}$ (Van Laar) of $0 = A'T + CTT_0 - AT$ ($B' - B = C$)

Uit $\frac{dT}{dT_0} = (A' + CT)/A - CT$ ziet men dat indien C klein is, inderdaad $\frac{dT}{dT_0}$ ongeveer constant is. Ook ziet men, daar A' en A weinig zullen verschillen dat $\frac{dT}{dT_0}$ ongeveer 1 is.

Voorts zij vermeld, dat „das erweiterte Dühring'sche Gesetz” — nog door *Perry* en *Smith*⁸⁾ wordt behandeld. Volledigheidshalve zij nog gewezen op de door *Lewis* en *Weber*⁹⁾ gegeven betrekking:

$$\frac{dT}{dT_0} = \frac{L_0}{L} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2$$

L_0 = verdampingswarmte voor eerste vloeistof
 L = verdampingswarmte voor tweede vloeistof.
 Het „erweiterte Dühring'sche Gesetz” en bovenstaande betrekking, gelden uiteraard, niet alleen voor electrolytoplossingen en mengsels in het algemeen — vergelijk par. 3 c — maar zijn in wezen betrekkingen tussen de kookpunten (bij gelijke druk) van verschillende stoffen. Vanuit laatstgenoemd gezichtspunt is juist door de Amerikaanse technische thermodynamici van deze regels gebruik gemaakt.

- c. Van niet waterige oplossingen — ook van niet electrolyten — kan gezegd worden, dat zij in het algemeen eveneens de regel van *Dühring* zullen volgen. Afwijkingen zullen optreden, indien de moleculaire verdampingswarmte van het beschouwde oplosmiddel aanmerkelijk kleiner is, dan die van water.

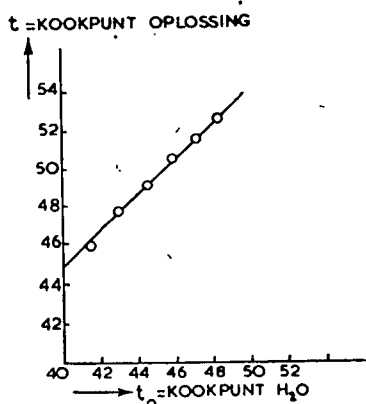


Fig. 2. Het kookpunt van een oplossing van H_2SO_4 , Na_2SO_4 en $ZnSO_4$ (totaal ca. 37 % electrolyt) t als functie van het kookpunt van zuiver water t_0 .

- d. Het spreekt vanzelf, dat de gegeven behandeling eveneens direct van toepassing is op waterige oplossingen, die meerdere electrolyten bevatten. Door ons werd de dampspanningscurve bepaald van een mengsel van H_2SO_4 , Na_2SO_4 en $ZnSO_4$ (totaal ca. 37 % electrolyt) volgens de niet zeer nauwkeurige methode van *Smith* en *Menzies*¹⁰⁾ (voor ons doel kon nl. met een globale waarde volstaan worden). Onze waarnemingen zijn in het *Dühring*-diagram van fig. 2 weergegeven. In aanmerking nemende, dat de kookpuntsbepaling niet nauwkeurig geschiedde dan ca. 0.2° kan men fig. 2 als een bevestiging van *Dühring's* regel beschouwen.

Een globale experimentele toetsing wordt tenslotte nog gegeven in fig. 3. Deze figuur werd getekend aan de hand van dampspanningsmetingen van 44 %-ig H_2SO_4 (!) tussen 10 en $55^\circ C$ van *Sorel* en *Regnault*, die ontleend werden aan de Chemiker Kalender.

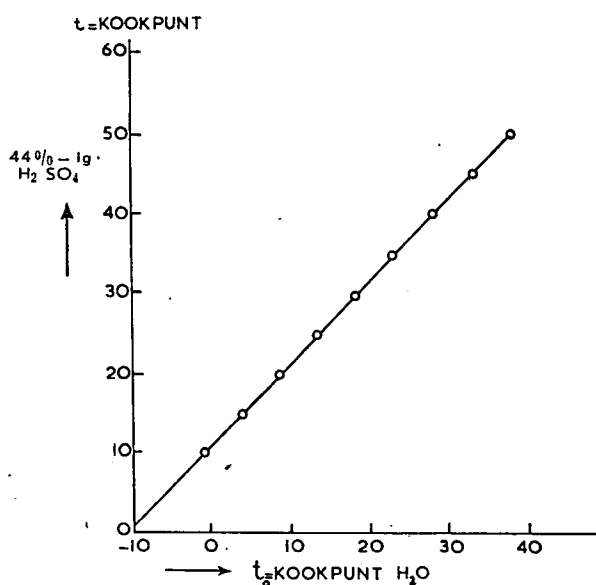


Fig. 3. Het kookpunt van een oplossing van 44 %-ig H_2SO_4 t als functie van het kookpunt van zuiver water t_0 .

Ook hier blijkt een duidelijk lineair verloop.

Researchafdeling
 N.V. Kunstzijdespinnerij NYMA.

Mei 1950.

- 1) *Badger, W. L. and McCabe, W. L.*, Elements of Chemical Engineering, New York—Londen 1936, blz. 186.
- 2) *Laar, J. J. van*, Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische mit Anwendungen auf verschiedene physikalisch-chemische Probleme, Groningen 1935, blz. 364.
- 3) *Johnson, G. C. and Smith, R. P.*, J. Am. Chem. Soc. 63, 1351 (1941).
- 4) *Harned, H. S. and Owen, B. B.*, The physical chemistry of electrolytic solutions, New York, 1943, blz. 286.
- 5) Voor de definitie van de in Engeland en Amerika veel gebruikte „practical osmotic coefficient” φ zij verwezen naar bijv. loc. cit. 4), blz. 13.
- 6) Loc. cit. 4), blz. 363.
- 7) Loc. cit. 1), figuur op blz. 187.
- 8) *Perry, J. H. and Smith, E. R.*, Ind. Eng. Chem. 25, 195 (1933).

- 9) *Lewis, W. K. and Weber, H. C.*, Ind. Eng. Chem. 14, 486 (1922).
- 10) Onder meer vermeld in *Reilley, J. and Rae, W. M.*, Physico Chemical Methods, New York. Deel I, blz. 295. Deel II, blz. 9.
- 11) Ook volgens *van 't Hoff* zou de toename van θ een weinig meer zijn, dan evenredig met het percentage NaCl, daar 5 % NaCl in de oplossing betekent 5.3 % NaCl t.o.v. water, 10 % NaCl in de oplossing, 11.1 % NaCl t.o.v. water enz.
- 12) Immers $-\frac{14330}{T_0^2} + \frac{12.51}{T_0} = -\frac{14330}{323^2} + \frac{12.51}{323} \sim -0.1$
 en $\ln(1-x)$ in een reeks ontwikkelen levert $\ln(1-x) = -x - \frac{1}{2}x^2 - \dots$
- 13) Voor bijv. de 5 %-ige NaCl oplossing is de mol. fractie $x = 2 \times 5/58.5 : 2 \times 5/58.5 + 95/18 = 0.031$.

Eigenschappen van puddingen verkregen uit pappen in verschillende stadia van verwarming^{*)}

door J. Hofstee en A. H. A. de Willigen

664.2.057.2 : 539.5

Er werd een studie gemaakt van de veranderingen in de eigenschappen van gelen, die zich vormen wanneer men het koken van zetmeelpappen in verschillende stadia onderbreekt en de zo verkregen pappen laat afkoelen.

An 8% potato starch suspension was pasted in the V.I. viscosigraph. This pasting was interrupted at characteristic points of the viscosigram. The pastes solidified on keeping at a temperature of 0° during 24 hours. An investigation of the properties of these starch gels was made.

Inleiding.

Om een inzicht te krijgen in de veranderingen die het meel tijdens het bereiden van een pap in de V.I. viscosigraaf ondergaat, hebben wij de veranderingen in eigenschappen van de gelen, die door afkoeling van deze pap in verschillende stadia zijn bereid, nagegaan. Ook *Brimhall* en *Hixon*¹⁾ hebben met tapioca-zetmeel en maïsmeel iets dergelijks gedaan. Zij pasten echter de belasting van het gel zodanig aan, dat geen irreversibele vervorming optrad en maten zo een rigiditeitsmodulus. Door ons is echter de belasting constant gehouden en nagegaan hoe de totale vervorming was, en in hoeverre deze vervorming reversibel was. Bovendien hebben wij de weerstand gemeten die een conus ondervindt die het gel verbreekt.

Uitvoering der proeven.

Een 8%-ige suspensie van een monster aardappelzetmeel, dat ook voor vorige proeven gebruikt was, werd in de V.I. viscosigraaf verwarmd tot een tevoren bepaald punt in de curve was bereikt. Op dat ogenblik werd de pap uitgegoten in een koperen ring, die met een vlak afgedraaide rand op een blaadje perkamentpapier stond. (Hoogte van de ring 52 mm, diameter (inwendig) 51 mm). De ringen met inhoud (waarvan niets wegglekte langs het papiertje) plaatsten wij gedurende één nacht in een ruimte, die door smeltend ijs op 0° werd gehouden. De volgende morgen bepaalden we de eigenschappen van het gel. De ringen werden hiertoe omgekeerd en het papiertje werd voorzichtig verwijderd, zodat een vers gel-oppervlak verkregen werd.

1°. Voor het meten van de vervorming werd een quadrant-balans gebruikt, die op de volgende wijze was veranderd. Onder

de schaal voor de gewichten was, star verbonden, een stempeltje bevestigd met een doorsnede van 31 mm. Het gewicht van het stempeltje werd door een contragewicht bijna gecompenseerd. Het gel werd nu met het verse oppervlak naar boven midden onder het stempeltje gebracht en het stempeltje eventueel verplaatst totdat dit het oppervlak juist raakte met een druk van minder dan 100 mg. De stand van de balans werd nu afgelezen. Daarop belastten wij de stempel met 100 g. Na 2 minuten werd opnieuw de stand afgelezen, terwijl tevens de belasting werd weggenomen. Na opnieuw 2 minuten wachten werd nogmaals de stand afgelezen. Het verschil met de oorspronkelijke stand aan de balans was dus resp.: a. de totale vervorming (t.v.) na 2 minuten, b. de irreversibele vervorming (i.v.) 2 minuten na het ontlasten. Het verschil van t.v. en i.v. is de reversibele vervorming (r.v.). Door op het juk van de balans een spiegeltje aan te brengen waren wij verder in staat de veranderingen in de vervorming met de tijd, fotografisch te registreren. (zie fig. 2).

