

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	929	Personalialia	947
Drs. J. Boeke, Voorzorgen bij pH-metingen.		Verenigingsnieuws	947
Verslag van de Analystexamens in 1950.		Mededelingen van het Secretariaat.	
Laboratoriummededelingen.	941	Mededelingen van verwante verenigingen	947
Ir. J. H. Förch, De kleur van het laboratorium.		Vraag en Aanbod	948
Boekbesprekingen.	942	Aangeboden betrekkingen	948
Korte economische berichten	946	Gevraagde betrekkingen	948
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	947	Correspondentie	948
		Agenda van Vergaderingen	948

Verhandelingen, Overzichten, VerslagenVoorzorgen bij pH-metingen^{*)}.

door J. Boeke

545.371

De nauwkeurigheid van een electrometrische pH-bepaling wordt bepaald door de voor deze meting gebruikte apparatuur, maar voor een belangrijk gedeelte ook door de gebruiker, en wel door de mate, waarin deze een aantal op zichzelf eenvoudige voorzorgen in acht neemt.

Deze voorzorgen, vooral bij het gebruik van het langzamerhand universeel geworden electrodensysteem glaselectrode—calomelelectrode, worden in het artikel besproken.

Achtereenvolgens worden behandeld:

- de glaselectroden
- de referentie-electroden
- de te meten vloeistof
- de ijking
- de meetapparatuur en
- het onderhoud van de meetapparatuur.

Met uitzondering van de colorimetrische methode van pH-bepaling, die slechts zeer beperkt bruikbaar is, is de pH-meting gebaseerd op de meting van de potentiaal tussen twee halfelectroden, waarvan de een wel, de andere niet in potentiaal reageert op de waterstofionenconcentratie van de omringende vloeistof. Een dergelijke pH-bepaling kan zeer nauwkeurig zijn, mits men de nodige voorzorgen in acht neemt en de mogelijke foutenbronnen elimineert. Deze kunnen bij een pH-bepaling liggen in:

- het electrodesysteem, waarmee gemeten wordt;
- de te meten vloeistof;
- de ijking;
- het meettoestel, waarmee de electrode-potentiaal wordt gemeten, en
- degene, die de meting doet.

Deze laatste is vooral bij metingen met een betere nauwkeurigheid dan 0.1 pH vaak de bepalende factor van de nauwkeurigheid, daar de moderne apparatuur meestal zeer wel het bereiken van een betere nauwkeurigheid mogelijk maakt. Het grote aantal oorzaken van op zichzelf meestal kleine fouten moet evenwel door degene, die de meting doet, volledig overzien en in de hand gehouden worden, wil het getal, dat met drie decimalen wordt afgelezen, niet in de laatste twee, soms in alle drie cijfers achter de komma, afwijken van de absolute pH-waarde van de oplossing. Dat zelfs zij, die geroutineerd zijn in pH-bepalingen, nog vaak systematische fouten maken, hoeft evenwel degene, die met pH-metingen moet beginnen, niet af te schrikken; een nauwkeurigheid van ± 0.1 pH is voor verreweg de meeste bepalingen ruim voldoende, en een dergelijke nauwkeurigheid is met de moderne apparatuur meestal op een snelle en gemakkelijke wijze te bereiken.

Daar het gebruikte electrodesysteem zijn stempel op de gehele meting drukt, zullen wij dit het eerste behandelen.

^{*)} Voordracht, gehouden op het symposium over pH-meting op 15 Juni 1950 te Utrecht, georganiseerd door de Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie der Ned. Chem. Vereniging en de Afdeling voor Chemische Techniek van het Kon. Instituut van Ingenieurs.

Als halfelectroden, welke gevoelig zijn voor de pH, komen in aanmerking de antimoon-electrode, de platina- of goud-chinhydronelectrode en de glaselectrode.

De antimoon- en chinhydronelectrode hebben een lage inwendige weerstand, kunnen dus met een gewone millivoltmeter worden gebruikt. In hun overige eigenschappen staan zij evenwel zover achter bij de glaselectrode, dat zij slechts kort worden besproken. Beide berusten op de gevoeligheid voor de pH van een redox-systeem. Het is dus noodzakelijk, dat het reductie-oxydatie-evenwicht om de electrode niet wordt verstoord door sterk reducerende of oxyderende stoffen. Bij de antimoon-electrode moet het redox-evenwicht in stand worden gehouden door lucht door de meetoplossing te doen borrelen. De chinhydrone-oplossing bederft juist aan de lucht. Men moet daarom een flinke overmaat chinhydrone nemen; de gebruikelijke „mespunt chinhydrone” is slechts voldoende voor enkele cm³ vloeistof. Naarmate de pH boven 7 stijgt, loopt deze ontleding steeds sneller; boven pH 8 kan niet meer betrouwbaar worden gemeten. Ook temperatuurverhoging versnelt de ontleding; in kokende vloeistoffen kan niet worden gemeten. De evenwichtsinstelling van de chinhydronelectrode is langzaam; pas na 10 minuten of langer wordt de eindwaarde bereikt.

Verder zijn beide elektroden metaal-electroden, en als zodanig gevoelig voor vergiftiging door zware metalen, sulfiden, eiwithoudende stoffen, oppervlakte-actieve stoffen, e.d.

Tenslotte kunnen deze elektroden niet gebruikt worden in pasta's, in niet-waterige vloeistoffen, bij lage pH's en bij hogere temperaturen.

Glaselectroden.

De glaselectrode heeft de meeste van deze bezwaren niet, en wordt daarom tegenwoordig universeel gebruikt. De moderne elektronische meetapparatuur heeft het bezwaar van de hoge elektrische weerstand van de glaselectrode weggelaten, zodat deze met een wanddikte van 0.05 mm of meer als zeer robuuste electrode kan worden vervaardigd.

Om toch direct met een millivoltmeter (galvanometer) te kunnen meten, heeft Schott te Jena vóór de oorlog een speciale laagohmige electrode vervaardigd uit triplex-glas: buiten- en binnenzijde bestaan uit een zeer dun vliesje van voor de pH gevoelig glas, waartussen zich een dikkere steunlaag van goed geleidend glas bevindt. Deze zeer dure electrode had evenwel een beperkte levensduur, was zeer breekbaar en gaf reeds boven pH 7 afwijkingen van de formule van Nernst¹⁾.

De normale glaselectrode is vervaardigd uit een Na₂O—CaO—SiO₂-glas van het type Corning 015. Ook deze electrode heeft een aantal eigenaardigheden, waarmede rekening moet worden gehouden. Een uitgebreid overzicht vindt men in het boek van Dole²⁾, of vollediger nog bij Kratz³⁾.

Teneinde een beter inzicht te geven in de eigenaardigheden van de glaselectrode, volgt hier een korte samenvatting van de zeer instructieve buffergetheorie van de glaselectrode, welke reeds in 1927 door Watson⁴⁾ werd geopperd, doch die reeds vóór de tweede wereldoorlog op de achtergrond werd gedrongen door de thermodynamisch-statistische theorie van Dole, welke weliswaar probeert een mathematisch

verantwoorde afleiding van de wetmatigheden voor de potentiaalvorming te geven, doch geen beeld vormt van de materiële bouw van de potentiaalvormende glasmembraan.

Fig. 1 geeft schetsmatig de bouw van een glaselectrode. Deze benaming is eigenlijk onjuist: in de glasmembraan treedt een potentiaalverschil op, indien de vloeistoffen aan weerszijden verschillen in pH. In beide vloeistoffen moet een voor de pH ongevoelige afleid-electrode deze potentiaal afleiden naar het meettoestel. De combinatie glasmembraan-binnen-vloeistof-afleidelectrode wordt glaselectrode genoemd.

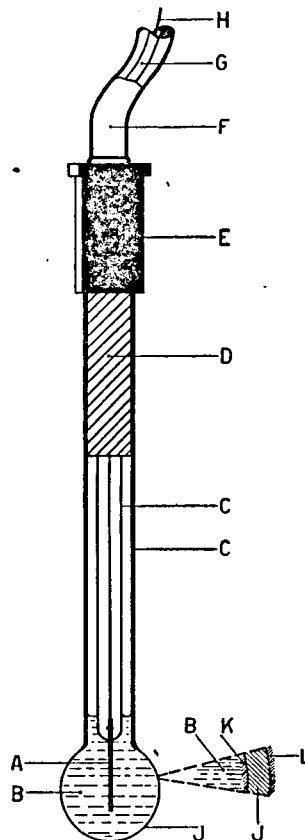


Fig. 1. Glaselectrode.

- A. afleid-electrode (bijv. Ag—AgCl).
- B. binnenvloeistof met constante pH voor potentiaalvorming aan de glasmembraan, en constant chloorionen-gehalte voor potentiaalvorming aan de AgCl-electrode.
- C. goed isolerend glas met geringe potentiaalvormende functie.
- D. zeer goede isolatie tussen binnen- en binnenzijde van glasmembraan.
- E. electrodendop.
- F. verbindingskabel met geaarde afscherming G en met afleid-electrode verbonden ader H.
- J. pH-gevoelige glasmembraan van relatief goed geleidend glas en potentiaalvorming overeenkomstig de formule van Nernst. Van dit membraan is een sector schematisch vergroot.
- K. binnen-gellaagje op het glas J.
- L. buiten-gellaagje.

Door het weken in water hydrolyseert het natriumcalcium silicaat en vormt zich op het glas een huidje van kiezelzuurgel. Dit kiezelzuur H₂SiO₃ heeft als eerste dissociatieconstante $K_1 = 10^{-9}$, en is in combinatie met zijn Na—Ca-zout (het glas) een echte buffer met een pH van 9 à 10. Lagere pH's van de buitenvloeistof verstoren deze buffer niet, daar een voldoende hoeveelheid van de bestanddelen

in vaste fase aanwezig is, om de concentraties op peil te houden. Hogere alkali-concentraties, boven pH 9, lossen evenwel gaandeweg meer van het kiezelzuurgel op, en verstoren hiermee tevens het buffer-evenwicht, daar bij het opzwellen van het gel, voorafgaande aan zijn uiteindelijke oplossing, steeds meer alkali-ionen in het buffermengsel komen. De werkzaamheid van alkali-ionen bij het zwellen en oplossen van het gel neemt af volgens de lyotrope reeks: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} enz.

Het is het verschil tussen de concentratie der waterstofionen van de gel-buffer en de vloeistof buiten, dat aanleiding geeft tot een concentratie-potentiaal. Bij een glas, dat op zijn oppervlakte een gelijkmatige gel-buffer doet ontstaan, is naar de zure kant ($\text{pH} < 9$) deze concentratie-potentiaal overeenkomstig de formule van Nernst:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} = 0.0001983 T \log \frac{C_1}{C_2} = 0.0001983 (273 + t) (-\text{pH}_{\text{inw}} + \text{pH}_{\text{uitw}}) \text{ Volt} \\ (t = ^\circ\text{C})$$

Bij pH boven 9 wordt de gel-buffer door binnen-dringende alkali-ionen steeds alkalischer, waardoor het verschil in concentratie der waterstofionen met de buitenvloeistof kleiner wordt dan wanneer de gel-buffer zijn oorspronkelijke waarde behield, en de gevormde concentratie-potentiaal ook kleiner is dan volgens de formule van Nernst indien pH_{inw} constant bleef. Dit verschijnsel, in de praktijk zoutfout genoemd, wordt verderop nader besproken.

Tenslotte lost het gel bij zeer hoge alkali-concentraties geheel op, en treedt voor de concentratie-potentiaal een grensvlakpotentiaal in de plaats. Dit betekent bij zekere pH en alkali-concentratie een sprongsgewijze verandering van de potentiaalinstelling, die men in de praktijk inderdaad vindt.

Hubbard, Hamilton en Finn⁵⁾ toonden de aantasting van glas door gelvorming bij verschillende pH's en voor verschillende glazen aan. De eigenaardigheden van de glaselectroden, welke men in de praktijk vindt en waarmee de bovengeschilderde opvatting goed overeenkomt, evenals de daaruit volgende voorzorgen, welke men bij metingen dient te nemen, komen hierop neer:

1. Slechts enkele speciale glassoorten, zoals het reeds genoemde Corning 015, volgen bij pH-variëties van de omringende vloeistof de formule van Nernst:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

2. De glasmembraan functionneert pas als waterstofelectrode, indien het oppervlak enige tijd gelegenheid heeft gehad, water op te nemen en dus te zwellen, en oppervlakkig enigszins te geleren. Om deze gelhuid niet te beschadigen, mag de electrode dus nooit worden schoongeschuurd of met een droge doek stijf afgewreven. Laat men een gebruikte electrode droog staan, dan droogt deze gelhuid en barst, waardoor bij opnieuw in gebruiknemen irreversibele potentiaalafwijkingen kunnen optreden. Men moet een gebruikte electrode daarom in water bewaren, of met glycerine besmeren en in een propje met glycerine bevochtigde watten leggen. De levensduur van een goed behandelde glaselectrode is 1 à 2 jaar.

3. Langdurig gebruik bij temperaturen boven 60°C beschadigt deze gelhuid irreversibel. Slechts afetsen met 10 % ammonium bifluoride en daarna enige dagen in water weken, kan de waterstoffunctie weer herstellen.

Enkele fabrieken zijn erin geslaagd, elektroden te vervaardigen, die continu bij 100°C kunnen worden gebruikt. Daar de elektrische weerstand van glas sterk afneemt met stijgende temperatuur, kunnen deze elektroden ook veel dikker zijn dan normale glaselectroden. Beneden 40°C wordt daardoor de weerstand evenwel zó hoog, dat met deze speciale elektroden niet meer gemeten kan worden. Men moet dus niet proberen, deze voor metingen bij hogere temperaturen bestemde elektroden bij kamertemperatuur te ijken.

4. Bij het blazen van glaselectroden verdampst uit het buitenoppervlak onder invloed van de hete gasvlam meer natrium dan uit het binnenoppervlak. Dit geeft aanleiding tot een constant potentiaalverschil tussen buiten- en binnenzijde, de z.g. *asymmetrie-potentiaal*. Het verschil in gehalte aan natriumionen verandert nl. de pH van de gel-buffer op buiten- en binnenzijde van de glasmembraan. Bij goed gefabriceerde elektroden bedraagt deze asymmetrie-potentiaal slechts enkele millivolts, en vermindert meestal zeer langzaam bij het ouder worden. Hoger worden is vaak een indicatie voor verkeerd gebruik van de glaselectrode.