2o. Een penetrometer, bestaande uit een conisch lichaam (grootste diameter 20 mm, hoogte van de conus 17 mm) hing aan de ene arm van een balans, terwijl op de andere schaal een maatcilinder vol water was geplaatst. De balans werd nu in evenwicht gebracht. De penetrometer kon worden belast door met behulp van een hevel met kraan het water uit het maatglas te laten wegllopen. Wij brachten het gel onder de conus en lieten nu zoveel water weglopen, dat de punt juist 40 mm in het gel was gedrongen. De afgelezen hoeveelheid water was dan dus een maat voor de weerstand, die de conus bij het indringen had ondervonden.

Wij zullen nu het omgekeerde van de totale vervorming $\times 100 \left(\frac{1}{t.v.} \times 100 \right)$ de puddingstevigheid noemen. Het percentage van de vervorming dat reversibel is zullen wij de puddingveerkracht noemen $\left(\frac{r.v.}{t.v.} \times 100 \right)$. De waarde, die wij met de penetrometer

Tabel I.

Overzicht van de metingen van de rheologische eigenschappen van puddingen die werden verkregen uit pappen bereid in de V.I. viscosigraaf, waarbij dit proces op bepaalde punten werd onderbroken. De concentratie der pappen was steeds „8%”.

Object	Viscositeit der pappen gemeten in eenh. v. d. viscosigraaf	t. v. gemeten in eenh. v. d. plastometer	t. v. gemiddeld	stevigheid $\left(\frac{1}{t.v.} \times 100 \right)$	r. v. gemeten in eenh. v. d. plastometer	r. v. gemiddeld	veerkracht $\left(\frac{r.v.}{t.v.} \times 100 \right)$	Puddingsterkte in eenh. van de penetrometer	Puddingsterkte (gemiddeld)	Opmerkingen
1	3	—	92	1.08	52	58	55	81	75	gelen scheiden water af
2	34	37	28	3.10	32	26	29	107	—	
3	55	30	31	3.21	30	29	30	193	166	
4	66	30	24	3.70	25	22	24	202	208	
5	70	25	25	4.00	25	24	25	227	220	
6	72	28	25	3.70	28	24	26	211	222	
7	67	36	36	2.79	36	36	36	173	169	
8	56	25	30	3.70	25	29	27	140	150	
9	49	35	43	2.56	33	41	37	130	144	
10	34	46	50	2.08	45	49	47	108	100	
11	30	76	78	1.30	72	73	73	90	85	
12	23	147	143	0.69	119	118	119	78	76	
13	20	155	143	0.67	122	123	122	71	74	

*) Kort bericht No. 29 (Augustus 1950) van het Proefstation voor Aardappelverwerking.

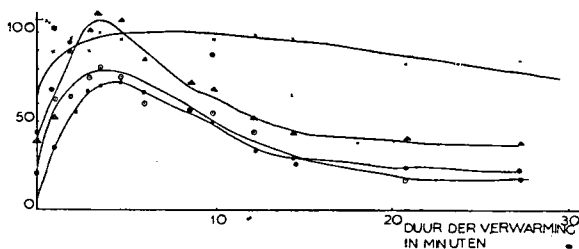


Fig. 1. Verandering van de viscositeit, de puddingstevigheid, de puddingveerkracht en de puddingsterkte met de duur der verwarming.

- viscositeit in schaaldelen
- × × × × × puddingveerkracht
- ○ ○ ○ ○ puddingstevigheid × 20
- △ △ △ puddingsterkte × 0.5.

meten, wordt door ons puddingsterkte genoemd. Wij hebben in tabel I de resultaten van de metingen samengevat. De viscositeit, de „puddingstevigheid”, de „veerkracht” en de „puddingsterkte” zijn in fig. 1 tegen de tijd uitgezet, waarop de verstijfseling werd onderbroken. De nummers der objecten van tabel I corresponderen met de volgorde van de punten van fig. 1 (van links naar rechts). Van 6 objecten is de vervorming als functie van de tijd geregistreerd en wel van de nummers 1, 2, 3, 9, 11 en 13. De verkregen krommen zijn in fig. 2 getekend.

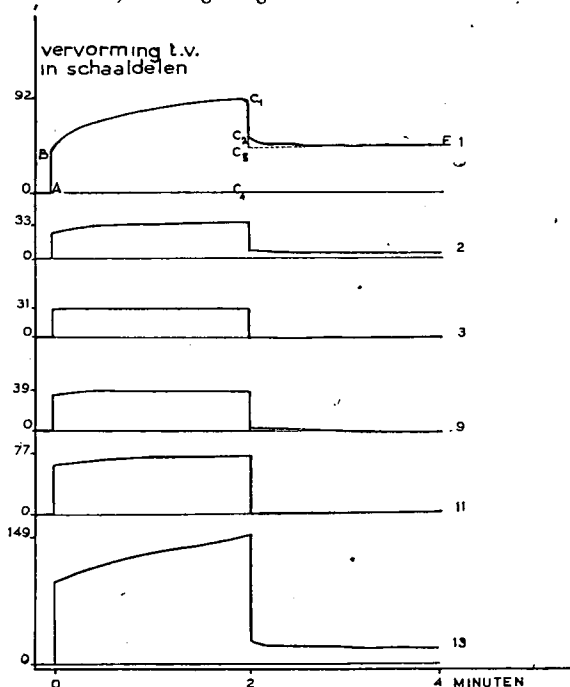


Fig. 2. Fotografische registratie van de vervorming der gelen bij belasting met 100 g en daaropvolgende ontlasting.

- No. 1 correspondeert met het beginpunt der curven in fig. 1.
- No. 2 : 1' verwarmd
- No. 3 : 2' „
- No. 9 : 10' „
- No. 11 : 14½' „
- No. 13 : 27' „

Discussie.

Bij de beschouwing van fig. 1 valt allereerst de overeenkomst op in het verloop van de viscosigraafcurve enerzijds en de curve voor de puddingstevigheid en de puddingsterkte anderzijds. Dit wijst op een nauwe samenhang van deze grootheden met de toe-

stand (viscosigrafisch gesproken) waarin de warme pap verkeert.

Onze metingen met de penetrometer inderdaad als een „gelsterkte” interpreterend, moeten wij wel concluderen dat er in het stijgend deel der curven een toenemend aantal dwarsverbindingen in het gel is ontstaan. Een belangrijk deel van het volume van het gel wordt ingenomen door de gezwollen korrels. De sterkte kan zowel ontstaan zijn, doordat er tussen deze korrels dwarsverbindingen zijn gevormd, als doordat uitgetreden bestanddelen van de korrels een netwerk hebben gevormd, waarin de korrels zijn ingebed. In het eerste geval zal de structuur van de korrel zelf aanmerkelijk tot de sterkte van het gel kunnen bijdragen, in het tweede geval zal deze sterkte voornamelijk door de structuur van het de korrels omgevende gebied worden bepaald. Het feit dat in de top — waar immers de korrels kapot gaan ²⁾ — ook de sterkte daalt, wijst er op, dat de korrels zelf wel een essentieel deel van het netwerk vormen en niet als indifferente bolletjes zijn ingebed. Bovendien heeft de inhoud van de korrels hier gelegenheid naar buiten te treden. Zouden deze uitgetreden bestanddelen het gel de eigenlijke sterkte geven, dan ware er meer reden tot verhoging dan tot verlaging van de puddingsterkte.

Zolang anderzijds nog geen, of onvoldoende verkleving kan optreden, doordat de korrels onvoldig verstijfseld zijn, kan zich ook geen sterk gel vormen. De afgekoelde pap gedraagt zich dan als een suspensie van min of meer gezwollen deeltjes, die niet al het water kunnen vasthouden (zie tabel I, kolom „opmerkingen” bij object 1 en 2). Intussen willen wij de mogelijkheid, dat uitgetreden bestanddelen (in eerste instantie vermoedelijk amylose) tot de sterkte van het gel bijdragen en bijv. bruggen vormen tussen de korrels, niet uitsluiten, hoewel de belangrijkste bijdrage naar onze mening door de korrel zelf geleverd wordt.

Wij menen wel te mogen veronderstellen dat bij afkoeling de amylose en mogelijk ook een deel van de amylopectine zal retrograderen. Dit geldt zowel voor de inhoud van de gezwollen korrel als voor de vloeistof waarin deze zich bevindt. Het is niet moeilijk om zich voor te stellen, dat het fijne netwerk met het ingesloten en weinig samendrukbare water een betrekkelijk stevige structuur kan krijgen. Het is dus begrijpelijk, dat de stevigheid van het gel toeneemt. Dat de stevigheid na het passeren van de top (van het viscosigram) afneemt, wijst er op dat voor deze eigenschap het intact blijven van de korrel van even essentieel belang is als voor de puddingsterkte. Dit maakt het echter tevens aannemelijk, dat de stevigheid van het gel als geheel in belangrijke mate bepaald wordt door haar opbouw uit rigide lichaampjes, die uit de gezwollen korrels zijn gevormd. Dit is begrijpelijk, omdat het grootste deel van de zetmeelcomponenten in de korrel zich in het inwendige van deze korrel bevindt en dus ook hier het dichtste netwerk kan worden gevormd.

Uit figuur 2 lezen wij het volgende af: In het algemeen treedt bij belasting eerst een vervorming op, die zich ogenblikkelijk instelt (ideaal elastisch). Dan treedt een vervorming op, die met de tijd verandert. Na ontlasting krijgen wij eerst weer een momentane vormverandering gevolgd door een vormverandering, die van de tijd afhankelijk is. Na zekere tijd is deze

verandering zo klein, dat de vervorming vrijwel een constante waarde heeft bereikt, die in het algemeen niet gelijk is aan de toestand, waarvan wij zijn uitgegaan. Dit verschil is de viskeuze vormverandering. In fig. 2 is dus C_1C_2 de ideaal elastische vervorming (wanneer de rheologische eigenschappen door de proef niet worden beïnvloed, is $C_1C_2 = BA$). Verder is C_3C_4 de irreversibele verandering of de visceuze component. C_2C_3 is een component van de reversibele vervorming, die echter met de tijd verandert, zij is dus blijkbaar samengesteld uit een elastische en een viskeuze component.