5. Daar in het gel aan het glasoppervlak niet alleen een evenwicht optreedt met de waterstofionen van de omringende vloeistof, maar, hoewel in veel mindere mate, ook met andere kationen, zoals K^+ , Na^+ , Ca^{++} en aardalkaliën, en zelfs Zn^{++} en andere metalen, ontstaat hierdoor een nevenpotentiaal, welke met buffers weggeijkt kan worden (tot een schijnbare asymmetrie-potentiaal), doch welke in een vloeistof van andere samenstelling aanleiding geeft tot het verlopen van de potentiaal gedurende de eerste uren of zelfs dagen. Men gebruike een glaselectrode daarom zoveel mogelijk in vloeistoffen met hetzelfde samenstellings-type, indien hierin andere kationen dan H^+ en alkaliën voorkomen.

6. Deze potentiaal-afwijkingen door andere ionen dan H^+ worden voor alkaliën boven pH 9 zeer duidelijk. Men noemt dit de *zoutfout*, welke afneemt in de reeks Li^+ , Na^+ , K^+ .

De zoutfout neemt toe, naarmate de glaselectrode langer in de oplossing staat. Ook is de zoutfout groter, als de electrode eerst in een sterker alkalische oplossing heeft gestaan. Bij titraties gaat men daarom steeds van lage naar hoge pH, en nooit omgekeerd. NH_3 veroorzaakt geen noemenswaardige zoutfout. Zoutfouten nemen toe bij hogere temperatuur.

Jordan⁶⁾ heeft correctiecurven voor de zoutfout opgegeven, evenals Dole in zijn boek²⁾ in Appendix V en VI, en Kratz³⁾ op blz. 80 en 81.

Ssokolof en Passynsky⁷⁾, en na hen anderen, hebben geëxperimenteerd met glazen op lithiumbasis, welke voor andere alkali-ionen slechts een zeer geringe zoutfout hebben.

Het bezwaar van deze lithium-glazen is, dat zij snel ontglazen, en sterk oplosbaar zijn. Electroden hieruit, z.g. sterk-alkalische elektroden, hebben daarom een beperkte levensduur, een grote potentiaal-

drift, en mogen niet in vloeistoffen met een pH beneden 10 worden gebruikt.

7. Daar de hoeveelheid binnenvloeistof slechts gering is, kan de kleine hoeveelheid *alkali*, die in de loop van de tijd uit het glas in de vloeistof oplost, de samenstelling voldoende veranderen om een potentiaalverandering (schijnbare asymmetriepotentiaal) te veroorzaken. Verversen van de binnenvloeistof herstelt de oorspronkelijke potentiaal. Indien als binnenvloeistof een buffer met hoge buffercapaciteit wordt gebruikt, is verversen meestal niet nodig, en kan de glaselectrode bij de vervaardiging hermetisch worden afgesloten. Bij gebruik van fosfaat- of boraxbuffers is de levensduur van de electrode beperkt.

Daar het gel-laagje ionen enige tijd vasthoudt, is het noodzakelijk, na het iken op buffer en vóór het meten van ongebufferde oplossingen, goed te spoelen met verdund zoutzuur en water. Speciaal voor het meten van zeer kleine hoeveelheden met micro-electroden moet zeer goed gereinigd en gespoeld worden. Dit geldt ook voor de calomel-electrode, daar het glas hiervan eveneens alkali afstaat.

8. Het glasmembraan volgt bij temperatuurvariaties wel de formule van Nernst, doch veranderingen in de concentraties der referentie-electrolyten van de afleidelectroden compliceren het verband, zodat schijnbaar de *temperatuurcoëfficiënt* van de gehele electrodencombinatie een andere is dan overeenkomt met de formule van Nernst en het beste experimenteel kan worden bepaald. De knop voor automatische temperatuurcorrectie, welke men op vele meettoestellen vindt, corrigeert de afhankelijkheid van de temperatuur meestal niet geheel, zodat men bij nauwkeurige metingen bij sterk van de kamertemperatuur verschillende temperaturen moet iken met een buffer (waarvan de afhankelijkheid van de temperatuur bekend is) op de meettemperatuur.

De temperatuurcoëfficiënt van het electroden-systeem neemt toe naarmate de pH van de meetvloeistof sterker verschilt van die van de binnenvloeistof.

9. Door de *hoge elektrische weerstand* van glaselectroden — 50 ~ 200 Megohm — moeten de elektrische circuits van binnen- en buitenzijde zeer goed van elkaar geïsoleerd worden. Vocht en stof bederven deze isolatie en leiden tot te lage gemeten waarden of voortdurend variërende potentialen. Men houde de steel van een glaselectrode daarom steeds schoon en droog, en smere de bovenzijde zonodig met wat zuur- en watervrije vaseline in.

Bij de meetopstelling moet de glaselectrode in een houder van zeer goed isolerend materiaal geklemd worden en niet in een gewone laboratoriumklem. Kleine, voor het oog vrijwel onzichtbare barstjes in het glas, geven reeds een zodanig electrisch lek, dat de electrode onbruikbaar is. De hoge weerstand maakt ook, dat kleine hoeveelheden statische electriciteit, welke capacitef geïnduceerd worden, slechts langzaam afvloeien. Dit is het z.g. *handeffect*. Het treedt het sterkst op als de waarnemer rubberzolen draagt of op een zeer droge houten vloer staat, zichzelf, bijv. door strijken langs een tafelrand of heen en weer draaien op een stoelzitting, statisch hoog oplaadt, en dan de hand snel naar de electrode toe beweegt. De elektrische kabel aan de electrode is

steeds afgeschermd, om deze voor handeffect ongevoelig te maken.

Ook de electrode zelf kan inwendig afgeschermd zijn.

De dikkere *steel* werkt evengoed als glaselectrode als het dünnere van speciaal glas gemaakte uiteinde; alleen is de inwendige weerstand veel groter en wijken asymmetrie-potentiaal en aantal mV per pH-deel af van het speciale electrodeglas. Indien nu, bijv. bij titraties of bij afspoelen, vloeistof op de steel komt met een andere pH dan de te meten vloeistof, veroorzaakt de afwijkende potentiaalbijdrage van de steel fouten. Men houde de steel dus steeds droog, en dompele slechts de gevoelige punt in de te meten vloeistof.

11. Een glaselectrode functionneert alleen dan goed, als zijn oppervlak niet vet of *vervuild* is. Zo nodig reinigen met een vochtig watje, met aether-alcoholmengsel, met tetra of met benzine. Daarna met water goed schoonspoelen.

Ook emulsies en suspensies kunnen een laagje op de electrode geven, dat vertragend of miswijzend werkt, en dat zo nu en dan met een oplosmiddel moet worden verwijderd.

Een schone glaselectrode van een goed fabrikaat stelt zich zeer snel op zijn definitieve potentiaalwaarde in. Indien het verschil in samenstelling tussen de voorgaande en nieuwe oplossing niet extreem is, neemt de glaselectrode in de nieuwe oplossing zijn definitieve potentiaal binnen 5 seconden aan. Vooropgesteld is hierbij dat de temperaturen van de oplossingen dezelfde zijn; instelling op een afwijkende temperatuur duurt langer. Een glaselectrode kan wel verontreinigd, maar niet vergiftigd worden. Door verwijderen van de verontreiniging kan de goede waterstof functie steeds worden hersteld.

Sterke alkali-oplossingen of fluoride-houdende vloeistoffen kunnen het glasoppervlak beschadigen. Ook fosfaat- en boraatbuffers tasten langzamerhand het glas aan, en verkorten de levensduur van de electrode.

12. Glaselectroden hebben geen specifieke anionenfout, doch electroden uit Corning 015-glas tonen beneden pH 1 een algemene *zuurfout*. De oorzaak is, dat sterke zuren (evenals andere sterk hygroscopische stoffen) wateronttrekkend op het gel-laagje werken. Metingen in dergelijke milieu's dienen daarom zeer snel te geschieden, waarna de electrode even in water moet worden geweekt om zich te herstellen.

Dit is ook nodig, indien de electrode gereinigd is met bichromaat-zwavelzuurmengsel.

Er zijn (harde) glassoorten, welke een zó weinig gehydrateerd gellaagje hebben, dat hiermee in sterk zure oplossingen, zelfs met negatieve pH, goed gemeten kan worden. Voor metingen bij iets hogere pH (bijv. 2 à 3) zijn zij evenwel volkomen onbruikbaar.

Hubbard, Hamilton en Finn⁵⁾ beschrijven electroden uit een handelsglas van onbekende samenstelling, welke universeel zijn en geen zuurfout vertonen.

Referentie-electroden.

Als halfelectrode, welke ongevoelig is voor de pH (referentie-electrode), wordt practisch altijd de KCl-calomel electrode, soms de KCl-HCl-zilverchloride-electrode of de chinhydron-platina-electrode in een

referentie-electrolyt van vaste samenstelling gebruikt. Deze laatste twee halfelectroden hebben slechts een beperkt weerstandsvermogen tegen polarisatie, maar kunnen zeer compact gemaakt worden, zodat men ze graag gebruikt als binnenelectroden van de glaselectrode. De langste levensduur heeft de *zilverchloride*-electrode. Een zwart worden onder invloed van het licht heeft geen invloed op de E.M.K. Wel moet worden voorkomen, dat ammonium- of zwavelverbindingen het AgCl aantasten, terwijl bij de bereiding de voorschriften zeer nauwkeurig moeten worden gevolgd om een constante E.M.K. te krijgen. De vervaardiging van de *platina chinhydron*-electrode is gemakkelijker. Men moet, om betrouwbaar te kunnen meten, evenwel elke dag de bufferchinhydronoplossing verversen. Verder is deze electrode niet tegen hogere temperaturen bestand.

De *Calomelelectrode* ($\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2-\text{KCl-opl.}$) wordt gebruikt met 0.1 N, 3.5 N of verzadigde KCl-oplossing. Hoewel de 0.1 N KCl-oplossing de kleinste temperatuurcoëfficiënt en de kleinste diffusie-potentiaal heeft, prefereert men in de praktijk toch de verzadigde KCl-oplossing, daar deze zichzelf op de goede sterkte houdt, indien er water mocht verdampen, of naar binnen diffunderen. Ook de calomelpasta kan dan met KCl worden aangewreven, zonder dat dit wordt uitgelóogd. Figuur 2 toont de bouw van een moderne calomel-referentie-electrode met ingebouwde vloeistofbrug.

Een ernstige foutenbron kan optreden, indien men bij meten in een warmere oplossing niet wacht tot door oplossen van KCl opnieuw verzadiging is ingetreden, of indien geen vast KCl meer aanwezig is om de vloeistof te verzadigen.

Sommige fabrikanten maken daarom een dunne glazen steel aan de calomelelectrode, welke in de vloeistof steekt, en schrijven voor, dat het niet in de vloeistof stekende deel op kamertemperatuur moet blijven. Bij meting boven hete vloeistoffen treedt toch voortschrijdende verwarming van de calomelelectrode op, zodat het daarom maar beter is, de electrode zover mogelijk in de vloeistof te steken en zo een snel temperatuurevenwicht te bevorderen. Het is evenwel waarschijnlijk, dat bij de desbetreffende fabrikanten in dit geval de automatische temperatuurcorrectie bij instelling van de desbetreffende knop niet geheel juist meer is. Indien op de aanwezigheid van voldoende vast KCl wordt gelet, is gebruik bij 100°C voor de calomelelectrode nooit schadelijk.

De referentie-electrode moet, om zijn constante potentiaal te behouden, steeds in een vloeistof van constante samenstelling staan. Daar tussen deze vloeistof en de vloeistof, waarvan men de pH wil meten ionendiffusie mogelijk moet zijn, worden beide vloeistoffen verbonden door een vloeistofbrug. Anderzijds moet deze ionendiffusie tot een minimum worden beperkt, om de samenstelling van de referentie-electrolyt niet te beïnvloeden. Vroeger paste men KCl-agarhevels toe, maar bij de moderne compacte referentie-electroden gebruikt men meestal een poreuze (keramische) prop, een vloeistoffilm tussen de wanden van twee slijpstukken of een in glas ingesmolten asbest-draad. Het niveau van de referentie-electrolyt (binnenvloeistof) moet steeds hoger staan dan dat van de te meten vloeistof (buitenvloeistof), terwijl het vat van de referentie-electrode bij de meting niet afgesloten mag

zijn van de buitenlucht, daar er anders onderdruk in de referentie-electrode kan optreden. Onder alle omstandigheden moet er immers een positieve vloeistofstroming van binnen naar buiten plaatsvinden. Zou

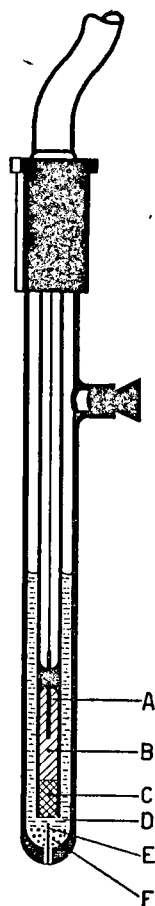


Fig. 2. Calomel-referentie-electrode met ingebouwde asbestdraad-vloeistofbrug.

- A = geamalgameerde platinadraad.
- B = kwik-calomelpasta.
- C = poreuze prop.
- D = vulvloeistof, verzadigde KCl-oplossing.
- E = ingesmolten asbestdraad.
- F = KCl-kristallen.

er buitenvloeistof naar binnen dringen, dan wordt niet alleen de samenstelling van de referentie-electrolyt veranderd, wat een E.M.K.-verandering tengevolge heeft, maar er is ook een grote kans, dat de referentie-electrode zelf door chemische verbindingen irreversibel *vergiftigd* wordt, hetgeen zich uit in een abnormale en wisselende E.M.K. van de halfelectrode, die zich niet weer herstelt na verversen van de referentie-electrolyt.

Voor metingen, waarbij zelfs het uitstromen van enkele druppels KCl-oplossing per dag storend is, worden elektroden gemaakt, welke niet met een referentie-electrolyt, maar met een hiermee bevochtigde poreuze massa gevuld zijn.

De elektrische weerstand van een vloeistofbrug kan zonder bezwaar voor de meting oplopen tot 50 000 Ohm. Wordt door verstopping de weerstand hoger, dan uit dit zich eerst in een trage instelling van de elektrodenpotentiaal en een abnormaal handeffect, terwijl tenslotte volkomen abnormale en variërende E.M.K.'s worden gemeten.

De invloed van diffusiepotentialen wordt groter,

naarmate de weerstand van de vloeistofbrug groter wordt, doch blijft met KCl meestal beneden 1 millivolt.