Wij zien dat onder de door ons gekozen condities de viskeuze vervorming bij verwarming eerst geleidelijk gaat verdwijnen. Het gel blijft daarna gedurende lange tijd vrijwel ideaal elastisch, waarbij echter de verhouding van de belasting tot de daardoor veroorzaakte vervorming afneemt. Wij zien dit ook weerspiegeld in fig. 1, waar het percentage reversibele vervorming (veerkracht) is uitgezet. Nadat ze voor object 3 vrijwel de waarde 100 heeft bereikt, blijft zij lange tijd op deze waarde om daarna slechts langzaam te dalen. Uit het dalen van de waarde voor de

„stevigheid” en de elasticiteitsmodulus blijkt reeds, dat het gel minder stevig wordt, hoewel het nog zeer veerkrachtig is.

Het geleidelijk verdwijnen van de viskeuze eigenschappen van de gelen tijdens de stijgende tak van de viscosigraafcurve wijst er op, dat de vrije beweeglijkheid der deeltjes sterk vermindert, dus dat zij een grotere onderlinge binding krijgen. Deze onderlinge binding neemt ook na het passeren van de top vermoedelijk niet direct af. Wel worden de gelen dan minder stevig. Het ligt voor de hand dat de bindingen, die binnen in de korrel aanwezig waren, door het kapot gaan van de korrels in de viscosigraaf geheel of gedeeltelijk verloren zijn gegaan. Het verband over korte afstand (in het inwendige van de korrel) wordt geleidelijk door een verband over langere afstand vervangen. De gelen krijgen dus een rubberachtige, d.w.z. slappe doch veerkrachtige structuur. Tenslotte (object 13) wordt door de steeds verder gaande dispersie het verband van het gel zo gering, dat het niet meer in staat is de sterke vormveranderingen volledig te regenereren en de vervorming is voor een gedeelte van blijvende aard.

¹⁾ Brimhall, B., Hixon, R. M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 358 (1939).

²⁾ Zie bijv. Bechtel, W. G., Cereal Chem. 24, 405 (1947).

Laboratoriummededelingen

Het stellen van zilvernitraatoplossing, gebruikt bij de argentometrische gehalte-bepaling van natrium- en kaliumcyanide

door P. J. Hol

545.23 : 546.322.67 : 546.332.67

Il est démontré qu'une solution de nitrate d'argent, employée pour la fixation argentométrique du titre de cyanure de sodium et de potassium, doit être fixée d'après Volhard ou gravimétriquement, la première méthode étant préférable à cause de l'exécution plus facile et plus rapide, tandis que l'exactitude n'est pas inférieure à celle de la méthode non-volumétrique.

Inleiding.

Op de laboratoria van de Stikstofbindingsindustrie „Nederland” N.V. te Dordrecht wordt de zilvernitraatoplossing, waarmee het cyanide-gehalte van natrium- en kaliumcyanide bepaald wordt, gesteld volgens de Volhard-methode, nl. NH_4CNS -oplossing ca. 0.1 N op zuiver Staszilver en de $AgNO_3$ -oplossing ca. 0.1 N op de thiocynaatoplossing.

Het stellen op deze wijze wordt vermeld in J. prakt. Chem. 117, 217 (1874) door Volhard, welke echter een standaardoplossing van zuiver zilver maakt en hiervan pipetteert, terwijl wij in triplo 410—470 mg Staszilver afwegen en, na oplossen, met de thiocynaatoplossing titreren.

Verder wordt bijv. in „Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse” van Stock & Stähler, derde druk, 1920, blz. 70 aangegeven, dat bij de analyse van technisch cyaankalium de titer van de zilveroplossing volgens Volhard bepaald wordt.

Aanleiding tot het onderzoek.

Jarenlang leverde de S.I.N. haar producten af op cyanide-gehalte, bepaald volgens de door Liebig¹⁾ aangegeven en door Dénigès²⁾ verbeterde methode, waarbij de titer van de zilveroplossing als boven vermeld vastgesteld werd. Bezwaren werden door de afnemers nooit naar voren gebracht, tot een ander laboratorium verschillende partijen in opdracht van derden analyseerde en steeds ca. 0.5 % minder cyanide vond dan wij constateerden.

Het bleek nu dat op dat laboratorium de titer bepaald werd volgens Fajans³⁾. Aangezien wij ons hiermede niet zonder nader onderzoek konden verenigen, werd het volgende onderzoek ingesteld.

Het onderzoek.

Wij stelden de titer van een ca. 0.1 N neutrale zilvernitraatoplossing op de volgende wijze vast.

1. Volgens Volhard.

- NH_4CNS -opl. ca. 0.1 N werd gesteld op zuiver Staszilver van de fa. Drijfhout & Zn. te Amsterdam (gegarandeerd zilveragehalte 99.99 %).⁴⁾

Afgewogen:	425.7	—	430.3	—	411.4	mg zilver.
Verbruikt :	39.41	—	39.82	—	38.08	ml thiocynaatoplossing.
Titer :	0.10010	—	0.10014	—	0.10012	— gemiddeld 0.10012 = 0.10017).
b. Voorgelegd:	30.00	—	35.00	—	40.00	ml zilvernitraatoplossing.
Verbruikt :	30.10	—	35.10	—	40.10	„ NH ₄ CNS-opl. (blanco 0.00).
Titer :	0.10045	—	0.10041	—	0.10037	— gemiddeld 0.10041 = 0.1004.

2. Volgens Fajans; indicator natriumfluoresceïne.

Daar wij in „die Massanalyse”, deel 2, 1931 van Kolthoff en Menzel op blz. 225 lazen „die bei der Titration auftretenden Erscheinungen sind ein wenig von der angewandten Konzentration der Halogenid-

lösung abhängig”, losten wij ca. 250 mg natriumchloride p.a. van Merck en van de U.C.B. op in (a) 45, (b) 100 en (c) 170 ml water, aldus werkend met ca. (a) 0,1, (b) 0.04 en (c) 0.025 normaal oplossingen.

	a		b		c		
	Merck	U.C.B.	Merck	U.C.B.	Merck	U.C.B.	
Afgewogen	248.6	243.7	246.3	241.7	248.9	246.0	mg NaCl.
Verbruikt	42.50	41.70	42.11	41.31	42.47	42.05	ml zilveroplossing
Titer	0.09999	0.09990	0.09998	0.10001	0.10020	0.10000	
„ gemiddeld Merck:	0.10005 = 0.1000.						
„ „ U.C.B.	0.09997 = 0.1000.						

3. Volgens Fajans, echter nu zoals Kolthoff & Menzel op blz. 225 aangeven, nl. met toevoegen van 5 ml 2 %-ige dextrine-oplossing.

	a		b		c		
	Merck	U.C.B.	Merck	U.C.B.	Merck	U.C.B.	
Afgewogen	250.7	244.9	250.7	246.9	248.3	247.2	mg NaCl.
Verbruikt	42.80	41.87	42.86	42.19	42.46	42.32	ml zilveroplossing
Titer	0.10013	0.09998	0.09999	0.10004	0.09996	0.09985	
„ gemiddeld Merck:	0.10003 = 0.1000.						
„ „ U.C.B.:	0.09996 = 0.1000.						

4. Gravimetrisch, uitgaande van 10 ml oplossing (geijkte pipet).

Porseleinen filterkroes	A ₁ : 18.3920	— 16.3129 — 15.8272 gram.
Kroes + AgCl	: 18.5359	— 16.4568 — 15.9711 „
AgCl	: 0.1439	— 0.1439 — 0.1439 „
Titer	:	0.10035 = 1.004.

Uit dit onderzoek bleek o.i. dat:

1. de beide uitvoeringen volgens Fajans geen verschil in titer opleveren.
2. de verdunning tussen 0.1 en 0.025 N geen rol van betekenis speelt.
3. de Fajans-titer lager is dan de titer volgens Volhard, waardoor de lagere cyanide-gehalten van het controle-laboratorium verklaard worden.
4. de Volhard-titer en de via AgCl bepaalde normaliteit zeer goed met elkaar overeenstemmen.

Wij meenden dan ook te mogen concluderen dat:

1. de methode Fajans inferieur is aan de Volhard-titratie.
2. het stellen van zilvernitraatoplossing het best geschieden kan volgens Volhard, wanneer de oplossing gebezigd wordt voor het bepalen van cyanide in natrium- en kaliumcyanide.

Het is jammer genoeg onmogelijk om op zuiver cyanide te stellen, hetgeen de enige weg zou zijn waarbij de moeilijkheden verbonden aan het bepalen van de eindpunten der titraties ontlopen zouden kunnen worden, daar het nu eenmaal niet doenlijk is NaCN of KCN p.a. te bereiden. Waar de Volhard-titer, bepaald op de door van Nieuwenburg⁴⁾ aangegeven wijze, zo goed overeenkomt met de langs gravimetrische weg gevonden normaliteit, zijn wij de mening toegedaan, dat de snellere en even nauwkeurige Volhard-methode alleszins de voorkeur verdient, te meer waar wij van oordeel zijn dat het bepalen van zilver als AgCl wel eenvoudig in theorie, maar zeer lastig in de practijk uit te voeren is (zie bijv. Kolthoff & Sandell, Textbook of quantitative inorganic analysis”).

Om een en ander nog eens duidelijk aan te tonen werden de volgende proeven verricht, ten einde de titer van een ca. 0.1 N zilvernitraatoplossing vast te stellen.

1. *Volgens Volhard.*

a. Afgewogen:	414.7	—	465.4	—	432.8	mg Staszilver (99.99 %-ig).
Verbruikt :	38.43	—	43.13	—	40.10	ml thiocynaato-pl.
Titer :	0.10000	—	0.10000	—	0.10002	— gemiddeld 0.10001 = 0.1000.
b. Voorgelegd:	15.00 (0—15)	—	30.00 (15—45)	—	45.00 (0—45)	ml zilvernitraatopl.
Verbruikt :	15.10	—	30.22	—	45.31	„ NH ₄ CNS-opl.
						(blanco 0.00).
Titer :	0.10067	—	0.10073	—	0.10069	— gemiddeld 0.1007.

2. *Volgens Fajans*; indicator natriumfluoresceïne. Op dezelfde wijze als eerder vermeld.

	a		b		c		
	Merck	U.C.B.	Merck	U.C.B.	Merck	U.C.B.	
Afgewogen	228.1	229.9	230.6	225.8	228.9	227.7	mg NaCl.
Verbruikt	38.90	39.17	39.33	38.45	39.05	38.79	ml zilveroplossing
Titer	0.10023	0.10033	0.10023	0.10038	0.10020	0.10034	
„ gemiddeld Merck	0.10022 = 0.1002.						
„ „ U.C.B.:	0.10035 = 0.1003.						

3. *Volgens Fajans* met toevoegen van dextrine.

	a		b		c		
	Merck	U.C.B.	Merck	U.C.B.	Merck	U.C.B.	
Afgewogen	227.0	227.1	228.5	230.3	227.9	227.3	mg NaCl.
Verbruikt	38.71	38.70	38.97	39.23	38.87	38.74	ml zilveroplossing
Titer	0.10024	0.10031	0.10023	0.10035	0.10022	0.10030	
„ gemiddeld Merck:	0.10023 = 0.1002.						
„ „ U.C.B.:	0.10032 = 0.1003.						

4. *Volgens Mohr* ⁴⁾.

	Merck		U.C.B.				
Afgewogen	223.9	226.9	227.5	224.4	224.4	230.3	mg NaCl.
Verbruikt	38.20	38.70	38.85	38.25	38.27	39.24	ml zilveroplossing (blanco 0.00).
Titer	0.10019	0.10022	0.10010	0.10028	0.10023	0.10032	
„ gemiddeld Merck:	0.10017 = 0.1002.						
„ „ U.C.B.:	0.10028 = 0.1003.						

5. *Volgens Swift-Arcand-Lutwack-Meier* ⁵⁾ (methode A).

	Merck		U.C.B.				
Afgewogen	229.7	224.8	226.8	229.4	226.9	227.5	mg NaCl.
Toegevoegd	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	ml NH ₄ CNS-opl. 0.01N.
Verbruikt	39.20	38.40	38.70	39.15	38.70	38.85	ml zilveroplossing (blanco 0.00)
Titer	0.10042	0.10033	0.10044	0.10042	0.10050	0.10036	
„ gemiddeld Merck:	0.10040 = 0.1004.						
„ „ U.C.B.:	0.10043 = 0.1004.						

6. *Volgens Volhard.* Nu werd echter uitgegaan van een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid zuiver natriumchloride, waaraan een overmaat te stellen zilvernitraatoplossing werd toegevoegd, welke overmaat werd teruggetitreerd met thiocynaat oplossing.
Toegevoegd nitrobenzeen ⁶⁾.

	Merck			U.C.B.			
Afgewogen	230.5	227.2	226.3	227.7	230.5	231.6	mg NaCl.
Toegevoegd	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00	ml zilveroplossing
Verbruikt	5.90	6.45	6.56	6.36	5.90	5.70	„ NH ₄ CNS—opl. 0 1000 N. (blanco 0.00)
Titer	0.10067	0.10064	0.10054	0.10063	0.10067	0.10064	

„ gemiddeld Merck: 0.10062 = 0.1006.

„ „ U.C.B.: 0.10065 = 0.1006.

7. *Gravimetrisch*, uitgaande van 15.00 ml oplossing, nl. 0—15, 15—30 en 30—45 ml.

Porseleinen filterkroes (A 1): 18.3899 — 16.2907 — 15.8051 gram.

Kroes + AgCl : 18.6065 — 16.5072 — 16.0217 „

AgCl : 0.2166 — 0.2165 — 0.2166 „

Titer : 0.10070 — 0.10065 — 0.10070 — gemiddeld 0.10068 = 0.1007.

Beschouwing en conclusies.

Wij zien uit de resultaten van de tweede serie proeven, dat weer alleen de oorspronkelijke Volhard-titratie en de gravimetrische bepaling met elkaar overeenstemmen, terwijl de gemodificeerde Volhard-titratie daar zeer dicht toe nadert. Alle andere methodes geven uitkomsten die lager uitvallen, bijv. Fajans 5 en 4 eenheden in de 4de decimaal, hetgeen betekent dat door ons op bijv. 96.0 % geanalyseerd natriumcyanide door het contrôle-lab. op 95.5 resp. 95.6 % zou gewaardeerd worden (zie aanleiding tot het onderzoek).

Uit een en ander menen wij de volgende conclusies te mogen trekken.

1. Het blijkt dat alle methodes van stellen, waarbij van NaCl uitgegaan wordt, lagere waarden geven

dan de *Volhard*- en de gravimetrische werkwijze. Chloride heeft bij de NaCN-bepaling volgens *Liebig-Dénigès* geen invloed; wij zijn daarom van oordeel, dat het gebruik van Na-chloride bij het stellen van voor de cyanide bepaling te gebruiken AgNO₃ onjuist is en de genoemde methodes te verwerpen zijn.

2. Het stellen van zilvernitraatoplossing, welke bezigd wordt bij de argentometrische bepaling van het gehalte van Na- en K-cyanide, dient te gebeuren volgens *Volhard* of langs gewichtsanalytische weg, waarbij de *Volhard*-werkwijze *gemakkelijker* en *sneller in uitvoering* en *even nauwkeurig* is en derhalve de voorkeur verdient.

Stikstofbindingsindustrie „Nederland” N.V. te Dordrecht, April 1950.

¹⁾ *Liebig, J. von*, Ann. 77, 102 (1851).

²⁾ *Dénigès, G.*, Compt. rend. 117, 1078 (1893).

³⁾ Zie o.a. *Kolthoff, I. M.*, Chem. Rev. 16, 87 (1935).

⁴⁾ Zie o.a. *Nieuwenburg, C. J. van*, Handleiding B, 1938, T.H., Delft.

⁵⁾ *Swift, E. H.*, *Mycon Arcand, G.*, *Lutwack, R.* and *Meier, D. J.*, Anal. Chem. 22, 306 (1950).

⁶⁾ *Caldwell and Moyer*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 38 (1935).

⁷⁾ Voor berekeningen werd gebruik gemaakt van de rationele atoomgewichten (1941) en van de logarithmentafels van *P. Wijdenes* en *P. G. van de Vliet* (1947); verder werd steeds dezelfde geijkte buret gebruikt.

Octrooien

608.3(492)

Openbaar gemaakte octrooiaanvragen op 15 Mei 1950

De eerste datum is de indieningsdatum, de voorrangsdatum is tussen haakjes geplaatst.

Klasse 1c 1, O.A. 139.574 — 23-3-'48.

N.V. Maatschappij voor Kolenbewerking „Stamcarbon”. Werkwijze voor het scheiden van mengsels in een cycloon, waarbij aan het mengsel een fijn verdeeld materiaal wordt toegevoerd, dat samengesteld is uit twee fracties, nl. een zeer fijne, die niet in de cycloon wordt opgevangen en één uit delen, die ten minste 1½ maal zo groot zijn als de grofste delen van de fijne fractie.

Klasse 8pd 2b, O.A. 120.980 — 4-9-'45 (v. 5-6-'44).

Comptoir des Textiles Artificiels S. à R.L. Vervaardiging van cellulosederivaten volgens de O.A. 117.674 en 117.676, resp. 117.675 door een verharding van de tri(hydroxymethyl)-phenolen uit te voeren met behulp van droge verzadigde stoom onder druk en onder buitensluiten van zuurstof.

Klasse 10a 11, O.A. 86.894 — 15-3-'38.

British Smokeless & Oil Fuels Ltd. Inrichting voor het continu destilleren van vaste koolstofhoudende materialen.

Klasse 12o 22b, O.A. 134.274 — 20-8-'47 (v. 6-6-'42).

American Cyanamid Company. Aethyleencyaanhydrien wordt

bij aanwezigheid van een voldoende hoeveelheid van een residu, verkregen bij de warmtebehandeling van aethyleencyaanhydrien, verhit tussen 140 en 240° C, ten einde dehydratering van het aethyleencyaanhydrine te veroorzaken en acrylnitril te vormen.

Klasse 12q 31, O.A. 144.672 — 2-2-'49.

Nederl. Centrale Org. voor toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek en N.V. Chemische Fabriek Naarden. Bereiding van galluszure esters door katalytische verestering van galluszuur met een alifatische alcohol met tenminste 7 C-atomen, waarbij de verestering plaats heeft in tegenwoordigheid van een met water azeotroop destillerend, niet polair, inert oplosmiddel.

Klasse 16a 1, O.A. 135.834 — 5-11-'47 (v. 19-11-'46 en 24-6-'47).

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.G. Bereiding van waterarme nitrofosfaten door ontsluiting van ruwe fosfaten met verdund 50—60-procents salpeterzuur, waarbij de schuimachtige reactiemassa in samenhangende toestand bij 40—60° C wordt gedroogd door er een warme luchtstroom door te blazen, waarna de massa ontlucht wordt en op de bekende wijze in korrelvorm wordt gebracht.

Klasse 22h 3b, O.A. 134.673 — 9-9-'47 (v. 28-4-'44).

Universal Oil Products Company. Bereiding van drogende olie door olefinen te laten reageren met een polymerisatiekatalysator (AlCl₃, HF), en het ruwe complex vóór zijn

hydrolytische ontleding te extraheren met een oplosmiddel, dat niet mengbaar is met het complex.

Klasse 22h 9b, O.A. 132.598 — 4-6-'47 (v. 25-9-'39).

Heresite & Chemical Company. Bereiding van een bekledings-massa, waarbij in een olievrije oplossing van een reactief phenol-aldehydehars, gedurende ten minste 98 uren, 10—45 % van een anorganisch pigment wordt gemalen.

Klasse 23a 3e, O.A. 137.287 — 22-12-'47.

Nederl. Org. voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten behoeve van de voeding. Voorkoming van auto-oxydatie van eetbare vetten en oliën door toevoeging van tetra-alkylthiuramdisulfide.

Klasse 23b 4g 3, O.A. 130.705 — 4-3-'47 (v. 7-3-'46).

Texaco Development Corporation. Katalytische reacties van gassen in tegenwoordigheid van een zwevende, fijn verdeelde vaste katalysator, waardoor heen de gassen omhoog stijgen, waarbij zich in de massa stroomverdelende deeltjes bevinden met een diameter tussen 0.2 en 1.4 maal de hydraulische straal van de reactiezône.