Een slijpstuk-vloeistofbrug moet bij verstopping losgenomen en schoongemaakt worden. Hierbij moet vooral worden gezorgd, dat het slijpstuk niet vet wordt, waardoor de geleidende vloeistoffilm onderbroken zou worden; ook moet men voorkomen, dat kleine vaste partikeltjes (bijv. KCl-kristallen) tussen de slijpvlakken geraken waardoor de afstand tussen de slijpvlakken te groot wordt en te veel binnenvloeistof uit de referentie-electrode stroomt.

De asbestdraad-vloeistofbrug heeft de kleinste diameter, zodat bij dezelfde hoeveelheid uitgestroomde vloeistof (circa twee druppels per dag) in de vloeistofbrug de grootste stroomsnelheid heerst, welke een teruggediffunderen van buitenvloeistof geheel voorkomt.

Mocht, bij verwaarlozing, toch enige buitenvloeistof naar binnen zijn gedrongen en de asbestdraad hebben verstopt, dan is het meestal voldoende, dit uiteinde van de asbestdraad op schuurpapier enkele tiende mm af te schuren, om de binnenvloeistof weer uit te laten stromen. Dat de binnenvloeistof weer uitstroomt, kan men constateren aan het doorzichtig worden van het glas om de asbestdraad, dat door het schuren mat geworden was.

Ook aan de binnenzijde kan de asbestdraad verstoppert door kristallisatie van KCl, bijv. als de electrode lange tijd niet gebruikt wordt. Door het eind van de electrode met asbestdraad enige tijd in kokend water te houden, kan men deze verstopping opheffen.

De binnenzijde van een calomelelektrode mag nooit met water worden gereinigd, daar hierdoor de pasta wordt uitgeloozd. Keramische proppen als vloeistofbrug hebben dezelfde eigenschappen als asbestdraden. Een verstopping is evenwel meestal niet op dezelfde eenvoudige wijze te verhelpen.

Een storende eigenschap van KCl is zijn „kruipen”. Een korst van KCl-kristallen groeit steeds verder uit. Slechts vaseline of een werkelijk vochtdichte afsluiting kunnen dit kruipen tegenhouden.

In vloeistoffen, waarin vaste deeltjes zijn gesuspenderd, kunnen door het *suspensie-effect* bij de calomel-electrode extra potentiaalsprongen optreden, welke een fout bij de pH-bepaling veroorzaken. Dit suspensie-effect vermindert, naarmate de electrolytconcentratie in de vloeistof toeneemt.

Te meten vloeistof.

Ook voor de *te meten vloeistof* moeten verschillende condities met voldoende waakzaamheid in het oog gehouden worden:

1. *De temperatuur.* Deze moet door goed roeren volledig homogeen worden gehouden. Het elektrodenstelsel moet gelegenheid krijgen op dezelfde temperatuur te komen (en vooral de calomel-electrode, om zich weer met KCl te verzadigen!) en bij compensatiemetingen, welke gewoonlijk enkele minuten duren, moet de temperatuur constant blijven gedurende deze tijd.

Wil men de pH bepalen met een nauwkeurigheid van ± 0.1 , dan moet men voor de temperatuur met een nauwkeurigheid van enkele $^{\circ}\text{C}$ corrigeren. Bij metingen ± 0.01 pH moet reeds in een thermostaat met een nauwkeurigheid van enkele tienden $^{\circ}\text{C}$

worden gewerkt. Nog nauwkeuriger metingen eisen een uiterst zorgvuldige temperatuurcontrole.

2. *De samenstelling.* Ook deze moet door roeren homogeen worden gehouden, vooral in grote vloeistofvolumina en bij titraties. Bij het titreren van visceuse oplossingen of dikke emulsies of suspensies (bijv. yoghurt) moet zelfs zeer zorgvuldig geroerd worden. Verdunnen geeft bij bepaling van de pH van de vloeistof meestal fouten; bij potentiometrische titraties is dit veel minder het geval.

Bij zwak gebufferde of alkalische oplossingen moet gerekend worden met koolzuuropnamming uit de lucht; zure oplossingen kunnen CO_2 of vluchtige zure bestanddelen verliezen. Beide verschijnselen kunnen belangrijke pH-veranderingen tengevolge hebben. Ook verdampen van water uit de oplossing kan foutieve meetresultaten geven, vooral bij micro-metingen.

3. *Buffervermogen.* pH-bepalingen van weinig of niet gebufferde oplossingen vereisen zeer veel oplettendheid. Daar het glas van de glaselectrode, maar ook van de calomelelektrode en het meetvat, aan zijn oppervlakte als ionen-uitwisselaar fungeert, houdt het metaal- en vooral alkali-ionen hardnekkig vast, bijv. uit de bufferoplossing, waarmee het elektrodenstelsel eerst is geijkt. Het verdient daarom aanbeveling voor de meting van de zwak gebufferde oplossing elektrodenstelsel plus meetvat schoon te spoelen met gedestilleerd water, waaraan enkele druppels zoutzuur zijn toegevoegd, en daarna met zuiver gedestilleerd water, om sporen zuur uit de vloeistofbrug van de calomelelektrode weg te nemen. CO_2 uit de lucht heeft op de pH van ongebufferde vloeistoffen reeds in korte tijd een merkbare invloed.

De glaselectrode is overigens de enige elektrode, waarmee men de pH van ongebufferde vloeistoffen nauwkeurig kan bepalen.

4. *Oppervlakte-verontreiniging.* Kolloïdale oplossingen, zoals bijv. melk en latex, hebben de neiging op de glaselectrode een dun huidje af te scheiden, dat snel aanleiding geeft tot onreproduceerbaarheid bij de meting.

Herhaaldelijk reinigen van de glaselectrode in hiervoor geschikte oplosmiddelen, zoals aether-alcoholmengsel, sterke ammoniak, bichromaat-zwavelzuure e.d. is hierbij noodzakelijk.

Ook vaste deeltjes uit suspensies en oppervlakte-actieve stoffen kunnen op analoge wijze storen. Het is daarom nuttig om bij metingen in niet-homogene vloeistoffen de glaselectrode tussentijds goed te reinigen, en dan te zien of een andere pH gemeten wordt.

5. *Sterke zuren.* Deze onttrekken water aan het glas van de glaselectrode, en veranderen daardoor gedurende de meting de asymmetrie-potentiaal. De metingen moeten daarom snel geschieden, waarna de elektrode goed gespoeld en weer met een buffer geijkt moet worden.

6. *Niet waterige vloeistoffen.* pH-bepalingen hierin kunnen met de glaselectrode heel goed worden gedaan, evenals titraties, zolang het geleidingsvermogen van de vloeistof nog voldoende is. Bij oliën en vetten is het daarom soms nodig om alcohol of alcohol-aethermengsel toe te voegen. Het mag bekend verondersteld worden, dat de pH in niet-waterige vloeistoffen

stoffen een geheel andere betekenis heeft dan in waterige oplossingen.

Ijking.

Het *ijken* van de glaselectrode dient met een buffer te gebeuren, omdat de grootte van de asymmetrie-potentiaal onbekend is. Dit in tegenstelling met de andere electrodensystemen, waarbij men in principe *absoluut* meet, en dus niet zou hoeven te *ijken* (tenzij men een controle wil hebben op storende invloeden, zoals vergiftiging e.d.). Wel moet men hierbij ter controle het meetapparaat *ijken*, doch dit kan dan met een normaalelement gebeuren.

Buffers blijken overigens in de praktijk vaak de ernstigste foutenbronnen te zijn. Met ike daarom nooit op één buffer, indien men een grotere nauwkeurigheid dan een tiende pH wil bereiken. Bovendien moeten de buffers vers bereid zijn uit verse, zuivere chemicaliën (purissimum). Bij intermitterend gebruik van een buffer kristalliseren enkele bestanddelen boven aan de mond en tegen de stop van de fles. Bij opnieuw uitschenken lossen deze in de scheut op en veranderen concentratie en pH.

Vele buffers tonen neiging tot schimmelen. Hoewel een lichte schimmelvorming meestal geen merkbare verandering van de pH geeft, houdt een toevoeging van 0,1 % of minder thymol of enkele druppels chloroform de schimmelvorming afdoende tegen. Men controleer evenwel, of de thymol-toevoeging de pH van de buffer niet iets heeft gewijzigd.

Een uitstekende buffer is de standaard-acetaatbuffer met een pH van 4.62.

Acetaatbuffers zijn zeer stabiel, hoewel men enige rekening moet houden met het verdampen van azijnzuur.

Men beware een kleine hoeveelheid buffer niet in een grote fles, verdamping en destillatie tegen de bovenwand van de fles kunnen merkbare fouten veroorzaken.

Alkalische buffers, bijv. boraatbuffers, bederven aan de lucht door CO_2 -opneming.

Phthalaat- en fosphaatbuffers zijn geschikt voor het maken van pastilles, maar zijn niet altijd even stabiel.

Bufferpastilles zijn makkelijk in het gebruik; daar het evenwel in de praktijk heel moeilijk is de bestanddelen zo goed te mengen, dat alle pastilles homogeen dezelfde samenstelling hebben, mag men hieruit bereide bufferoplossingen veiligheidshalve geen grotere nauwkeurigheid dan ± 0.05 pH toekennen.

De temperatuur van een buffer is zeer belangrijk. Zoals bekend is, daalt de pH van zuiver water van 7.04 bij 20°C tot 6.16 bij 100°C . Het pH-verloop van een buffer als functie van de temperatuur kan evenwel heel anders zijn. Er zijn, helaas, slechts weinig buffers, die, althans in een bepaald traject, onafhankelijk van de temperatuur zijn. Er zijn er zelfs ook, wier pH bij stijgende temperatuur stijgt! Men ike dus bij de temperatuur, waarvoor de waarde van de buffer is opgegeven. Om geen last te hebben van kleine afwijkingen van de formule van Nernst, zoals sommige glaselectroden die vertonen, kiest men de buffer, waarop wordt geijkt, met een pH-waarde dicht in de buurt van de te meten vloeistof.

Bij pH's boven 9 moet men verder rekening houden met het verschil in Na-ionenconcentratie tussen ijk-

buffer en te meten vloeistof, hetgeen een schijnbaar pH-verschil kan veroorzaken. Toevoegen van keukenzout aan de buffer tot een gelijke Na^+ -concentratie als de te meten vloeistof kan soms een effect op de pH van de buffer hebben. De noodzaak om op buffers te *ijken* is een van de weinige nadelen van de glaselectrode, hoewel men hierbij een mooie gelegenheid heeft de verdere meetapparatuur te controleren. Een pH-meting met glaselectroden kan nooit nauwkeuriger zijn dan de juistheid van de buffers, waarmee werd geijkt.

Vindt men abnormale pH-waarden, wantrouw dan in de eerste plaats de buffer, waarop werd geijkt!

Meetapparatuur.

Alvorens over te gaan tot een bespreking van de meetapparatuur is het waarschijnlijk nuttig, enkele begrippen te behandelen, welke samenhangen met de *nauwkeurigheid* van de meting.

Deze zijn:

1. De *absolute nauwkeurigheid* van de combinatie meettoestel met elektroden.
2. De *reproduceerbaarheid* van de met deze combinatie verrichte metingen.
3. De *gevoeligheid van het meetinstrument*.
4. De *afleesnauwkeurigheid* van het meetinstrument.

Bij een goed geconstrueerd apparaat behoren de nauwkeurigheden gaande van punt 1 naar 4 steeds groter te worden. Hoewel de wetenschappelijke gebruiker eigenlijk het meest geïnteresseerd is in punt 1, de absolute nauwkeurigheid, of bij een fabricage-procédé in punt 2, de reproduceerbaarheid, geven slechts de meest conscientieuze fabrikanten de grenzen hiervan voor hun apparaten op. Meestal wordt de, veel te gunstig liggende, gevoeligheid van het apparaat aangegeven of, wat nog erger is, de afleesnauwkeurigheid. Deze wordt dan nog eens extra vergroot door een meswijzer met spiegelschaal, of een zeer fijne schaalverdeling, zonder dat de absolute nauwkeurigheid hiermee gelijke tred houdt. Een schaaldeel tussen twee streepjes op de schaal behoort geen kleinere waarde aan te geven, dan de maximale afwijking van de absolute waarde, welke men van het instrument kan verwachten, onder normale bedrijfscondities. Een onderverdeling van de schaal in 0.01 pH bijv. is zinloos en zelfs misleidend, als de absolute nauwkeurigheid van het complete toestel met elektroden slechts ± 0.05 pH is.

De *meettoestellen* worden meestal onderverdeeld in compensatie-apparaten en direct aanwijzende meters, terwijl men van elk type uitvoeringen kent met voeding uit batterijen of uit het lichtnet.

Bij *compensatie-apparaten* vergelijkt men een over een instelbare weerstand afgetakte spanning met de spanning van het electrodensysteem. Een nul-instrument geeft hierbij aan, of beide spanningen gelijk zijn.

Bestaat deze instelbare weerstand uit een aantal decadenschakelaars met precisieweerstanden, dan kunnen deze de hoge nauwkeurigheid (bijv. $\pm 0.01\%$) van een precisie-weerstandsbank hebben.

Is dit evenwel een enkele draaibare potentiometer, dan kan men geen grotere lineariteit (en daarmee evenredige absolute nauwkeurigheid) dan 0.1 % ver-

wachten, d.i. over een bereik van bijv. 14 pH-delen een absolute nauwkeurigheid van ± 0.02 pH. De reproduceerbaarheid is slechts zelden beter.

Het zwakke punt ligt meestal in de onconstantheid van de spanning over deze instelbare weerstand. Bij apparaten met netvoeding is dit zelden beter dan 0.1 %; bij batterijvoeding daalt de spanning 0.1 tot 0.5 % per uur. Daar juist nauwkeurige metingen met de compensatiemethode vrij veel tijd kosten, kunnen deze spanningsveranderingen ernstig storen.

Het nulinstrument dient voldoende gevoeligheid bij de vereiste hoge inwendige weerstand te hebben, en mag bij de hoge weerstand van de glaselectrode geen variërende eigen asymmetrie-potentiaal vertonen. Daar de compensatie-spanning meestal geijkt wordt op een normaalelement met een veel lagere inwendige weerstand dan de glaselectrode, is het mogelijk, dat deze asymmetrie-potentiaal niet te voorschijn komt, maar „kortgesloten” wordt door het normaalelement. Bij ijken van de glaselectrode op buffers wordt deze asymmetriepotentiaal ongebruikelijk opgeteld bij de asymmetrie-potentiaal van de glaselectrode. Daar de nulinstrument-asymmetrie-potentiaal evenwel plotseling sterk kan verlopen, dient men met variaties rekening te houden.