Klasse 23e 2, O.A. 129.869 — 20-1-'47.

Dobbelman N.V. Werkwijze voor het wassen met zeep in hard water of zeewater, waarbij men in het water resp. aan de zeep één of meer oplosbare fluoriden toevoegt.

Klasse 29d 3, O.A. 146.760 — 1-6-'49 (afsplitsing van O.A. 140.329, kl. 29d 3).

N.V. Onderzoekingsinstituut Research. Vervaardiging van draden, films en dergelijke producten uit viscose, waarbij de gewenste ontledingsgraad van het cellulosexanthogenaat wordt bereikt door de producten eerst met zure zouthoudende oplossingen te behandelen, waarin de moleculaire verhouding van zuur tot neutraal zout kleiner is dan 1, waarna een behandeling met oxydatie-middelen plaats heeft, als de producten uitgewassen zijn.

Klasse 29f O.A. 104.787 — 17-2-'42 (v. 6-3-'41).

Antonio Ferretti (rechten overgegaan op de Staat der Nederlanden). Vervaardiging van kunstmatige draden of vezels door verspinnen van een caseïne-oplossing in een coagulatiebad, dat vrij is van formaldehyd, waarna de draden behandeld worden met baden, die naast ureum grote hoeveelheden zouten bevatten, en vervolgens gebracht worden in ureumvrije zout-baden, die formaldehyd bevatten.

Klasse 30h 4a, O.A. 127.409 — 4-9-'46 (v. 4-9-'45 en 3-8-'46).

Commercial Solvents Corporation. Werkwijze ter bereiding van zuivere kristallijne zouten van penicilline, door aan een penicilline-oplossing zoveel zout toe te voegen, dat de penicilline-zouten met behulp van een alcohol, die tenminste 3 % water kan opnemen, kunnen worden geëxtraheerd, waarbij de alcohol niet mengt met de zoutoplossing.

Uit de alcoholische oplossing wordt het penicilline-zout afgescheiden.

Klasse 30h 4a, O.A. 130.709 — 5-3-'47 (v. 8-3-'46).

Eli Lilly and Company. Werkwijze ter bereiding van schimmels van nieuwe penicillines, die in hoofdzaak bestaan uit een product met de formule: $R-C_{10}H_{13}N_2O_5S$, waarbij deze formule een structuur aangeeft, die bij behandeling met een zuur gemakkelijk een door R gesubstitueerd penilzuur en bij behandeling met alkali gemakkelijk een door R gesubstitueerd penicillioïne-zuur resp. penilloïnezuur vormt en waarin R een alifatische groep, een carbocyclische groep of een heterocyclische groep voorstelt, waarbij de schimmel gekweekt wordt in een cultuur-medium, dat een monogesubstitueerd azijnzuur met de formule $R-CH_2COOH$ bevat, waarin R bovengenoemde betekenis heeft.

Klasse 30i 2, O.A. 140.681 — 28-5-'48.

Hendrik Sampimon. Inrichting, waarbij men eerst wordt gedwongen de handen te desinfecteren, voordat men het vertrek, waarin men zich bevindt, kan verlaten, doordat de ontsluitings-inrichting van de deur, waardoor men het vertrek kan verlaten, zich bevindt in een desinfecterende vloeistof.

Klasse 30i 8a, O.A. 136.183 — 20-11-'47 (v. 20-3-'44).

American Cyanamid Company. Vervaardiging van catgut uit collageen, door collageenhoudend materiaal in een organisch zuur op te lossen en de heldere oplossing uit te spuiten in een spinbad.

Klasse 39b 22d, O.A. 137.536 — 24-12-'47 (v. 19-7-'46).

American Cyanamid. Werkwijze ter bereiding van een thermo-hardende massa, waarbij een smeltbaar amino-aldehydehars geplastificeerd wordt met een polyamide met een verwekingspunt beneden 155° C en een intrinsieke viscositeit tussen 0.25 en 1.31 en het polyamide 5—35 gew. % van de massa uitmaakt.

Klasse 39b 22k 1a 4, O.A. 134.449 — 27-8-'47 (v. 1-10-'46).
Société Rhodiaceta. Bereiding van oplossingen van copolymeren van vinylideenchloride, waarbij men tenminste twee oplosmiddelen gebruikt, waarvan er één zwavelkoolstof is.

Klasse 39b 22k 14, O.A. 135.519 — 20-10-'47.

N.V. Chemische Industrie „Magenta”. Bereiding van copolymeren van 80—60 gew.delen monomere cyclohexylester van methacrylzuur en 20—40 gew.delen monomere methylester van dat zuur.

Klasse 39b 22s, O.A. 134.382 — 25-8-'47 (v. 27-8-'46).

International General Electric Company, Incorp. Werkwijze voor het stabiliseren van vloeibare, niet-harsachtige organopolysiloxanen, waarbij men als stabilisatiemiddel een ijzer-, cobalt-, nikkel-, of koperzout van een organisch zuur gebruikt.

Klasse 40b 2, O.A. 133.505 — 17-7-'47 (v. 17-7-'46).

Aluminium-Industrie A.G. Vervaardiging van licht-metalen voorwerpen, door een vetvrij aluminiumpoeder dat voor minstens 50 % deeltjes, kleiner dan 2 μ bevat, samen te persen en te sinteren.

Klasse 45l 3a 1, O.A. 122.582 — 20-12-'45.

N.V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij. Bereiding van een wintersproeimiddel voor de bestrijding van schadelijke insecten, door een minerale olie, een nitro-phenol en/of een nitro-kresol en/of een homoloog van deze nitro-verbindingen met di(chloor-4' phenyl)-1,1 trichloor-2,2,2 aethaan in water te emulgeren.

Klasse 45l 3a 6, O.A. 134.126 — 14-8-'47 (v. 13-1-'42).

United States Rubber Company. Beschermen van zaad tegen schadelijke organismen door behandelen met een preparaat, dat als werkzaam bestanddeel met 2,3-dichloor-naphthochinon-1,4 bevat.

Klasse 45l 3a 9, O.A. 137.826 — 30-12-'47 (v. 16-5-'42).

Frank Joseph Sowa. Appreteren en bacteriostatisch of fungistatisch maken van textiel, door textiel te behandelen met een vloeistof, die behalve een appreteermateriaal, bevat een reactie-product van een verbinding van de formule $R-Hg-X$; waarin R is een aromatische groep en X is een anion; met een hydroxylamine.

Klasse 48d 8a, O.A. 127.113 — 16-8-'46.

The Walterisation Company Ltd. Metaaloppervlakken tegen corrosie behandelen met bekende phosphateringsbaden, waaraan één of meer complexe gehydrateerde ammoniumphosphaten van koper, nikkel, en/of cobalt zijn toegevoegd, waarbij zich ten minste 50 % van het metaal in het anion bevindt. De complexe verbindingen zijn bereid uit oplossingen van zouten van die metalen en ammoniumphosphaat, of door middel van soortgelijke bereidingswijzen.

Klasse 53c 1, O.A. 142.762 — 12-10-'48 (v. 25-2-'48 en 7-9-'48).

Franz Hochtetz (rechten overgegaan op de Staat der Nederlanden). Koken resp. roken van worsten, kaas e.d. door het te behandelen materiaal te brengen in geperforeerde vormen, die van binnen bekleed zijn met rook, resp. stoomdoorlatend papier of een dergelijk materiaal.

Klasse 53e 4a, O.A. 145.415 — 16-3-'49.

N.V. Lijempf. Bereiding van gesuikerde, gecondenseerde melk, waarbij de oververzadigde melksuikeroplossing wordt geënt met een preparaat, dat hetzelfde aantal zeer kleine melksuiker-kristallen bevat als het aantal melksuiker-kristallen, dat in het eindproduct wordt gewenst.

Klasse 53k 1d, O.A. 139.402 — 16-3-'48 (v. 17-3-'47).

Aktieselskabet de Danske Sukkerfabrikker. Bereiding van pectinen uit suikerbietensnijsdels e.d. door het pectine-houdende materiaal te extraheren met een verdund mineraal zuur, waarna het onopgeloste materiaal wordt afgescheiden en het extract wordt gehydrolyseerd met een sterkere oplossing van een mineraal zuur, waarna het pectine-extract verder op bekende wijze wordt verwerkt.

Klasse 80bf 3f, O.A. 134.980 — 23-9-'47 (v. 16-5-'46).

National Lead Company. Vervaardiging van een keramisch dielectricum, waarbij 5—95 gew. % magnesium- en 95—5 gew. % zinktitanaat samen gesinterd worden.

Klasse 89i 1, O.A. 129.447 — 20-12-'46 (v. 24-3-'41).

Corn Products Refining Company. Zuivering van glucose-houdende vloeistoffen, die bereid zijn door zure hydrolyse van glucose-polymeren, door de vloeistof eerst met bentoniet en vervolgens met een amine in aanraking te brengen, welk amine niet in de glucose-oplossing oplost en met het voor de hydrolyse gebezigde zuur en alle amino-zuren in de oplossing, onoplosbare additie-verbindingen vormt, die uit de oplossing worden verwijderd.

ondersteld wordt de grondbeginselen der thermodynamica en der hogere wiskunde te beheersen, enigszins op te frissen.

Het eerste doel van het boekje is het afleiden van de vrije vormingsenthalpieën der belangrijkste metaaloxiden als functies van de temperatuur, uit de in de literatuur beschikbare experimentele gegevens. Dit geschiedt op critische wijze in hoofdstuk IV en herinnert in vele opzichten aan soortgelijk werk van het „Bureau of Mines” (speciaal van K. K. Kelley) in Amerika. Het tweede doel is om aan de hand van voorbeelden te demonstrenen welk praktisch nut de metallurgen van deze thermodynamische gegevens kunnen hebben. Deze voorbeelden (hoofdstuk V) hebben betrekking op de oplosbaarheid van zuurstof in gesmolten zilver, op de metaal-slak-evenwichten in de systemen Fe-Mn-O en Fe-Si-O en op de bereiding van zuiver aluminium door reductie van Al_2O_3 met C.

In de wijze van berekening sluit Lange zich geheel aan bij de Amerikaanse school (Lewis & Randall, Kelley enz.). Deze methode heeft voor een leerboek het grote nadeel, dat het rekenen min of meer mechanisch wordt uitgevoerd zonder dat de rekenaar precies doorziet wat hij doet. Dit komt voornamelijk door het optreden van twee integratieconstanten, waarvan de eerste (ΔH_0 in Amerika, ΔI_0 bij Lange) schijnbaar de reactie-enthalpie bij 0° K geeft, maar in werkelijkheid daaraan niet gelijk mag worden gesteld, omdat de onder het integraalteken optredende formules voor de soortelijke warmten, bij lage temperaturen hun geldigheid verliezen. De tweede integratieconstante (I in Amerika, Z bij Lange) is nog ondoorzichtiger. De recensent is van oordeel, dat het voor een leerboek of een boek als het onderhavige, dat het gebruik van de thermodynamica wil propageren, de voorkeur verdient om steeds (zonder duistere extrapolaties naar het absolute nulpunt) de reactie-enthalpie en de reactie-entropie elk afzonderlijk te berekenen en achteraf uit deze grootheden de vrije reactie-enthalpie (de verandering van de thermodynamische potentiaal bij het verlopen van de reactie) af te leiden. Men doorziet dan voortdurend wat men doet en loopt minder gevaar fouten te maken.

De schrijver is gelukkig niet overgegaan tot het in Duitsland door Schottky, Ulich en Wagner gepropageerde gebruik van Gotische letters („Frakturbuchstaben”) voor reactie-grootheden. Evenals de Amerikanen geeft hij met het teken Δ aan, dat men met een reactie-grootheid te maken heeft. Jammer is echter dat voor de enthalpie, in overeenstemming met DIN 1345, het symbool I en niet het internationaal aanvaarde symbool H wordt gebruikt.

De bestudering van het boekje kan waarschijnlijk voor vele metallurgen nut afwerpen. Voor wie de Duitse en Amerikaanse literatuur op dit gebied geregeld heeft gevolgd, zal het echter slechts weinig nieuws brengen.

J. D. Fast.

* * *

5(042)

Natuurkundige Voordrachten.
Nieuwe reeks no. 27. N.V. Uitgeverij W. P. van Stockum & Zoon, 's-Gravenhage 1949, 136 pag., 24 x 16 cm, geen prijs.

Deze 27ste band van de Natuurkundige Voordrachten, gehouden in de Maatschappij Diligentia te 's-Gravenhage, bevat de tekst of de samenvatting van 12 voordrachten. Evenals in de vroegere deeltjes is ook hier de inhoud gekenmerkt door een grote verscheidenheid van onderwerpen. Het ware beter te spreken van Natuurwetenschappelijke Voordrachten, dan van Natuurkundige, omdat het adjectief natuurkundig in ons spraakgebruik uitsluitend correleert met het terrein der physica. Echter komen in deze voordrachten ook de chemie, biologie en geologie aan het woord. De behandelde onderwerpen zijn nl. de volgende: 1. Omzettingen van materie en ener-

gie in de levende cel, door Prof. Dr. E. Havinga; 2. Massa-spectrometer en zijn toepassingen in chemie en biologie, door J. Kistemaker; 3. Schimmels, die aaltjes vangen, door Dr. A. J. P. Oort; 4. De betekenis van de studie der paarvorming bij vissen voor onze kennis van het dierlijk gedrag, door Prof. Dr. G. P. Baerends; 5. Voortplanting van ultra-kortegolven door de atmosfeer en door geleiders, door Prof. Ir. Jhr. J. L. W. C. von Weiler; 6. Bodemkartering, in het bijzonder in het Westland, door Prof. Dr. C. H. Edelman; 7. Oorzaken en bestrijding van voedselbederf, door Prof. Dr. D. H. Wester; 8. Natuurkunde der kometen, door Prof. Dr. M. Minnaert; 9. Mesonen in de kosmische straling, door Prof. Dr. J. Clay; 10. Erfelijkheid en chemie, door Prof. Dr. R. Brinkman; 11. De geschiedenis van de groei der opvattingen over het atoom, door Dr. W. P. J. Lignac; 12. Moderne inzichten in de beeldvorming door een microscop, door Prof. Dr. F. Zernike.

De druk is uitgevoerd in foto-offset.

A. E. Schouten.

* * *

54(075)

L. E. Young and C. W. Porter, General chemistry. A first course, revised edition, thirteenth printing. New York, Prentice-Hall, Inc., 1947, 16 x 23 cm, XI + 527 pp., 176 fig., geb. \$ 5.35.

Dit boek bevat 22 hoofdstukken, waarvan er twintig algemene, anorganische en fysische chemie behandelen en twee — zeer beknopt — de organische. In een appendix vindt men verschillende tabellen.

De stof is op de gebruikelijke wijze besproken, waarbij ook met nieuwe inzichten rekening is gehouden (echter: massawerkingswet en oplosbaarheidsproduct ontbreken; geen moderne opvatting van zuren en basen). Het is een goed, eenvoudig leerboek; de tekst is duidelijk en nauwkeurig geschreven. Aan het eind van elk hoofdstuk vindt men een reeks geschikte vragen. Op enkele kleinigheden moge de ref. nog even de aandacht vestigen, o.a. p. 152: de genoemde waarde van het getal van Avogadro is niet in overeenstemming met recente bepaling; p. 188: fluorium geeft met water niet quantitatief OF_3 ; p. 220: bij het ionenproduct van water is de temperatuur niet vermeld; p. 313: formules van „kieselzuren”; p. 351: reactie van bleekpoeder met water is niet juist; p. 422: het „schreeuwen” van tin is het gevolg van tweelingvorming; het overgangspunt regulair $\rightleftharpoons$ tetragonaal tin is niet 18° , doch 13.2° C.

Afgezien hiervan kan het boek worden aanbevolen aan ieder, die een eenvoudige, beknopte inleiding wenst.

Druk en uitvoering zijn zeer goed.

* * *

D. van der Veen.

615-015.2

C. G. van Arkel, Onverenigbaarheid van geneesmiddelen, derde druk. Amsterdam, D. B. Centen's Uitgevers Mij. N.V., 1950, 15 x 22 cm, 151 pp., geb. f 4.90.

Dit voor farmaceuten in de practijk onmisbare boekje behandelt de fysische en chemische inwerkingen op elkaar, van geneesmiddelen, die in een recept kunnen worden gecombineerd, benevens veelal de hierop volgende conclusie voor de receptarius, wat hij in voorkomende gevallen moet doen. Jammer genoeg is slechts weinig rekening gehouden met fysiologische of farmacologische onverenigbaarheden, daar dit een bredere opzet zou vereisen. De oorspronkelijke opzet bleef in de 3e druk gehandhaafd, doch het boekje is meer op de hoogte van de tijd gekomen, terwijl enkele tekortkomingen uit de 2e druk zijn verdwenen. Het geheel is overzichtelijker geworden. Papier en druk zijn verbeterd.

W. F. Woutman.

Personalia

Bezoek van Dr. Irving Hartmann aan Nederland.

De eerste week van Augustus vertoefde hier te lande de heer *Irving Hartmann*, M.A., M.E., Ph.D., supervising physicist bij de „experimental coal mine and dust explosions research sections, explosives branch”, Central Experiment Station, U.S. Bureau of Mines Pittsburgh, Pa., na een congres te Verneuil (Oise)* te hebben bijgewoond. Doel van zijn bezoek was, kennis te maken of te vernieuwen met alle Nederlanders, die werkzaam zijn op gebieden van onderzoek, waarvoor hij en het Bureau of Mines belangstelling hebben, in het bijzonder stofexplosies. Zo had hij een langdurig onderhoud met de heer *D. J. W. Kreulen*, F. Inst. Petr. te Rotterdam en met *Ir. F. Groeneveld*, scheikundig adviseur bij de Arbeidsinspectie te 's-Gravenhage. Laatstgenoemde demonstreerde een toestel voor de bestudering van de broei van dextrine. (Deze demonstratie was een succes, daar een hoeveelheid dextrine, na verhitting in een afgesloten ruimte, op de vooraf vastgestelde tijd spontaan in de lucht ontvlamde). Met *Ir. Groeneveld* bezocht hij *Dr. W. P. Jorissen* te Leiden, met wie hij vooraf over zijn bezoek aan Nederland had gecorrespondeerd.

Bij het nu volgende bezoek aan Limburg wachtte hem te Heerlen op *Dr. W. P. M. Matla* (te Leiden gepromoveerd op een dissertatie over explosieve stofwolken), die hem bij zijn verschillende bezoeken vergezelde. Er was ruimschoots gelegenheid informatie over wederzijdse connecties uit te wisselen en talrijke problemen te bespreken. Het bezoek te Heerlen en Geleen was gevuld met bezichtiging van verscheidene afdelingen van het Centraal Proefstation en het Centraal Laboratorium der Staatsmijnen; ook bezocht *Dr. Hartmann* de ondergrondse werken van Staatsmijn Hendrik.

Dr. G. Berkhoff, die met *Dr. Hartmann* reeds in de Verenigde Staten had kennisgemaakt, kon zich voor een langdurige bespreking vrijmaken. De heer *Hartmann* bleek zeer onder de indruk te zijn van hetgeen hem getoond en medegedeeld werd. Hij merkte o.a. op, dat men in de U.S.A. te weinig bekend is met hetgeen hier te lande door de Staatsmijnen tot stand is gebracht. Dit moet daaraan worden toegeschreven, dat het de meeste onderzoekers veelal aan tijd ontbreekt, om de door hen uitgebrachte belangrijke rapporten te bewerken tot in het buitenland leesbare publicaties.

Uitvoerig werd van gedachten gewisseld over explosies, in het bijzonder (steenkool-)stofexplosies. Een punt van langdurige bespreking waren de eisen, die moeten worden gesteld aan de verstufbaarheid van dovende stoffen, waarvoor nog geen goed gedefinieerde normen bestaan. Kortom, het was voor beide partijen een interessant en nuttig bezoek, dat het contact tussen het U.S. Bureau of Mines en ons land stellig heeft verstevigd.

Op 9 Augustus werd *Dr. Hartmann* door *Dr. Matla* uitgeleide gedaan bij zijn vertrek naar de Berggewerkschaftliche Versuchsstrecke te Dortmund-Derne.

* Over dit internationaal congres van directeurs van proefstations voor de veiligheid in steenkoolmijnen volgt binnenkort nog een mededeling.