Direct-aanwijzende pH-meters hebben dezelfde zwakheden als compensatie-toestellen. Bovendien dient de enorme versterking (de door het elektroden-systeem afgegeven energie wordt bijna een miljard maal versterkt om de wijzer van de meter te bewegen!) strikt lineair te geschieden.

Een grotere constantheid dan van ± 0.1 % mag niet worden verwacht over langere tijd. Daar de metingen evenwel zeer snel kunnen gebeuren en het hierdoor ook mogelijk is, herhaaldelijk tussendoor te ijken, kan, indien nodig, een grotere nauwkeurigheid worden gehaald.

Een verdere beperking van de nauwkeurigheid vormt hierbij het draaispoel-meetinstrument. Meestal is de absolute nauwkeurigheid hiervan niet groter dan 1 % van de volle schaalwaarde. De reproduceerbaarheid kan evenwel beter zijn.

Teneinde bij pH-meting met direct-aanwijzende instrumenten toch de hoogst mogelijke nauwkeurigheid te krijgen, wordt daarom het gehele pH-gebied verdeeld in enkele kleinere gebieden, die over de volle schaal van de meter zijn uitgestrekt. Op deze wijze, en bij herhaald ijken is practisch dezelfde nauwkeurigheid te bereiken als met een compensatie-instrument. Daar de metingen zeer vlug kunnen worden gedaan, is de kans op fouten door verandering in de te meten vloeistof kleiner.

Daar practisch alle pH-meters, zowel compenserend als direct-aanwijzend, tegenwoordig met een buizenversterker zijn uitgerust, hebben zij een zekere *opwarmtijd* nodig. Bij batterij-apparaten is deze meestal 10—15 minuten, bij toestellen met netvoeding meestal langer, soms tot drie kwartier, voordat de maximale nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid worden bereikt.

Deze langere duur wordt veroorzaakt door de indirect verhitte kathoden der meestal op onder-spanning brandende buizen, door de veel grotere warmtedissipatie van netspanningstoestellen, waardoor alle weerstanden en thermo-E.M.K.'s in het toestel eerst na lange tijd een constante waarde be-

reiken, en tenslotte door de eigenschappen van de netspanningsstabilisator.

Gebruikt men voeding uit het *lichtnet*, dan wordt de variërende spanning hiervan meestal in een apart gedeelte van het apparaat gestabiliseerd om daarna naar het eigenlijke meetgedeelte te worden gevoerd. Deze stabilisatie veroorzaakt de hogere prijs van lichtnetapparaten t.o.v. batterij-apparaten.

De plotselinge en grote netspanningsvariaties welke op de piekuren kunnen optreden, worden door de meeste pH-meters evenwel onvoldoende gestabiliseerd; men houde hiermede dus rekening bij zijn metingen. Door batterijen gevoede direct aanwijzende apparaten hebben geen aparte stabilisator, daar deze te veel energie gebruikt, en steunen ten hoogste op een stabiliserende schakeling in de versterker. Bij batterij-compensatie-apparaten bemerkt men het voortdurend verlopen van de batterijspanning zeer duidelijk, waardoor voor nauwkeurige metingen elk kwartier geijkt moet worden.

Onderhoud.

Bij het gebruik van pH-meters moeten de volgende algemene regels in acht worden genomen:

1. *Vocht* is de grootste vijand van een pH-meter, omdat het de noodzakelijke hoge ingangsweerstand en isolatie vermindert. 's Zomers heeft men hiervan veel meer last dan 's winters. Is een instrument een tijdlang niet gebruikt, dan zette men het een dag op een droge warme plaats. Een nacht in een droogstoof op circa 30° C is zeer heilzaam.

pH-meters met netvoeding dissiperen zoveel energie, dat zij zolang zij in bedrijf zijn warm en droog zijn. Het is daarom gunstig, de meter de gehele dag ingeschakeld te laten staan.

Weliswaar is men hierdoor eerder aan het eind van de levensduur van de buizen, maar de versterker-buizen in een pH-meter zijn meestal sterk onderbelast, zodat zij langer meegaan dan in een radio-apparaat. Bovendien verkort vaak in- en uitschakelen de levensduur van de buizen ook, zodat het beter is het apparaat maar aan te laten staan, dan het telkens in en uit te schakelen.

Tenslotte is de aanwijzing van een pH-meter pas behoorlijk constant nadat het gehele apparaat in temperatuurevenwicht is gekomen, wat circa 10 minuten tot een half uur na het inschakelen het geval is. Ook hierdoor kan men vlugger en nauwkeuriger werken met een apparaat, dat voortdurend aanstaat.

pH-meters met batterijvoeding moeten zo zuinig met de elektrische energie omspringen, dat de verwarming hierbij niet noemenswaard is. Ook put het de batterijen wel sterk uit, indien men het apparaat voortdurend aan laat staan. Hier is het op andere manier drooghouden dus van groot belang. Men denke er evenwel aan, dat warmte voor de batterij schadelijk is.

2. Fabrikanten leveren bij hun pH-meters een gebruiksaanwijzing met de bedoeling, dat deze gelezen en *herlezen* wordt. Elke pH-meter, ook de eenvoudigste, heeft bijregelmogelijkheden of andere onderhoudspunten, welke slechts met lange tussenpozen behoeven te worden gecontroleerd. Tegen de tijd, dat men hieraan zijn aandacht zou moeten geven, is de gebruiksaanwijzing zoek of vergeten, en of de gebruiker gaat fout meten, of hij voelt zich teleur-

gesteld door een niet helemaal zuiver werkend apparaat, terwijl dit de onbillijke beoordeling zwijgend over zich heen moet laten gaan.

Nog erger wordt de situatie, als men dan, zonder de gebruiksaanwijzing eerst weer eens door te lezen, het apparaat gaat „repareren”. Want vrijwel elke pH-meter heeft instelmogelijkheden, welke door de fabrikant zijn bijgeregeld en welke praktisch onbeperkt juist blijven, maar door een onoordeelkundig ingrijpen hopeloos kunnen worden ontregeld. Waarschijnlijk overlijden meer pH-meters door dergelijke operaties dan door werkelijke ouderdomskwalen. Bij de moderne pH-meters wordt het aantal instelmogelijkheden, welke door de gebruiker moeten worden verzorgd, tot een minimum gereduceerd; het aantal „inwendige” instellingen neemt daardoor toe.

3. De enige operatie, welke de fabrikant aan de gebruiker moet overlaten, is het *verwisselen* van eventuele *batterijen* en het inzetten van nieuwe *buizen*. Hierbij is het nuttig, dat men even noteert, welke verbindingen men losmaakt, zodat deze na de verwisseling weer op de juiste wijze hersteld worden. Het is nu eenmaal een feit, dat men zeer gauw vergeet „hoe dat draadje ook weer heeft gezeten”.

4. De *buizen* zijn het tere punt van een pH-meter; meestal zijn zij speciaal uitgezocht of voorbehandeld, en bovendien van een type, dat niet in elke radiowinkel is te krijgen. Bij de aanschaf van een instrument is het daarom zaak, dat men zich zeer goed oriënteert omtrent de vervangingsmogelijkheden van de buizen.

Hoewel tegenwoordig de kwaliteit en levensduur van de buizen zeer goed zijn, blijven het tere onderdelen, waaraan in een pH-meter buitengewoon zware eisen worden gesteld.

Ongeveer de helft van de klachten over het slecht functioneren van een pH-meter komen daardoor op rekening van de buizen.

5. Andere onderdelen, die nogal eens aanleiding kunnen geven tot storingen zijn de schakelaars en draaipotentiometers. *Contacten* functioneren nl. alleen goed tussen blanke metaaloppervlakken, en de atmosfeer van een laboratorium laat een metaaloppervlak niet lang blank. Een aantal malen snel heen en weer draaien of schakelen schuurt het enigszins vervuilde oppervlak vaak voldoende schoon.

Ook de veercontacten tussen buis en buishouder kunnen een bron van storing vormen. Een eenvoudige diagnose op een slecht contact in het apparaat is een lichte tik op een zij- of bovenvlak. Verspringt hierdoor de aanwijzing, dan heeft men met een slecht contact in het apparaat of een fout in een der buizen te maken. Het herstellen van een slecht contact in het apparaat dient men echter aan een specialist over te laten.

6. De kast van een pH-meter dient goed *geaard* te worden om een behoorlijke afscherming tegen handeffect e.d. te geven. Een goede aardleiding is kort, en deugdelijk aan de waterleiding gesoldeerd. Klemverbindingen zijn onbetrouwbaar.

Batterijtoestellen met een ingebouwd compartiment voor elektroden plus meetvat behoeven niet te worden geaard.

7. Abnormale meetwaarden kunnen voorkomen als de te meten vloeistof een verbinding heeft met de aarde, bijv. door een nat bekerglas in een plas, die

tot aan de metalen kast van de meter reikt, of bij metingen in metalen vaten. De meeste meters zijn nl. ongeschikt voor het meten in *geaarde vloeistoffen*. Ook bij meters, die hiervoor wel geschikt zijn, kunnen storingen optreden als de verbinding van de meetvloeistof met aarde aanleiding geeft tot de vorming van een galvanisch element. Is nl. de calomelelectrode (via het apparaat) of de kast ook geaard, doch op een andere wijze, dan kunnen in dit aard-circuit elektrische stromen gaan lopen, die over de inwendige weerstand van de calomelelectrode een extra spanningsverval geven, dat met de elektrodenpotentiaal meegemeten wordt. Deze storing kan worden opgeheven door een calomelelectrode met zeer lage inwendige weerstand te gebruiken, of de verbinding tussen toestel en aarde te verbreken en het toestel goed geïsoleerd, bijv. op stukjes perspex of ander goed isolatiemateriaal (geen hout!) op te stellen.

Tenslotte een enkel woord over *registrerende* pH-meters. Men registreert soms de pH door een schrijvende milli-ampèremeter op een direct aanwijzende pH-meter aan te sluiten. Voor kortstondige metingen, bijv. titraties, is dit een bruikbare methode. Voor langdurige waarnemingen, bijv. in fabrieken, is deze combinatie niet voldoende betrouwbaar. Hiervoor zijn speciale instrumenten voor permanente montage geconstrueerd, die een geheel aparte klasse vormen. Vooral aan het electrodensysteem worden hierbij zeer zware eisen gesteld, indien dit voor continu-metingen in een pijpleiding moet worden ingebouwd. Ook de boven gesignaleerde moeilijkheden bij metingen in een geaard vat treden hierbij op. Bij het meten van stromende vloeistoffen met een zeer laag electrolytgehalte kunnen bovendien stromingspotentialen ontstaan van vele tientallen millivolts. Is de vloeistofstroom constant, dan kunnen deze stromingspotentialen in het toestel worden gecompenseerd (als een schijnbare asymmetrie-potentiaal).

Bij deze kostbare apparaten behoort de fabrikant speciale aanwijzingen voor aanleg en onderhoud te geven.

Samenvatting.

Door de veelzijdige toepassingsmogelijkheden heeft de pH-meting met glaselektroden de andere methodes van pH-meting grotendeels verdrongen.

Met de moderne elektroden en meettoestellen is een absolute nauwkeurigheid van ± 0.1 pH en een reproduceerbaarheid van ± 0.05 pH zonder overmatig ingewikkelde voorzorgen in het gebied van 2 tot 9 pH goed te bereiken.

Bij het toenemen van de vereiste nauwkeurigheid stijgt de vereiste zorgvuldigheid bij de meting snel.

De verschillende punten, waarop hierbij moet worden gelet, zijn toegelicht, zowel wat betreft het electrodensysteem, de te meten vloeistof, het ijkken, als de te gebruiken meettoestellen.

Discussie.

Ir. v. d. Stoep: Van welke orde van grootte is het z.g. handeffect bij de pH-meting?

Antwoord: Onder de meest ongunstige omstandigheden, dus als alle factoren tegenwerken, kan de hele schaal van 1—14 bestreken worden. Meestal zijn de verbindingsskabels afgeschermd en zijn al andere voorzorgen genomen. In dat geval zijn soms fouten mogelijk van enige tienden, maar meestal van enige honderdsten.

Hr. Wervers: Wat zijn de moeilijkheden bij continue pH-meting in de industrie?

Zal men last kunnen krijgen van electrostatische oplading

der elektroden tengevolge van de stroming? Hoe lost men de problemen der vervuiling op?

Antwoord: De continue meettechniek is eerst sinds 1945 in opkomst; de moeilijkheden zijn dus nog niet geheel te overzien. Moelijkheden ten gevolge van stromingspotentialen in electrolytarme vloeistoffen zijn denkbaar.

Fabrikanten nemen speciale maatregelen tegen vervuiling. Men dient tenslotte wel in aanmerking te nemen, dat metaalpijpleidingen de vloeistof aarden en dit eist speciale inrichting van de meetapparatuur. Men kan bijv. het meettoestel „zwevend“ t.o.v. aarde opstellen in een kooi volgens Faraday (in de praktijk de metalen kast van het toestel).

Ir. v. d. Lek: Hoe is de samenstelling van de binnenvloeistof van de glaselectrode en van het draadje daarbinnen?

Antwoord: Het draadje is van Ag met een laagje AgCl_2 ; de vloeistof bevat Cl -ionen en een buffer.

Ir. Zeegers: Welke zijn de verschijnselen, welke optreden bij het dehydrateren van de glasmembraan tijdens de pH-meting?

- ¹⁾ *Aten, A. H. W., Boerlage, Louise en Garssen, J. E., Glaselectroden, Chem. Weekbl. 37, 158 (1940). 5 Lit. ref.*
- ²⁾ *Dole, Malcolm, The Glass Electrode, 332 p. 8°; 2nd print 1947, John Wiley & Sons Inc., New York (Chapman & Hall Ltd., London).*
- ³⁾ *Kratz, Ludwig, Die Glaselectrode und ihre Anwendungen, 377 p. 8°; 1950, Steinkopff, Frankfurt a/Main.*

Zijn er glaselectroden, die dit slechts in geringe mate vertonen?

Antwoord: Bij de dehydratatie van het glashuidje zal er een foutieve E.M.K. ontstaan. Dit probleem is nog allerm minst uitgewerkt.

Waarschijnlijk zijn de glaselectroden, welke geschikt zijn voor hoge temperaturen, ook veel beter bestand tegen dehydratatie, daar deze minder gehydrateerd zijn. In het algemeen zijn fouten door onvoldoende dehydratatie alleen te verwachten bij langer dan 10 minuten meten bij pH kleiner dan 1.