* * *

Dr. P. J. H. van Ginneken te Bergen op Zoom, gedelegeerde van het bestuur van de vakgroep Suikerindustrie, is benoemd tot Officier der Kroonorde van België, zulks als erkenning zijner verdiensten voor de suikerindustrie en de suikerbietenbouw op internationaal gebied.

* * *

Dr. M. van Driel te Amsterdam is sinds 1 September j.l. in dienst van de N.V. Polynorm te Bunschoten.

* * *

Ir. B. Pennekamp is met ingang van 1 September 1950 benoemd tot leraar in de scheikunde aan de Gemeentelijke H.B.S. en het gymnasium aldaar.

* * *

Dr. A. J. Ultée te 's-Gravenhage, is met ingang van 15 Juli j.l. benoemd tot wetenschappelijk hoofdamtenaar bij de T.H. te Delft.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Op 29 Augustus j.l. overleed te Wassenaar in de ouderdom van 80 jaar, *Ir. Fr. H. Eijdmann*, lid der Nederlandse Chemische Vereniging.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 8 Juli 1950 onder 155 en 156 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewoon, resp. gewoon lid van de Nederlandse Chemische Vereniging.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1950.

- Blz. 35: Bolt (*Ir. G. H.*), Ithaca, N.Y., U.S.A., Cornell University, Dept. of Agriculture.
 „ 39: Buizer (*Drs. F. G.*), Arnhem, Prümelaan 2 a.
 „ 43: Dam (*Drs. M. J. D. van*), Utrecht, Petristraat 11.
 „ 46: Douw (*Mej. Ir. A. M.*), Hoogezand, Meint Veningastraat 9.
 „ 50: Eijk (*Mej. A. van der*), Delft, Hendrik Casimirstraat 22.
 „ 54: Grient (*Dr. J. H. van der*), 's-Gravenhage, van Beverningkstraat 143.
 „ 66: Janssen (*Ir. H. J. J.*), Rotterdam, Statensingel 99 c.
 „ 72: Koningsberger (*V. V.*), chem. cand., Utrecht, Nieuwe Gracht 187.
 „ 83: Mendel (*Drs. H.*), Oxford, England University Museum, Crystallography Dept.
 „ 89: Ong Tian Lie, tech. stud., Delft, G. v. Oostenstraat 14.
 „ „: toevoegen
 „ Oortmerssen (*Ir. A. M. van*), Hilversum, Beyerincklaan 13.
 „ 94: Raadsveld (*Dr. C. W.*), Hoorn, Koepoortsweg 82.
 „ 99: Samwel (*Dr. P. J. P.*), Hilversum, Joh. Gerardsweg 199.
 „ 110: Tjioek Tiauw Kien, chem. stud., Bandoeng, Java, Djalan Diponegoro 27.
 „ 114: Verlinden (*Dr. J. A. A.*), 's-Gravenhage, Paul Gabriëlstraat 44.
 „ 124: Zee (*F. van*), tech. stud., Delfgauw, post Delft, Delftsestraatweg 218.
 „ 125: Zeehuisen (*Dipl. ing. J. J.*), Bussum, Korverlaan 7.

Examens voor Analyst

Examen naar de algemene ontwikkeling.

De Centrale Commissie voor het Analystexamen vestigt er de aandacht op, dat het examen naar de algemene ontwikkeling evenals de vorige maal geruime tijd voor de datum van het schriftelijke gedeelte van het Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte, zal worden gehouden.

Zij, die aan het eerstvolgende examen deel willen nemen, zowel degenen, die in Februari 1951 het schriftelijke gedeelte van het Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte, willen afleggen en aan wie geen volledige vrijstelling van het examen algemene ontwikkeling is verleend, als zij, die het afleggen van het Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte, een of meer jaren wensen uit te stellen, moeten er rekening mede houden, dat het eerstvolgende examen naar de algemene ontwikkeling omstreeks 23 November zal plaats vinden.

In verband hiermede wordt de aanmelding voor het Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte, en die voor het Materiaal-analystexamen, eerste gedeelte, reeds opengesteld van 1 October af, terwijl zij, die aan het examen algemene ontwikkeling moeten deelnemen, hun aanmelding uiterlijk 7 November moeten hebben ingezonden.

Candidaten, die zich na die datum aanmelden, lopen grote kans niet meer tot het examen naar de algemene ontwikkeling en dus ook niet tot het Algemeen of het vereenvoudigd Analystexamen, eerste gedeelte, in 1951 te worden toegelaten.

Toelating is met absolute zekerheid uitgesloten, indien candidaten, die niet geheel vrijgesteld zijn van het examen naar de algemene ontwikkeling, zich eerst kort voor, op of na de datum van het examen algemene ontwikkeling aanmelden.

In dit verband is het van het grootste belang, dat kandidaten, indien zij zich niet voor 7 November kunnen aanmelden, zich tijdig zeker stellen in hoeverre zij zijn vrijgesteld van het examen naar de algemene ontwikkeling en zich daartoe onder overlegging van getuigschriften of verklaringen tot het secretariaat van de Centrale Commissie voor het Analystexamen, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, wenden.

Ten behoeve van belanghebbenden moge hier nog eens herhaald worden, hetgeen over gehele of gedeeltelijke vrijstelling van het examen naar de algemene ontwikkeling op blz. 2 van het examenprogramma is vermeld.

„Geheel vrijgesteld van het examen naar de algemene ontwikkeling zijn zij, die één der volgende getuigschriften kunnen overleggen:

1. Bewijs van toelating tot de 4e klasse ener 5-jarige H.B.S., 6-jarige meisjes-H.B.S., Lyceum, Gymnasium of erkende M.M.S., dan wel het diploma ener 3-jarige H.B.S.
2. Diploma (M.)U.L.O. B of A, doch in het laatste geval met algebra en vlakke meetkunde.
3. Verklaring van het hoofd der (M.)U.L.O.-school, dat de candidaat deze school tot het einde toe en met vrucht heeft gevolgd (met algebra en vlakke meetkunde). In dit geval dient het laatste cijfer rapport mede te worden overgelegd.
4. Bewijs, dat de opleidingscursus van de School voor Suikerindustrie te Amsterdam met vrucht is gevolgd.
5. De acte L.O.

Gedeeltelijk vrijgesteld zijn o.a. bezitters van het einddiploma der school van het genootschap „Mathesis scientiarum genetrix” te Leiden (niet voor een vreemde taal), of van een bewijs, dat de candidaat de voorbereidende cursus, verbonden aan een middelbare technische school met vrucht heeft gevolgd (niet voor een vreemde taal), bezitters van het diploma apothekers-assistent (niet voor algebra en vlakke meetkunde) en kandidaten, die de leeftijd van 30 jaar bereikt hebben (niet voor algebra, vlakke meetkunde en een vreemde taal).

Bezitters van andere getuigschriften kunnen geheel of gedeeltelijk van het examen naar de algemene ontwikkeling worden vrijgesteld, elk geval ter beoordeling van de Centrale Commissie.

Voor al degenen, die onder de laatstgenoemde categorie vallen, wordt dringend aangeraden zich tijdig tot de Centrale Commissie te wenden.

's-Gravenhage, September 1950. Centrale Commissie voor het Analystexamen.

Secties

Sectie voor Analytische Chemie en Microchemie. Vergadering te Utrecht op 21 October.

Het voornemen bestaat op Zaterdag 21 October 1950 een vergadering te houden te Utrecht, waar het onderwerp „Structuur en inhoud van het Analystexamen” door een viertal sprekers zal worden ingeleid.

Een uitvoeriger programma zal verschijnen in het nummer van 30 September a.s.

De Secretaris,
W. Meijer,
Prinsegracht 50 's-Gravenhage.

Mededelingen van verschillende aard

Voorbereidingen in de Verenigde Staten voor het derde wereld-petroleumcongres, dat in 1951 in Scheveningen zal worden gehouden.

In de Amerikaanse olie-industrie en in kringen die daarmee nauw in verband staan, wordt op het ogenblik een grote activiteit ontwikkeld met betrekking tot het Derde Wereld Petroleum Congres, dat volgend jaar in Scheveningen zal worden gehouden.

Uit het Amerikaanse Nationale Comité, dat thans bijna voltallig is, is een uitvoerend comité samengesteld, bestaande uit de heren Earl Bartholomew, directeur van de Ethyl Corporation Research Laboratories, Dr. K. G. Mackenzie, Vice-President van de Texaco Development Corporation en Dr. W. F. Faragher van de Houdry Process Corporation.

Als secretaris van dit uitvoerende comité en daarmee tevens van het Nationale Comité zal fungeren Dr. K. G. Mackenzie. Het uitvoerende Comité zal aan het Nationale Comité de nodige

leiding geven, de belangstelling voor het Derde Wereld Petroleum Congres in de Verenigde Staten stimuleren en in het bijzonder de coördinatie tot stand brengen inzake de Amerikaanse wetenschappelijke bijdragen.

Reeds is als eerste resultaat van deze bemoeiingen een groot aantal nieuwe toezeggingen ontvangen voor wetenschappelijke verhandelingen uit de Verenigde Staten.

Nu de belangstelling en de medewerking uit de Verenigde Staten in de toekomst op deze wijze zullen worden geleid en samengebundeld, is het gewettigd ten aanzien van de deelneming aan het Congres uit dit stamland der olie-industrie grote verwachtingen te koesteren.

Nederlands Instituut voor Efficiency.

Willem Witsenplein 6. — Tel. 776992 — 's-Gravenhage.

Het Nederlands Instituut voor Efficiency organiseert ieder jaar cursussen over moderne bedrijfsorganisatie in verschillende steden van het land.

De cursussen voor lager toezichthoudend personeel (werkmeesters en bazen) zullen in het komende seizoen onder andere worden gegeven te Almelo, Deventer, Eindhoven, Nijmegen, Rotterdam, Zaandam (aanvang in October 1950) en te Breda. Enschede, 's-Gravenhage, Maastricht, Utrecht, Veendam (aanvang Januari 1951).

Behoudens uitzonderingen worden de lessen alle in de avonden gegeven op een vaste dag in de week, gedurende 12 achtereenvolgende weken.

De volgende onderwerpen worden o.a. behandeld: arbeidsanalyse en verbetering van werkmethode, tarifiering, kostprijsberekening, werkclassificatie, de menselijke factor in het bedrijf.