Dr. Mendlik: Bij lang niet-gebruiken moet de glaselectrode bewaard worden in glycerine. Onttrekt deze glycerine geen water aan de gel-huid van de glaselectrode, zodat weer foutieve metingen kunnen ontstaan?

Antwoord: Hiervan hebben wij in de praktijk nooit iets bemerkt.

Amsterdam, Juni 1950.
Electrofact N.V.

- ⁴⁾ *Watson, F. J., Chem. Eng. Mining Rev. 20, 59 (1927).*
- ⁵⁾ *Hubbard, D., Hamilton, E. H. and Finn, A. N., J. Research Natl. Bur. Standards 22, 339 (1939).*
- ⁶⁾ *Jordan, D. O., Studies with the Glass Electrode in Alkaline Solutions. Trans. Faraday Soc. 34, 1305 (1938). 8 Lit. ref.*
- ⁷⁾ *Sokolof, S. I. und Passynsky, A. H., Über Glaselectroden. Z. physik. Chem. A 160, 366 (1932). 15 Lit. ref.*

Verslag van de Analystexamens in 1950

A. Analystexamen eerste gedeelte, inclusief Vereenvoudigd Analystexamen eerste gedeelte, Materiaalanalystexamen eerste gedeelte en Examen algemene ontwikkeling.

Het schriftelijke gedeelte van het analystexamen eerste gedeelte in 1950 werd op 16 Februari te Amsterdam, Bergen op Zoom, Deventer, Eindhoven, 's-Gravenhage, Groningen, Maastricht, Rotterdam en Utrecht gehouden. Het na-examen, het z.g. ziekenexamen, voor kandidaten, die door ziekte verhinderd waren op 16 Februari aan het examen deel te nemen, vond te Utrecht plaats op 14 Maart d.a.v.

Het mondelinge en praktische gedeelte van het examen werd grotendeels in de maand April afgenomen in Alkmaar, Amsterdam (4 commissies), Delft, Eindhoven, 's-Gravenhage, Groningen, 's-Hertogenbosch, Maastricht, Nijmegen, Rotterdam, Utrecht (2 commissies), Wageningen (2 commissies) en Zutphen, totaal door 18 commissies.

Voor het examen hadden zich 1514 kandidaten aangemeld, van wie 6 voor het vereenvoudigde analystexamen. Bovendien hadden zich 18 kandidaten aangemeld in het bezit van verklaring A, die dus alleen aan het examen in praktische manipulaties zouden deelnemen, terwijl tegelijkertijd aan 6 kandidaten voor het materiaalanalystexamen eerste gedeelte het examen werd afgenomen. In totaal dus 1538 kandidaten.

Voor het examen plaats vond trokken zich 23 kandidaten, die zich voor het normale analystexamen hadden aangemeld, terug. Het schriftelijke examen

werd dus afgelegd door 1491 kandidaten plus 6 kandidaten voor het materiaalanalystexamen. In totaal dus 1497 kandidaten. Op grond van de resultaten van dit schriftelijke examen werden 476 kandidaten afgewezen, onder wie 2 voor het vereenvoudigde examen.

Voor het mondelinge en/of praktische examen werden dus opgeroepen 1015 kandidaten benevens 5 voor het materiaalanalystexamen. Behalve deze 5 namen er van deze 1015 kandidaten tenslotte 1004 aan het examen deel.

Het diploma van het analystexamen eerste gedeelte werd uitgereikt aan 654 kandidaten, dat van het vereenvoudigde analystexamen eerste gedeelte aan 3 kandidaten en dat van het materiaalanalystexamen eveneens aan 3 kandidaten.

De bijzonderheden van deze examens zijn samengevat in de tabellen I t/m V, waarin ter vergelijking tevens de overeenkomstige waarden voor de jaren 1948 en 1949 zijn opgenomen. De kandidaten voor het Materiaalanalystexamen eerste gedeelte zijn in deze tabellen buiten beschouwing gelaten.

In de tabel VI is als gebruikelijk opgenomen welk verband er bestond tussen de resultaten der kandidaten en hun vooropleiding, d.i. het genoten onderwijs voor zij een cursus ter opleiding voor het analystexamen volgden. De tabel heeft betrekking op de 1491 kandidaten, die aan het analystexamen eerste gedeelte deelnamen, inclusief dus die van het vereenvoudigde analystexamen, doch exclusief die van het Materiaalanalystexamen.

Tabel I.
Uitslagen schriftelijk examen.

	1948	1949	1950
Aantal kandidaten	1059	1251	1491
Natuurk. schrift. onvoldoende	27.6 %	49.4 %	36.2 %
Scheik. " "	33.5 "	35.7 "	36.9 "
Afgewezen na schriftelijk	27.3 "	36.9 "	31.9 "
Vrijstelling van Natuurk. en Scheik.	9.2 "	6.2 "	6.9 "
" " alleen van Scheikunde	3.9 "	9.5 "	6.1 "
" " " Natuurk.	20.4 "	5.4 "	9.4 "

Tabel II.
Uitslagen mondeling en practisch examen.
(Inclusief herexamen praktische manipulaties).

	1948	1949	1950
Aantal kandidaten	776	795	1022
Geslaagd	59.4 %	61.0 %	64.3 %
Afgewezen	40.6 "	39.0 "	35.7 "
van wie:			
na mondeling	21.5 "	23.0 "	22.0 "
na practisch	19.1 "	16.0 "	13.7 "
met verklaring A	7.9 "	7.4 "	4.8 "
" " B	8.5 "	5.9 "	7.4 "

Tabel III.
Totale uitslagen.
(Exclusief materiaalanalystexamens en kandidaten,
die alleen examen in praktische manipulaties aflegden).

	1948	1949	1950
Geslaagd	43.2 %	38.2 %	44.1 %
Afgewezen	56.8 "	61.8 "	55.9 "

Tabel IV.
Vereenvoudigd analystexamen eerste gedeelte.

	1948	1949	1950
Aantal kandidaten	8	9	6
Geslaagd	4	2	3

Tabel V.
Materiaalanalystexamen eerste gedeelte.

	1948	1949	1950
Aantal kandidaten	3	4	6
Geslaagd	2	1	3

De resultaten van de mannelijke en vrouwelijke kandidaten zijn neergelegd in tabel VII.

Van de 365 na het mondelinge en praktische gedeelte afgewezen kandidaten namen in September van dit jaar 49 kandidaten, aan wie een verklaring A en 77 kandidaten aan wie een verklaring B was uitgereikt of aan wie dit om andere redenen toegestaan was, aan een mondeling en/of practisch herexamen

deel. Aan 45 kandidaten met verklaring A en aan 56 kandidaten met verklaring B kon daarbij alsnog het diploma van het analystexamen eerste gedeelte worden uitgereikt. Wij herinneren er hierbij aan, dat verklaring B werd uitgereikt aan die kandidaten die met een cijfer 4 voor praktische manipulaties waren afgewezen en die niet voor verklaring A in aanmerking kwamen.

In totaal behaalden in 1950 dus 758 kandidaten het diploma van het Analystexamen eerste gedeelte, inclusief 3 die het diploma van het vereenvoudigde examen ontvingen.

Het in tabel VII vermelde aantal der mannelijke geslaagden steeg door het herexamen tot 281, dat der vrouwelijke kandidaten tot 487, het percentage „geslaagd” resp. tot 51.6 % en 51.5 %.

Het feit, dat de herexamens niet in September, doch eerst eind October—begin November afgenomen werden — waardoor de kandidaten de gelegenheid geboden werd, zich na de zomervacantie nog enige tijd op het examen voor te bereiden —, heeft vooral op de resultaten van de kandidaten met verklaring B een gunstige invloed gehad. Niet alleen was het percentage geslaagden van deze groep (74 %) hoger dan in de beide vorige jaren, toen het ± 60 % bedroeg, doch ook in de voor het praktische examen toegekende cijfers kwam de verbetering tot uiting. Daarentegen waren de bij het mondelinge gedeelte van het herexamen behaalde cijfers vaak teleurstellend en veelal lager dan de in het voorjaar behaalde cijfers.

Examen algemene ontwikkeling.

Het examen algemene ontwikkeling werd als gebruikelijk geheel schriftelijk afgenomen. Het vond op 15 December 1949 plaats te Utrecht, 's-Gravenhage, Groningen, Deventer en Maastricht.

Aan het examen namen 271 kandidaten deel, van wie 186 uitstel van het analystexamen eerste gedeelte hadden verzocht. In totaal slaagden slechts 107 kandidaten of 39.5 %, van wie 67 van de 186 uitstellers of 35.8 % en 40 van de 85 niet-uitstellers of 47.1 %. In tabel VIII is deze uitslag naast die van 1949 weer gegeven.

Tabel VI.
Verband tussen resultaten der kandidaten voor het analystexamen eerste gedeelte en hun vooropleiding.

1950	H.B.S. 5-j. c. B. Gymnasium B.	H.B.S. 5-j. c. A. Gymnasium A. Midd Meisjes- school	H.B.S. 3-j. c. Mulo B of A met algebra en meetkunde Handelschool	Bepaalde voor- opleiding (ex. algemene ont- wikkeling)
Aantal cand.	523	132	651	166
Geslaagd	316	46	238	42
Geslaagd in %	60.4 %	34.9 %	36.6 %	25.2 %
1949	62.8 %	27.4 %	35.6 %	24.7 %

Tabel VII.
Resultaten van mannelijke en vrouwelijke kandidaten voor het analystexamen eerste gedeelte.

	Aantal	Geslaagd	Percentage 1950	Percentage 1949
Mannelijke kandidaten	545	235	43.1 %	33.0 %
Vrouwelijke kandidaten	946	432	45.7 "	39.7 "

Tabel VIII.
Uitslag examen algemene ontwikkeling.

	1950			1949		
	Aantal cand.	Geslaagd	Geslaagd in %	Aantal cand.	Geslaagd	Geslaagd in %
Uitstellers	186	67	35.8 %	214	99	46.2 %
Niet-uitstellers	85	40	47.1 "	67	45	67.2 "
Totaal	271	107	39.5 %	281	144	51.2 %

Het examen algemene ontwikkeling, behorende bij het in 1950 afgenomen Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte werd, om redenen, die reeds in het Verslag van de Analystexamens in 1949 (zie Chem. Weekblad 45, 843 (1949)) vermeld zijn, ditmaal voor de eerste maal afgenomen vóór het schriftelijke gedeelte van het Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte.

Deze nieuwe regeling, die het mogelijk maakt, dat zij die afgewezen worden, niet tot het Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte worden toegelaten, heeft goed voldaan.

B. Analystexamen tweede gedeelte voor diploma A.

Voor dit examen meldten zich 176 kandidaten aan, van wie 173 aan het examen deelnamen. Deze werden tussen half Augustus en half October geëxamineerd door 10 commissies, nl. te Alkmaar, Amsterdam, Delft, 's-Hertogenbosch, Maastricht/Geleen, Nijmegen, Rotterdam, Utrecht, Zutphen en Wageningen.

De uitslag van deze examens in vergelijking met die van 1949 is opgenomen in tabel IX.

Tabel IX.
Uitslag analystexamen II A.

Jaar	Aantal cand.	Geslaagd	Geslaagd in %
1950	173	108	62 %
1949	145	93	63 "

C. Analystexamen tweede gedeelte voor diploma B.

Voor dit examen meldten zich 49 kandidaten aan. Van deze trok zich een kandidaat tijdens het examen terug. Het examen vond in September in Amsterdam en Delft plaats.

De uitslag van het examen is in vergelijking met die van 1949 in tabel X neergelegd.

Tabel X.
Uitslag analystexamen II B.

Jaar	Aantal cand.	-Geslaagd	Geslaagd in %
1950	49	31	63.3 %
1949	36	16	44.4 "

Tabel XI.
Uitslag Klinisch Analystexamen eerste gedeelte.

	1950			1949		
	Aantal cand.	Geslaagd	Geslaagd in %	Aantal cand.	Geslaagd	Geslaagd in %
Januari	126	77	61.1 %	81	56	69.1 %
Juni	146	83	56.8 "	131	50	38.2 "
Totaal	272	160	58.8 %	212	106	50.0 %

Tabel XII.
Uitslag Klinisch Analystexamen tweede gedeelte.

	Plaats	Februari			Juli			Totaal		
		Aant. cand.	Gesl.	Gesl. in %	Aant. cand.	Gesl.	Gesl. in %	Aant. cand.	Gesl.	Gesl. in %
1950	Utrecht	39	27	69 %	69	43	62 %	108	70	65 %
	Leiden	32	21	66 "	52	35	67 "	84	56	67 "
	Totaal	71	48	68 %	121	78	64 %	192	126	66 %
1949	Utrecht	32	19	59 %	62	40	64 %	94	59	62 %
	Leiden	39	27	69 "	59	29	49 "	98	56	57 "
	Totaal	71	46	65 %	121	69	57 %	192	115	60 %

Tabel XIII.
Uitslag Botanisch Analystexamen eerste gedeelte.

	Aant. cand.	Geslaagd	Geslaagd in 0,0	Opmerkingen.
1950	14	8	57 0/0	Herexamen bepaalde vakken 3 cand.
1949	15	9	60 "	" " " 3 "

In verband met de minder gunstige resultaten van het onderdeel „kennis van elektrische apparaten” moge er hier ter plaatse nogmaals op gewezen worden, dat de stof hiervoor bijv. aan de hand van „Beknopt Leerboek der Electrotechniek” van Ir. J. R. Isbrücker (Nijgh en van Ditmar N.V., Rotterdam) kan worden bestudeerd.

D. *Klinische analystexamens.*

Alle klinische analystexamens werden in 1950 tweemaal afgenomen, het eerste gedeelte in Utrecht, het tweede gedeelte in Leiden en Utrecht.

a. *Klinisch analystexamen eerste gedeelte (I C).*

De resultaten zijn samengevat in tabel XI, waarin ter vergelijking tevens die van 1949 zijn opgenomen.

b. *Klinisch analystexamen tweede gedeelte, diploma C.*

In tabel XII zijn de resultaten samengevat, terwijl

ter vergelijking dezelfde tabel voor 1949 is opgenomen.

E. *Botanische analystexamens.*

a. *Botanisch analystexamen eerste gedeelte (I F).*

Het examen vond in September te Wageningen plaats. Het resultaat treft men in tabel XIII naast dat van 1949 aan. De kandidaten, die in September 1949 een herexamen kregen slaagden hiervoor in Januari 1950 allen.

b. *Botanisch analystexamen tweede gedeelte, diploma F.*

Het examen, waaraan 7 kandidaten deelnamen, werd in September te Wageningen afgenomen. Er slaagden 6 kandidaten. Een candidate kreeg een herexamen in enkele vakken, waarvoor zij in November j.l. slaagde. In 1949 waren er 8 kandidaten voor dit examen; aan 7 werd het diploma uitgereikt.

Laboratoriummededelingen

De kleur van het Laboratorium

door J. H. Förch

542.1 : 331.043.56

Enige aandacht wordt geschonken aan de kleur van het verwerk in het laboratorium.

Bij kleurbeoordelingen en kleurvergelijkingen, welke toch in ieder laboratorium voortdurend plaats hebben, kan men, zonder er zich van bewust te zijn, ten eerste gehinderd worden door de kleur van de omgeving. Het is daarom verwonderlijk, dat men voor het laboratorium nog niet een meest geschikte standaardkleur heeft aanvaard. Men kan dan ook een heel gamma van roodbruin via hardgeel en groen naar blauwgrijs tegenkomen.

Zelf zijn wij bijv. nog in het bezit van een zaal, welke in olijfgroen is gehouden, met het ijzerwerk in cobaltblauw, terwijl tegen te hinderlijke zon de bovenhelft van de ramen van gele ruitjes zijn voorzien.

Het is in een dergelijke zaal niet mogelijk bij daglicht voor het raam een kleur juist te beoordelen, daar het effect dan hetzelfde is als wanneer men een gekleurde bril zou afzetten. Het oog is ongevoelig geworden voor de overheersende kleur in de zaal en herstelt zich slechts zeer langzaam (in uiterste gevallen eerst in ca. 50 minuten).

Zo bezien zou men slechts kunnen kiezen uit mengsels van zuiver wit en zuiver zwart. Daar een laboratorium voor alles licht behoort te zijn, dient men, indien een kleur wordt gekozen, daar zoveel wit bij te mengen als maar even is te verantwoorden.

Er is een belangrijke factor welke de keuze van de kleur bepaalt. Ofschoon niet alle personen er

even gevoelig voor zijn, ondergaat toch ieder de invloed van de omgeving; een invloed welke niet nauwkeurig te omschrijven is, doch die men vagelijk weergeeft als warm, vrolijk, vriendelijk, zacht, koud, kil enz., waarbij zuiver grijs als doods wordt aangeduid.

Of het personeel zich in het laboratorium thuis voelt, het een sombere, deprimerende omgeving vindt of het beschouwt als een vrolijke werkruimte, kortom hoe de geest is in het laboratorium, hangt voor een deel af van de kleur. We moeten dus een compromis vinden tussen de beide hierboven besproken eisen, waarbij wij dan vanzelf komen tot de zeer lichtgrijze pasteltinten. Voor de zoldering en zo mogelijk het bovendeel van de muur kan geen verschil van mening bestaan; deze moeten zuiver wit zijn. Voor de wanden kan men praktisch niet anders kiezen dan wit, gebroken met een spoortje gele oker, waarbij men rekening moet houden met nadonkeren. Grijze en groen of blauwgrijs getinte wanden voldoen niet en maken het geheel kil.

Voor het houtwerk is de keuze iets ruimer. Stelt men kleurneutraliteit van de zaal als eis, dan kiest men voor het hout de complementaire kleur van de wand, dus iets meer naar de „korte” kant van het spectrum; stelt men de invloed van de omgeving hoger, dan kiest men een pasteltint iets meer naar de „lange” kant.

Een goede combinatie voor het eerste geval is bijv. Ripolin nr 76, gemengd met wit.

Voor het tweede geval is een combinatie welke prettig aandoet bijv. wit, gebroken met weinig gele oker en een spoortje zwart, of Ripolin nr 47, eventueel gemengd met wit.

Voor leidingen e.d. kieze men bij voorkeur de kleur van de achtergrond. Scherpe contrasten moeten zoveel mogelijk worden vermeden. Zwarte verticale

leidingen of lijsten kunnen bij aflezen van thermometers, buretten enz. zeer storen; een donker tafelblad tegen een lichte muur kan bij bepaald soort werk, bijv. gasanalyses, onnodig vermoeien daar het oog zich hierbij beurtelings op een lichte en een donkere achtergrond moet instellen.

In een effen, lichte en contrastloze omgeving komt de inventaris beter naar voren, hetgeen ook de netheid weer in de hand werkt.

Boekbesprekingen

92 (Jan Ingenhousz)

Howard S. Reed, Professor of plant physiology, Emeritus, University of California: J a n I n g e n h o u s z, Plant Physiologist, with a history of the discovery of photosynthesis. Volume II, no. 5/6. The Chronica Botanica Co., Waltham, Mass. U.S.A., N.V. Erven P. Noordhoff, Groningen, importeurs, 1949, 111 blz., 17 × 26 cm, 8 platen en 11 figuren, ingen. \$ 3.00.

In dit boek wordt het klassieke werk van Ingenhousz over de invloed van het licht op de groene plant herdrukt naar de tekst van de Engelse editie van 1779. De lezer wordt getroffen door de eenvoud van de experimenten van deze Nederlandse cosmopoliet (Ingenhousz studeerde in Leuven, Leiden, Parijs en Edinburg; vestigde zich te Londen na enige jaren verblijf in Breda, werd daarna lijfarts van Maria Theresia en bracht de laatste twintig jaren van zijn leven in Londen door, omdat hij in Wenen niet genoeg tijd overhield voor zijn wetenschappelijke werk).

Het boek bevat een biografische schets, waarin ook aantekeningen over enkele van zijn beroemde tijdgenoten (Sir John Pringle, Scheele, Priestley etc.) te vinden zijn. Dan volgt een overzicht van de chemische onderzoekingen, die tot de ontdekking van de fotosynthese geleid hebben. Natuurlijk speelt hier de phlogistontheorie een grote rol.

Een overzicht over zijn planten-physiologische onderzoekingen en enkele historiografische aantekeningen volgen hierna. De hoofdschotel vormt de tekst van zijn boek van 1779. De tegenwoordige stand van zaken wordt door Reed telkens vermeld.

Enkele pagina's uit de Franse editie (1789) en twee aardige brieven van Benjamin Franklin aan Ingenhousz besluiten het boek. Voor elke liefhebber van de historie der wetenschap een aanbevelenswaardig boek.

H. L. Booij.

* * *

543

Dipl. Ing. Dr. techn. Heribert Grubitsch, dzt. Gastprofessor an der Technischen Hochschule Helsinki. A n o r g a n i s c h - p r ä p a r a t i v e C h e m i e. Arbeitsmethoden und ausgewählte Beispiele. Wien, Springer-Verlag, 1950, XXIII + 479 pag., 222 fig., 20,5 × 13,5 cm, \$ 7.—.

Dit boek is door de auteur gesplitst in twee gedeelten, nl. een algemeen en een speciaal gedeelte, ieder omvatende 230 bladzijden.

Het algemeen gedeelte heeft betrekking op de „Arbeitsmethoden“, waarvan de ondertitel spreekt, en behandelt alle denkbare technische maatregelen en verrichtingen, die bij de bouw van apparaturen en bij de bereiding en zuivering van praeparaten kunnen voorkomen. Dit gedeelte kan gezien worden als een afzonderlijk boek

van hetzelfde genre als Wittenbergers Chemische Laboratoriumstechnik. Het is rijk aan praktische wenken en instructieve beschouwingen en daarom een alleszins bruikbaar addendum op een boek met anorganische bereidingsvoorschriften.

Het speciale gedeelte behandelt de bereiding van enkele elementen en van tientallen verbindingen w.o. ongeveer 20 complexe Co, Ni en Cu-verbindingen. De praeparaten zijn, afhankelijk van de moeilijkheid en de gevaren der bereiding, geënclassificeerd in 5 groepen.

Bij veel voorschriften ontbreekt een rendementsopgave. Dit geeft dit omvangrijke en in vele opzichten respectabele werk, dat zo de indruk wekt vrijwel uitsluitend op litteratuurgegevens te rusten, een minder betrouwbaar cachet dan bijv. de uitgave van McGraw-Hill Book Company: Inorganic Synthesis, waarvan thans 3 delen verschenen zijn onder de garantie, dat de gegeven bereidingsvoorschriften alle experimenteel getoetst zijn op praktische uitvoerbaarheid en op bereikbaar rendementsniveau.

Niettemin mag het boek van Grubitsch een aanwinst voor het documentair arsenaal der praeparatieve anorganische chemie genoemd worden.

A. E. Schouten.

* * *

542

Drs. L. P. Edel, Chemische Preparaten. Handleiding voor het maken van allerlei anorganische en organische stoffen ten behoeve van docenten, analisten en hen, die chemische producten vervaardigen. 2e druk, N.V. Uitgevers Maatschappij AE. E. Kluwer, Deventer—Djakarta, 1950, 208 blz., 69 fig., 9 tab., 15,5 × 21,5 cm, prijs geb. f 5,75.

De eerste druk van dit werk is besproken in Chem. Weekblad 38, 292 (1941). Aan de tweede druk zijn enkele praeparatieve voorschriften toegevoegd; de opzet van het boekje is ongewijzigd. Het heeft dan ook zijn goede en minder goede eigenschappen behouden.

De goede zijn: het geven van een lange reeks voorschriften voor het bereiden van praeparaten, die lang niet alle gemakkelijk elders te vinden zijn; de gewoonlijk volledige en duidelijke beschrijving; de relatief lage prijs voor een verzameling van 163 anorganische en 205 organische praeparatieve voorschriften.

Bezwaren zijn: het volstrekt ontbreken van reactievergelijkingen, die m.i. ook in een zuiver *practisch* boek moeten worden gegeven (theoretische verklaringen zijn niet vereist); het zelden vermelden van opbrengsten; het niet steeds opgeven van de modernste bereidingswijze.

Toch zal het werkje het beperkte doel, dat de schrijver zich gesteld heeft, zeker bereiken.

M. J. D. van Dam.

R. E. Kirk and D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. Volume 2: Anthrone to carbon(arc). 1948, XVI + 915 pp. Volume 3: Carbon (cont'd) to Cinchophen. 1949, XVI + 955 pp. Volume 4: Cineole to Dextrose. 1949, XVI + 969 pp. Volume 5: Di- to Explosions. 1950, XVI + 992 pp. The Interscience Encyclopedia Inc., New York, 19 × 27 cm, each volume \$ 20.00 (geb.). (Complete in 10 volumes, 2 to 3 volumes to appear per year).

De verwachtingen, die bij de verschijning van het eerste deel van deze Encyclopedia waren gewekt ten aanzien van het gehele werk (zie de bespreking in Chem. Weekblad, 44, 478, (1948)) zijn door de nu voor ons liggende vier volgende delen niet beschaamd. Met voldoening kan worden geconstateerd, dat ook de delen 2 t/m 5 op een hoog peil staan.

Opvallend en verheugend is de steeds meer blijkende breedheid van opzet, welke aansluit in het bijzonder bij de Amerikaanse opvatting van de taak van de „chemical engineer”. De hoofdstukken over technische gegevens van dakbedekkingen, de verbinding van pijpleidingen, reiniging van kleding, e.a., leggen hiervan getuigenis af.

De beproefde methode van behandeling der onderwerpen door een groot aantal experts is zoals van zelf spreekt aangehouden. Het resultaat is over het algemeen zeer goed.

Het bovenstaande neemt niet weg — en dit is door de grote hoeveelheid stof niet anders te verwachten — dat er op bepaalde punten wensen overblijven. Enkele zullen hier worden genoemd.

Naar de mening van de recensent dienen de auteurs er voor te waken zelfs maar de schijn op zich te laden van de encyclopedie op bepaalde plaatsen een leerboek te willen maken. Het zou een winst voor de encyclopedie zijn, indien bijdragen zoals „Calculations” uit het werk zouden verdwijnen, daar deze niet in het raam passen.

Het is recensent opgevallen, dat het bekende werk van A. Eucken en M. Jakob, *Der Chemie Ingenieur*, niet is opgenomen bij de lijst van veel geraadpleegde boeken. Het verdient hier zeker een plaats.

Ten aanzien van bepaalde onderwerpen zou men gaarne wat minder specifiek Amerikaanse details zien, zoals de historie van de Amerikaanse kleurstofindustrie, en deze te doen vervangen door de geschiedenis van de Europese kleurstofindustrie, die in verband met de oorsprong der kleurstofindustrie belangrijker is.

Bij de destillatie had het aanbeveling verdiend om aan de berekening van de grootte van een destillatiekolom uit de enthalpy-samenstellingen diagrammen meer aandacht te schenken.

Alhoewel vergeleken met het eerste deel meer illustraties van bestaande technische apparaten zijn opgenomen, ware het gewenst dit aantal nog meer te vergroten.

Resumerend kan worden gezegd, dat de inhoud en uitgave zich op een hoog peil handhaven. De aanbeveling na de verschijning van het eerste deel gegeven, kan hier worden herhaald. In het bijzonder zal het werk zijn plaats dienen te vinden in de bibliotheken van chemische industrieën en van laboratoria, die zich met de chemische technologie bezig houden. De prijs van het werk — na de devaluatie nog meer gestegen — zal voor de meeste particulieren veel te hoog zijn.

P. M. Heertjes.

669.71.018

S. A. J. Sage, *Aluminium and its alloys*. Mechanical world monographs — 50, Emmott & Co., Ltd., Manchester, 1948, 12,5 × 18,5 cm, 44 pp., prijs 2/6.

Dit boekje geeft een korte opsomming van de belangrijkste mechanische eigenschappen en de bestandheid tegen corrosie van aluminium en van de belangrijkste groepen van zijn allieges.

Uiteraard is het niet wel doenlijk in een dergelijk klein bestek ook nog beschouwingen hierover te geven, zodat deze vrijwel geheel ontbreken.

Het boekje besluit met een litteratuuropgave, die 32 titels omvat.

Voor de lezers van dit blad is het werkje m.i. van geen betekenis.

H. Ph. Baudet.

373[5].001.7

Dr. J. G. Vogel, *Richtlijnen tot ordening van het middelbaar onderwijs, in het bijzonder de natuurwetenschappelijke vakken*. J. Muuses, Purmerend (z.j.), 28 pp., 24 × 16 cm, f 0.60. (Overdruk uit Vernieuwing van Opvoeding en Onderwijs, no's 63 en 64).