De kosten voor een cursus voor lager toezichthoudend personeel bedragen f 90.— (leden van N.I.V.E. f 20.— reductie) per persoon.

Voor leiding gevend personeel worden uitgebreidere cursussen gegeven te Amsterdam, Deventer en Rotterdam (aanvang October 1950).

Deze cursussen bevatten 22 lessen, welke eveneens op een vaste avond per week gedurende 22 achtereenvolgende weken worden gegeven.

Op deze cursussen wordt onder andere behandeld: wetenschappelijke organisatie methodes, organisatie structuur, werkschema's, arbeidsanalyse, normalisatie en standaardisatie, documentatie techniek, moderne administratie, routing en lay-out, planning kostprijs-vraagstukken, budgettering, arbeidsstudies, werkclassificatie en loonsystemen en personeelsorganisatie (en de praktijk van het organiseren en reorganiseren van bedrijven).

De kosten voor een cursus voor leidinggevend personeel bedragen f 200.— per persoon (leden van N.I.V.E. f 30.— reductie).

Voor nadere inlichtingen en toezending van een uitvoerige prospectus wende men zich tot het Bureau van het Nederlands Instituut voor Efficiency, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage.

Wij ontvingen:

Jaarverslag 1949 van het Rijksbureau voor onderzoek van Handelswaren te 's-Gravenhage.

Vraag en Aanbod

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

Chem. Abstracts 40, part 2.
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, part 10.
Svedberg en Pedersen, The ultracentrifuge 1940 (Engels of Duits).
Schmidt, Chem. of amino acids and proteins 1938.
Een gewichtendoos tot 50 gram.
Chem. Abstr. No. 19 en 24 van 1943.
J. Am. Chem. Soc. no. 5 en 8 van 1944.
Merkenblad no. 6 en 8 van 1944.
Wegen no. 3/4 van 1947.

Ter overneming aangeboden:

Organic synthesis, Vol. 20 t/m27.
Kleine partij stop- en apothekersflesjes.

Old Delft, Microprojector.

Keesings Historisch Archief, van 11-6-1935 t/m eind 1950. (11-6-35 tot 30-6-37, maandafl. in originele map; 1-7-37 tot 30-6-40, kwartaal afl. in originele map; 1-7-40 tot 30-6-46, kwartaal afl. losse afl.; 1-7-46 tot 31-12-48 maandafl. in originele klemband; 1-1-1949 tot a.s. einde 1950 maandafl. los).

Met index behalve de index van 11-6-35 tot 30-6-37.

Methods of anal. o.t. Assoc. of Official Agricultural Chemists, 6de druk, 1945.

Experientia 1 (1945) t/m 5 (1949).

Annual Rev. o. Biochemistry 1 (1932) t/m 3 (1934); 5 (1935) t/m 18 (1949).

Stopflessen ruim 100 (nauw- en wijdmonds).

Stopflessen met chemicaliën.

Laboratoriumglaswerk.

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

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 35.

Bij de Keuringsdienst van Waren te Goes kan geplaatst worden een scheikundige (Scheik. Ir., Dr. of Drs. Chemie of Pharmaceut).

Polak's Frutal Works N.V. te Amersfoort zoekt voor haar wetenschappelijk laboratorium een organisch scheikundige (Dr., Drs. of Ir.).

Chemisch bedrijf in het midden des lands zoekt voor het laboratorium een jong chemicus (Dr., Drs. of Ir.).

Chemische Industrie van organische bulkproducten vraagt voor spoedige indiensttreding een algemeen bedrijfsleider. Chemische opleiding T.H. Delft, of daarmee gelijkwaardige opleiding is gewenst.

Gevraagde betrekkingen

838: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1925, met jarenlange ervaring in de suikerindustrie op Java en in India en de laatste jaren werkzaam geweest zijnde in ambtelijke functies, zou zich gaarne geplaatst zien in een chemisch-technische functie bij een middelgroot bedrijf. Ook genegen op ander terrein werkzaam te zijn.

840: Dr. chemie, microbioloog, 45 jaar, zoekt plaatsing op laboratorium of bij het onderwijs.

VERZOEK VAN DE REDACTIECOMMISSIE AAN DE SCHRIJVERS.

1. Men make de verhandelingen zo kort als mogelijk is, zonder aan de duidelijkheid te kort te doen. Men bespaart daarmee werk aan de beoordelende redacteuren en voorkomt de terugzending van het handschrift met het verzoek der Redactie de door haar aangegeven bekortingen aan te brengen. De leesbaarheid van lange verhandelingen wordt vergroot door splitsing in een paar korte.

2. Aan de tekst late men voorafgaan een beknopte inleidende samenvatting of overzicht van de inhoud, welke het de lezer mogelijk maakt het essentiële der publicatie te leren kennen, alvorens haar te lezen (deze inleiding wordt gezet met kleine letters). Door dit overzicht wordt een eventuele samenvatting der resultaten aan het einde der verhandeling niet uitgesloten.

3. Men gebruike de door de commissie uit de Union internationale de chimie vastgestelde regels voor de organisch-chemische nomenclatuur.

4. Men type slechts op ene zijde van het papier met ten minste een regel ruimte tussen de regels en late links een marge van ten minste 5 cm onbeschreven. Men zende het manuscript in duplo in. Met de hand geschreven manuscripten dienen (ook voor de zetter) duidelijk leesbaar te zijn.

5. Chemische benamingen en uitdrukkingen, die de zetter vermoedelijk niet bekend zijn, schrijve men **zeer** duidelijk.

6. Chemische en mathematische **formules** schrijve men, op een afzonderlijke regel, zo nauwkeurig mogelijk (men mag niet verwachten, dat de zetter chemisch en mathematisch geschoold is), opdat het de zetter duidelijk is, op welke wijze men de formules gezet wenst te zien. In structuurformules geve men **nauwkeurig** de plaats der streepjes aan.

7. Voor breuken, in de tekst geplaatst, gebruike men geen

horizontale strepen; men schrijft dus $(a + b) / (c + d)$. Indices mogen niet zelf weer indices dragen.

8. De namen der schrijvers worden (voorzien van hun voorletters) in de noten herhaald.

9. De namen der tijdschriften korte men af, zoals dit geschiedt in de Chemical Abstracts (zie de List of Periodicals Abstracted). Deze afkortingen zijn in 1922 aangenomen in een vergadering van de Union internat. de chimie te Lyon. De voornaamste zijn opgenomen in tabel 3 op blz. 14—17 van deel II van het Chemisch Jaarboekje (1938). Men nummere de noten doorlopend.

10. Voor de symbolen gebruike men die, aangegeven in normaalblad 333, verkrijgbaar bij de uitgeverij Waltman, Delft. Men vindt deze symbolen ook in tabel 8 op blz. 24 en 25 van deel II van het Chem. Jaarboekje (1938).

11. Men tekene de figuren, die in het manuscript niet in de tekst mogen worden opgenomen, op ongeveer drie- of viermaal de gewenste grootte met zwarte inkt op wit papier, op zodanige wijze, dat de figuren zonder overtrekken fotografisch kunnen worden gereproduceerd. Men houde daarbij in het oog, dat de letters en cijfers na verkleining van de figuur op ca. $7\frac{1}{2}$ cm totale breedte ten minste nog 1.25 mm hoog moeten zijn. Het beste is echter de letters en cijfers met potlood op de tekening te schrijven. Van Redactiewege worden deze dan zonder kosten voor de auteur op de juiste grootte in inkt gezet.

Men beperke de bijschriften in de figuren zoveel mogelijk en neme gewenste verduidelijkingen in het onderschrift op.

12. Alle figuren en tabellen moeten worden voorzien van verklarende bijschriften. Die voor de figuren worden op een afzonderlijk stuk papier ingezonden.

13. Men geve in de tekst duidelijk de plaats aan, waar de tabellen en de figuren moeten worden opgenomen.

14. Korte verhandelingen en voorlopige mededelingen kunnen veelal snel worden geplaatst, indien zij persklaar getypt in triplo worden ingezonden.

15. Bij de correctie van drukproeven gebruike men de tekens, aangegeven in normaalblad 632, verkrijgbaar op dezelfde wijze, als aangegeven voor de symbolen. Zie ook Chem. Weekblad 28, 58, 59 (1931) en tabel 10 op blz. 30 van deel II van het Chem. Jaarboekje (1938).

16. Men vermeld op het manuscript titel, voorletters, naam en adres van de schrijver.

Indien manuscripten en/of figuren niet voldoen aan een of meer van de in bovenstaande punten aangegeven eisen, worden zij van Redactiewege gecorrigeerd, met dien verstande dat de Redactiecommissie zich het recht voorbehoudt de daarvoor te maken extra kosten in rekening te brengen of indien het artikelen voor het Chemisch Weekblad betreft, op het honorarium in mindering te brengen.

Verbeteringen

In het artikeltje „Caseïnevezels voor vele toepassingen” staat op blz. 537 in de eerste alinea van de linkerkolom:

Zo liep bijna vrijwel de gehele bevolking van Japan in vossen, omdat zij tevreden moest zijn met de inferieure stapelvezels van rayon, terwijl prima weefsels uit zijde, kunstzijde of katoen voor export bestemd waren.

In deze zin dient het vet gedrukte woord vervangen te worden door „melkwol”.

In het artikel „Antibiotica” (Chem. Weekblad 46, 612—614 (1950)) dienen de volgende verbeteringen te worden aangebracht:

Op blz. 613 staat in de linker kolom 34e regel van boven: tulaemie, d.m.z. tularaemie.

In de rechter kolom, 9e regel van boven dient **niet-medisch** gewijzigd te worden in **niet-physiologisch**.

In noot 9 staat „bacteride” i.p.v. „bactericide” en in de noot 27 „positon” i.p.v. „position”.

Agenda van vergaderingen

14 Sept.: Afd. Chemische techniek en petroleum techniek van het Kon. Inst. v. Ing. en Sectie voor chemische technologie en bedrijfschemie van de Ned. Chem. Ver. Zie Chem. Weekblad, blz. 592.

14 Sept.: Nederlandse Vereniging voor Kleurenstudie. Zie Chem. Weekblad, blz. 575.

14 Sept.: Nederlandse Vereniging van Bibliothecarissen, Sectie voor speciale bibliotheken. Vergadering (Wageningen). Zie voor het programma Chem. Weekblad pg. 643.