Dit rapport verdient de belangstelling van allen, die aan het onderwijs de betekenis toekennen, die het verdient. Het is merkwaardig, dat van research op dit gebied nog geen sprake is. Het gehele onderwijsschema is op min of meer axiomatische wijze opgebouwd. Nooit is geprobeerd om tot een bewuste keuze van vakken en van leerstof te geraken en alle meningen worden op dogmatische wijze geponeerd, verdedigd en gepropageerd. De verdienste van de schrijver is vooral te vinden in de probleemstelling. Zijn oplossingen en toekomstverwachtingen zijn zeker niet vrij van bepaalde vooroordelen en praemissen. Wie echter met mij van mening is, dat een wetenschappelijke bestudering van het hele onderwijsprobleem dringend nodig is, zal dit werkje met veel belangstelling begroeten.

P. J. van der Lee.

628.3 : 662.7

E. H. M. Badger (Chemist North Thames Gas Board): *A survey of the liquor disposal problem*. Communication No. 360/167 of the „Institution of Gas Engineers”, 17 Grosvenor Crescent, London S.W. 1, 1950, 42 pp., 3 fig., 11 tab., 14 × 21 cm, geen prijs.

Dit is een uitstekend overzicht over de stand van het afvalwater-vraagstuk voor gasfabrieken, speciaal wat betreft het ammoniakwater. De aard der tot verontreiniging aanleiding gevende bestanddelen, die dit bevat en de methodes om deze te bepalen worden besproken. De eenvoudigste en meest bevredigende methode is het spuien van een vloeistof, welke minimale hoeveelheden rhodanide en polyhydriische phenolen bevat en waaruit vrije ammoniak, sulfide en cyanide door destillatie verwijderd zijn. Met een uitvoerige mondelinge en schriftelijke discussie wordt dit overzicht besloten.

J. P. Dommissie.

621.35 : 66.087

C. L. Mantell, Ph. D., *Industrial Electrochemistry*, third edition, Chemical Engineering Series, MacGraw-Hill Book Co., Inc., New York, Toronto and London, 1950, 15 × 23 cm, 781 bladz., 107 tabellen, 283 fig., geb. 60 sh

Dit voortreffelijke boek geeft een overzicht van de vele technische toepassingen, die de electrochemie heeft gevonden. Als zodanig bestrijkt het een zeer uitgebreid gebied, om niet te zeggen vele gebieden. Verschillende hiervan, zoals de electrowinning en raffinage van metalen, de electrolyse van alkalizouten en de electrothermische processen, zijn namelijk zo uitgebreid, dat er gemakkelijk monographieën over geschreven kunnen worden. Het voor ons liggende werk kan, door zijn omvang, dus onmogelijk zeer diepgaand zijn, zodat een insider in bepaalde gebieden er niet veel over zijn onderwerpen uit zal kunnen leren.

Toch is het boek in vele opzichten meer dan een in-

leidend werk, dank zij zijn gecompriëerde schrijfwijze en zijn vele literatuurvermeldingen. Daarbij is in deze derde druk de belangrijke vooruitgang, verkregen tijdens en na de tweede wereldoorlog verwerkt. Zo vindt men bijv. de electrolytische bereiding van cupro-oxyde, kwik-oxyde en mangaandioxyde, de vooruitgang op het gebied van de droge batterijen, de electrolytische bereiding van fluor, de natriumsulfaatelectrolyse en vele gegevens over de keukenzoutelectrolyse, met kwikkathode, van de duitse industrie als nieuwe punten opgenomen. Ook de electro-winning van metalen en de electrolyse van gesmolten zouten is uitgebreid.

Zoals vanzelf spreekt, zijn er bezwaren aan te voeren. Deze zijn echter van ondergeschikte aard en vinden waarschijnlijk hun oorzaak in het feit, dat het boek zo vele uitgebreide en van elkander verschillende gebieden behandelt, dat de schrijver onmogelijk van de finesses van elk onderdeel op de hoogte kan zijn.

Bij de beschrijving van de keukenzoutelectrolyse met kwikkathode krijgt men bijv. de indruk, dat men het gevormde natriumamalgaam door middel van een ijzeren kathode tot ontleding kan brengen. Theoretisch moge dit juist zijn, maar in de praktijk blijkt deze werkwijze met zoveel bezwaren verbonden te zijn, dat slechts grafisch gebruikt wordt.

Ook van de door Castner en Kellner aangegeven schakelingen wordt niet vermeld, dat ze voor technische toepassing ongeschikt zijn.

Ondanks de in de inleiding gerefereerde medewerking van U. Pomilio ontbreekt de ronde, reeds in 1947 bekende cel van deze ontwerper.

Bij de, voor de rayonproductie zo belangrijke, natriumsulfaatelectrolyse mist men het Amerikaanse onderzoek van Atwell en Fuwa en de verschillende door de I. G. Farben A.G. ontworpen horizontale cellen.

In het hoofdstuk over energie-opwekking is nog geen plaats ingeruimd voor de contactgelijkrichter, welke zo'n belangrijke plaats belooft te gaan innemen voor de gelijkstroomvoorziening van electrolytische installaties.

Verder zijn er ook enkele punten, die onze verbazing opwekken.

Zo vindt men het Nederlandse ontwerp van wijlen Prof. Aten voor de natriumsulfaatelectrolyse aangevend als een Amerikaanse cel. Dit vloeit waarschijnlijk voort uit het bestaan van een Amerikaans octrooi erop.

Verwonderlijker is, dat in deze derde druk tekeningen van installaties voorkomen, zonder dat een firmanaam vermeld wordt, alhoewel dezelfde tekeningen in de tweede druk voorkomen en daar wel de firmanaam Krebs vermeld wordt. In de tekst bij deze tekeningen, die bijna woordelijk dezelfde is als in de tweede druk, is ook systematisch de naam Krebs weggelaten. Naar de reden voor deze verandering kan men slechts gissen.

Desondanks kan het een zeer aanbevelenswaardig boek genoemd worden voor wie zich wil verdiepen in dit technisch zo belangrijke gebied.

J. Oosterman.

* * *

622.19

Rapport inzake opsporing, inventarisatie en toepassing van oppervlakedelfstoffen in Nederland. Mededelingen van de Geologische Stichting, Nieuwe serie, no. 1. Centraal Instituut voor Industrie-ontwikkeling (Commissie inzake opsporing en inventarisatie van oppervlakte-delfstoffen in Nederland). Algemene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1946, 20 x 29 cm, 144 pp., geen prijs.

Industriële persoonlijkheden en geologen, samenwerkend in de „Commissie inzake Opsporing etc.“, hebben gedurende de jaren 1940—1944 een uitgebreid onderzoek verricht naar en een overzicht samengesteld van het geologisch voorkomen en de mogelijke industriële toe-

passing van delfstoffen, die in Nederland in open groeven gewonnen (zouden kunnen) worden — uitgezonderd turf en bruinkool.

Hoe arm ons vaderland aan belangrijke delfstoffen is en hoe gering hun verscheidenheid, blijkt hier nog eens duidelijk. Dat van dit weinige tot in het uiterste mogelijkheden nagegaan en bekend gemaakt zijn, is des te meer te waarderen.

Er zijn toch nog een twintigtal verschillende mineralen en gesteenten vermeldenswaard geoordeeld, in 13 groepen ingedeeld. De interessantste wijzen van voorkomen en toepassingsmogelijkheden zijn in een overzicht opgenomen, dat het verslag besluit, waarin 64 verschillende vindplaatsen vermeld worden. Het 150 quarto bladzijden tellende rapport behelst beschrijvingen van proeven op industriële bruikbaarheid: hoewel in vele gevallen geen hoopgevend resultaten verkregen worden, heeft de vermelding toch zijn nut als waarschuwing voor herhaling dier pogingen.

W. Nieuwenkamp.

* * *

54:51

Dr. techn. Ing. Walter Wittenberger, *Rechnen in der Chemie*, zweiter Teil. Springer Verlag, Wien, 1950, 13 x 21 cm, XII + 375 pp., 116 Abb., \$ 4.50.

Dit tweede deel, dat als aanvulling op en uitbreiding van het eerste deel (bespreking: Chem. Weekblad 43, 810 (1947)) is bedoeld, bevat 11 hoofdstukken:

1. Allgemeines Rechnen; 2. Grundzüge der höheren Mathematik; 3. Graphisches Rechnen; 4. Das Meszergebnis (hierbij o.a. Fehlerrechnung); 5. Lösungen; 6. Gasvolumina (hierbij o.a. Dissoziation von Gasen); 7. Physikalisch-chemische Rechnungen (o.a. Chemische Thermodynamik, Massenwirkungsgesetz, Elektrochemie, Thermochemie, Reaktionsgeschwindigkeit, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften); 8. Chemisch-technische Rechnungen; 9. Technische Rechnungen; 10. Lösungen zu den Aufgaben; 11. Tabellen und Tafeln; gevolgd door de opgave van gebruikte literatuur (56 titels van boeken; 7 tijdschriften).

Evenals dit van het eerste deel is gezegd, is de indeling zeer overzichtelijk, de korte theoretische uiteenzetting over het algemeen eenvoudig en helder. In dit deel komen 500 uitgewerkte chemische, fysische, fysisch-chemische en technisch-chemische vraagstukken en 193 opgaven ter oefening voor, waarvan vrij uitvoerige oplossingen in hoofdstuk 10 zijn opgenomen.

Het boek besluit met een uitgebreid register (10 blz.). Ook dit deel kan ieder, die met dergelijke berekeningen te maken krijgt, goede diensten bewijzen; het kan zeer worden aanbevolen.

Druk en uitvoering zijn uitstekend; de prijs is hoog.

D. van der Veen.

* * *

547.393

A. W. Johnson, M.A., Ph.D., A.R.C.S., University Laboratory, Cambridge. *The Chemistry of the acetylenic compounds*. Volume II: The acetylenic acids. Ed. Arnold & Co., London, 1950, 14 x 22 cm, 328 pp., geb. 50 s. net.

De chemie der acetyleencarbonzuren tot en met 1949 wordt behandeld en wel in de volgende hoofdstukken: Stoffen met één acetyleenbinding en één carboxylgroep, stoffen met één acetyleenbinding en meer dan één carboxylgroep, carbonzuren met meer dan één driedubbele binding, en tenslotte andere zuren met een acetyleenbinding. De oorspronkelijke tekst is bij tot en met 1948, maar in een appendix heeft auteur ook vrijwel volledig de in 1949 verschenen literatuur verwerkt. Een lijst met

alle bekende acetyleencarbonzuren en hun voornaamste fysische constanten is eveneens opgenomen.

De tekst en uitvoering zijn goed verzorgd en het geheel is een aanwinst voor de bibliotheek van hen, die zich met de synthetische organische chemie bezighouden.

D. A. van Dorp.

* * *

541.13

H. S. Harned and B. B. Owen. Professor and Associate Professor of Chemistry, Yale University, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, new second edition. American Chemical Society Monograph Series, no. 95. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950, 16 × 24 cm, XXXVI + 611 pp., geb. \$ 10.00.

Dit handboek geeft een overzicht van de belangrijkste resultaten van de metingen in oplossingen van eenvoudige electrolyten. Niet besproken worden ampholyten, ingewikkelde complexen en organische zuren of basen, evenmin als reactiesnelheden en homogene katalyse, processen aan de elektroden, Raman-spectra en brekingsindices.

Een theoretische inleiding van 134 bladzijden handelt over de aantrekking der ionen, uitvoeriger dan in de meeste fysisch-chemische standaardwerken. De klassieke theorie van de electrolyten in oplossing is weggelaten. Het eerste hoofdstuk is een algemene thermodynamische inleiding, het tweede geeft de theorie van de ionenatmosfeer, het derde handelt over thermodynamische eigenschappen van oplossingen, irreversible processen vormen het onderwerp van het vierde hoofdstuk. Is de wiskunde zeer ingewikkeld zoals van de theorie van La Mer en Gronwall, dan worden alleen de uitkomsten vermeld. De statistische theorieën van Fowler en Kramers ontbreken. Dit deel van het boek moet men beschouwen als een bron van referentie voor het hoofdgedeelte, als leerboek is het minder geschikt.

Het vijfde hoofdstuk geeft dan de numerieke gegevens, nodig om met de formules gemakkelijk te kunnen rekenen. Op de omslag van het boek wordt vermeld, dat gereviseerde waarden van de fysische constanten en andere experimenteel bepaalde grootheden zijn gebruikt. Dit klopt echter niet met de werkelijkheid, want op bladzijde 115 wordt goedgepraat, dat oude waarden zijn genomen, omdat de wijzigingen meestal kleiner zijn dan de fysisch-chemische uitkomsten, waarmee ze worden gecombineerd. In dat „meestal” zit de moeilijkheid, het gevaar bestaat ook, dat nieuwe nauwkeuriger metingen door dit boek weer worden gebaseerd op deze verouderde gegevens.

Dan komt in tien hoofdstukken, die elk op zich zelf staan, de hoofdschotel van het boek, het overzicht van de metingen en het vergelijken met de theorie. Het zijn de hoofdstukken:

6. Geleidbaarheid, bewegelijkheden der ionen, viscositeit en diffusie bij sterke electrolyten.
 7. Associatie bij zwakke electrolyten of in andere oplosmiddelen dan water; het Wien-effect.
 9. Thermochemische grootheden, dichtheid, uitzetting en compressibiliteit.
 9. Osmotische eigenschappen.
 10. Thermodynamica van galvanische cellen.
- De laatste vijf hoofdstukken handelen over eigenschappen van een electrolyt of een groep van electrolyten:
11. Chloorwaterstofzuur in water en andere oplosmiddelen.

12. Sterke 1—1 electrolyten in water.

13. Polyvalente electrolyten in water (voornamelijk 2—1 en 1—2 electrolyten, van de laatste in het bijzonder H_2SO_4).

14. Mengsels van sterke electrolyten.

15. Zwakke electrolyten, waarbij water een grote plaats inneemt.

Een appendix van 48 bladzijden bevat algemene tabellen; een opsomming van symbolen aan het begin van het boek vergemakkelijkt het gebruik. Jammer is, dat hoofdstukken en onderdelen daarvan niet boven aan de bladzijde vermeld zijn.

Een groot bezwaar van het boek bestaat hierin, dat het een onveranderde herdruk van 1943 is, zodat metingen van de laatste zeven jaar geheel ontbreken. Van de oudere publicaties geeft het een uitstekend systematisch overzicht, van belang voor allen, die uit dit deel der fysische chemie gegevens willen verkrijgen.

H. Kleyn.

* * *

541.1

L. Holleck, *Physikalische Chemie und ihre rechnerische Anwendung - Thermodynamik*. Eine Einführung für Studierende und Praktiker. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1950, 18 × 27 cm, VII + 239 pp., 6 Uebersichtsblättern, 47 Abb., DM. 15.—, geb. DM. 16.80.

In zijn voorwoord verklaart de auteur, dat hij met opzet de verbindende tekst tot een minimum beperkt heeft. Aldus lukt het hem inderdaad om de in de thermodynamica gebruikelijke formules op zo weinig mogelijk bladzijden samen te persen. De vrees is echter gerechtvaardigd, dat de beginnening de indruk krijgt met een wel zeer onverteerbare stof te maken te hebben en misschien afgeschrikt zou worden. Dit zou des te meer te betreuren zijn, omdat dit boek afgesloten wordt met een verzameling van ruim zestig met zorg uitgekozen vraagstukken, die werkelijk uniek mag heten. Een reeks van 27 tabellen, die aan de gebruikelijke handboeken, zoals bijv. „Landolt-Börnstein” ontleend zijn, stelt de leerling in staat de uitwerking van een vraagstuk te volgen zonder zelfs over deze standaardwerken te beschikken. Tevens leert hij aldus, welke gegevens men aldaar op thermodynamisch gebied kans heeft te vinden en hoe men er mee kan werken. Voor diegenen, die al wel in de theorie van de thermodynamica zijn ingeleid, maar er nog niet mee weten te rekenen, kan dit boek met warmte worden aanbevolen.

G. Carrière.

* * *

0.69 : 378.4 : 5 (058)

Jahrbuch der Oesterreichischen Wissenschaft, 2. Jahrgang 1949—1950. Für die Oesterreichische Akademie der Wissenschaften bei Oesterreichischer Bundes — Verlag, Wien, 1950, 13 × 20 cm, 744 pp., geb. DM. 25.— (Sfr. 22.—; \$ 7.—).

Dit werk is te beschouwen als een „wetenschappelijk” adresboek. Men vindt er in de eerste plaats de namen van alle instellingen van universiteiten, hogescholen en kunstacademies met opgave van de directie en het adres. In de tweede plaats worden alle archieven, musea en andere dergelijke wetenschappelijke instituten behandeld. Verder zijn ook de wetenschappelijke verenigingen en tijdschriften opgenomen, terwijl tenslotte ook de uit wetenschappelijk oogpunt belangrijke uitgeverijen genoemd worden.

G. Carrière.

Prof. Dr. Gerhart Jander: Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Band I der Serie: Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von G. Jander und W. Klemm. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949, 367 pag., 78 Abb., 16 x 24, DMark 36.—.

Dit boek, geschreven door een expert op het desbetreffende gebied, wil behandelen: „Die Grundlagen des chemischen und physikalisch-chemischen Verhaltens der Stoffe in einigen nichtwässrigen, aber wasserähnlichen Solventien”.

In feite worden bijvoorbeeld geleidingsvermogen, kookpuntsverhoging, oplosbaarheid, verbindingsvorming, omzettingsreacties, enz. behandeld van oplossingen van merendeels anorganische verbindingen in (vloeibaar): HF (37 pag.); NH_3 (40 pag.); H_2S (42 pag.); HCN (49 pag.); HNO_3 (23 pag.); I_2 (17 pag.); SO_2 (98 pag.); azijnzuuranhydride (32 pag.). In een tiental pagina's wordt tenslotte nog ingegaan op „Die Bedeutung der Untersuchungen über die Chemie in nichtwässrigen, aber wasserähnlichen Lösungsmitteln für die theoretische und allgemeine Chemie sowie für die präparative chemische Praxis”.

Door verschillende onderzoekers — o.a. Franklin, Walden, Kraus en in latere jaren Fredenhagen, Jander e.a. — werden reeds, ten dele klassieke, onderzoeken op het gebied van de chemie der niet waterige oplosmiddelen verricht. Veelal kregen deze niet de bekendheid, die zij verdienden. Voor een deel werd dit zeker veroorzaakt door het ontbreken van meer samenvattende overzichten in boekvorm, die het zich oriënteren in dit gebied vergemakkelijkten, zonder dat het nodig was om de uitgebreide literatuur uitvoerig na te gaan. Men had de beschikking over het bekende boek van Paul Walden, „Elektrochemie nichtwässriger Lösungen”, dat echter reeds van 1924 dateert en dat daarbij — afgezien van Walden's fraaie eigen onderzoeken over het geleidingsvermogen van $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$ en andere verbindingen in vele niet waterige oplossingen — meer een compilatie

bleef van veel onvolledig en heterogeen onderzoekingsmateriaal. Bovendien strekt dit boek zich ook uit over het grote gebied van de organische oplosmiddelen. Daarnaast had men van 1935 af ook de beschikking over Franklin's boek „The nitrogen system of compounds”.

Het is een uitstekende gedachte geweest van de verantwoordelijke redacteurs Jander en Klemm, die beide ruimschoots hun sporen op anorganisch gebied hebben verdiend, om tot het uitgeven van dit door Jander geschreven boek over te gaan. Het vele — mede door de oorlogsomstandigheden niet zeer goed bereikbare — feitenmateriaal, dat en vooral ook in de laatste vijftien jaren voor oplossingen in de eerder genoemde oplosmiddelen is verkregen, is hier op een overzichtelijke en systematische wijze gerangschikt. Het boek zal er zeker toe bijdragen de aandacht van de onderzoekers meer dan tot nu toe op de verschijnselen in niet waterige, doch wateranaloge oplosmiddelen te vestigen. Het zal stimulerend kunnen werken voor verder onderzoek over de structuur van verbindingen, die in waterige oplossingen niet bestendig zijn. Ook de praeparatieve chemie kan profijt trekken van de tot dusverre verkregen resultaten.

Van de theoretische zijde steunt het boek op de klassieke beginselen der fysische chemie. Van betekenis is een zekere uitbreiding van het zuur en base begrip in dergelijke oplossingen door de invoering van de begrippen „Säuren- und Basenanalogue”. Vaak blijft echter de theoretische verklaring van de gevonden verschijnselen nog vaag en onvolledig. De — vooral kwantitatieve — vating van de invloed van de specifieke wisselwerkingen tussen oplosmiddel en opgeloste stof blijft nog mogelijk. Hier en daar treft men formuleringen aan, die men anders zou wensen. Zo lijkt de op pagina 20 gegeven formule voor het vaste nitroniumperchloraat minder juist.

Het boek behoort mijns inziens ongetwijfeld in de bibliotheek van ieder laboratorium voor fysische en anorganische scheikunde thuis. De druk is goed; er zijn weinig drukfouten. De band is echter zeer slap en kan aan slijtage bij veelvuldig vervoer moeilijk weerstand bieden. De prijs — 36 DM. — is vrij hoog te noemen.

H. Gerding.

Korte economische berichten

PRODUCTIE-INDEXCIJFERS VAN DE INDUSTRIE

(Algemeen productie-indexcijfer over October: 159)

Het Centraal Bureau voor de Statistiek geeft de hieronder vermelde productie-indices (1938 = 100):

	Basis	Jaargemiddelde			1949		1950			
		1947	1948	1949	Sept.	Oct.	Juni	Juli	Aug.	Sept. Oct.
Algemeen.	1938	94	113	126	133	138	140	138	143	152 159
Aantal werkdagen in de betrokken maand .	23 1/2	23 1/2	23 1/2	23 1/2	24	23 1/2	24	23 1/2	25	23 1/2 24
Gemiddelde dagproductie	1938	94	113	126	130	138	137	138	134	152 156
Bouwmaterialen	1938	71	95	110	115	123	126	122	132	130 133
Confectie	1938	59	71	83	88	90	95	64	81	95 —
Leder, schoenen, rubber	1938	129	166	155	160	174	183	148	161	197 195
w.o. Leder en schoenen	1938	112	136	129	138	142	146	115	128	155 151
Rubber	1938	200	288	261	249	305	336	284	297	369 372
Steenkolen	1938	75	82	87	90	90	92	92	91	94 95
Metaalproducten	1938	93	122	146	164	156	167	173	174	189 187
Papier	1938	84	110	119	122	114	137	119	138	139 —
Textiel	1938	87	105	122	126	129	135	116	134	142 149
Openbare nutsbedrijven	1938	125	148	160	153	171	165	163	167	179 200
Voedings- en genotmiddelen	1938	92	97	107	115	129	117	118	120	121 —

P. E. Z.

* * *

De Nederlandse in- en uitvoer in October 1950.

Volgens de door het Centraal Bureau voor de Statistiek samengestelde voorlopige cijfers bedroeg de waarde van de totale invoer (dus inclusief pakketpost en diamant) in October f 751 miljoen en van de totale uitvoer f 575 miljoen.

Enkele vergelijkende gegevens vindt men in het volgende staatje.

Invoer	Waarde (in miljoenen guldens) van de in- en uitvoer waarvan		
	Totaal	pakketpost	diamant
Januari—October 1938	1.213	21.2	12.7
idem 1949	4.332	14.3	26.6
idem 1950	6.439	36.3	49.2
September 1950	665	4.5	7.5
October 1950	751	4.9	6.0
Uitvoer			
Januari—October 1938	892	9.1	18.3
idem 1949	3.005	7.6	35.7
idem 1950	4.265	10.8	61.9
September 1950	475	1.2	6.9
October 1950	575	1.5	10.8

P.E.Z.

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Materialenkennis, orgaan van de Bond voor Materialenkennis.

Het hoofdbestuur van de Bond voor Materialenkennis heeft besloten om in het vervolg zijn publicaties te laten verschijnen in de volgende organen: *Metalen*, *De Verfkroniek*, *De Tex* en *De Papierwereld*. In verband daarmee wordt „Materialenkennis”, dat van de bevrijding af in *De Ingenieur* was opgenomen, opgeheven. Voor een omstandige motivering van het besluit tot deze opheffing verwijzen wij naar *De Ingenieur* van 15 December 1950, Mk 107.

Personalia

Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar heeft van 12—19 December te Luik als gasthoogleraar een vijftal voordrachten gehouden in het kader van de culturele uitwisseling België-Nederland. Na afloop werd hem door de Rector een medaille van de Universiteit van Luik uitgereikt.

Aan Prof. Dr. Ir. A. van Rossem, directeur van het Rubber-instituut T.N.O. te Delft, is door de Institution of the Rubber Industry de Colwyn Gold Medal 1950 toegekend.

Dr. N. H. Haack te Meppel is met ingang van 1 September 1950 benoemd tot leraar scheikunde aan het Praedinius-gymnasium te Groningen.

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot apotheker de heer G. Eijkel.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot apotheker de dames E. Bijddendijk, C. A. Meijering en A. R. Wooldrik en de heren Ch. P. Benoist, J. M. Lodder, R. E. J. M. Rutten en H. Wuite.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren J. P. W. van Baal, R. van Cleeff en P. M. Smolders; idem zijn geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde letter f, de heer D. C. Leegwater; letter g, de heren Th. A. C. Boschman, W. W. Wisaksono; letter l, mejuffrouw J. M. L. C. Lassance en de heer C. B. J. van Haarlem.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer R. J. Broekema.

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer H. W. Joustra.

Verenigingonieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Candidaat-leden.

- 118: Coenen (Ir. J. W. E.), Delft, Nieuwe Plantage 12; ingenieur bij Unilever Research laboratorium; voorgesteld door Dr. H. A. Boekenooen te Dubbeldam en Dr. J. J. A. Blekkingh te Rotterdam.
- 119: Hofsteede (M. J. N.), pharm. cand., Utrecht, Hasebroekstraat 40; voorgesteld door Prof. Dr. J. A. C. van Pinxteren en Prof. Dr. O. F. Uffellie, beiden te Utrecht.
- 120: Borg (A. P. ter), chem. cand., Groningen, H. L. Wicherstraat 1—1a;
- 121: Dijk (H. van), chem. cand., Groningen, H. W. Mesdagstraat 17, beiden voorgesteld door Prof. Dr. E. H. Wiebenga te Groningen en Dr. T. van der Linden te Voorburg.
- 122: Loef (H. W.), chem. stud., Boskoop, Reijerskoop 15;
- 123: Ufford (J. J. Quarles van), chem. stud., Leiden, Jan van Houtkade 16a; beiden voorgesteld door Prof. Dr. C. J. F. Böttcher te Leiden en Dr. T. van der Linden te Voorburg.

Als geassocieerd lid van de Ned. Chem. Vereniging wordt voorgedragen:

- 124: Wolf (Ir. M. de), Naarden, Juliana van Stolberglaan 49, gewoon lid van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs.

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

- Blz. 10: Raad van Overleg: Chem. Kring Zwolle; afgevaardigde Ir. W. Enklaar.
- „ 12: Zwolse Chemische Kring: voorzitter: Ir. W. Enklaar.
- „ 35: Boon (Dr. J. W.), Rijswijk (Z.H.), Willemstraat 36.
- „ 41: Clercq (G. de), Hilversum, Palace Hotel.
- „ 55: Haack (Dr. N. H.), Haren (Gr.), Molenweg 19.
- „ 109: Thio Goan Loo, pharm. cand., Bandoeng, Djalan Tjipaganti 36.
- „ 117: Vrieze (Drs. J. J. de), corresp. adres: Oostendorp, post Elburg, p.a. Hr. A. L. Thierens.
- „ 118: Vrijburg (Ing. R.), ’s-Gravenhage, de Carpentierstraat 46.
- „ 119: Weenig (Drs. C. F.), Velsen-N., Wenckebachstr. 34.
- „ 121: Wieringen (Drs. G. van), Bogor, Java, Bubulak 20.
- „ 125: Zeehuizen (Ing. J. J.), Bogor, Java, p.a. Centrale Proefstations Vereniging West Java.
- „ 155: Chemisch-technisch laboratorium „Holland” is thans gevestigd: Oudewetering (bij Leiden), Kerkstraat 111.

Wie kent het adres van:

Njoo Tjiauw Kwie, vroeger Bandoeng, Java; volgens bericht verhuisd naar Amsterdam?

Met mededeling zal met het secretariaat verplichten.

Mededelingen van verwante verenigingen

The iron and steel institute,

4 Grosvenor Gardens, London S W 1.

The fifth Hatfield Memorial Lecture. 20 Februari 1950, 20.30. Symposium on high-temperature steels and alloys for gas turbines. 21 en 22 Februari 1951.

Op Woensdag 21 en Donderdag 22 Februari 1951 zal onder auspiciën van The iron and steel institute een symposium worden gehouden over: „High-temperature steels and alloys for gas turbines”. Vooraf wordt op Dinsdagavond 20 Februari „The fifth Hatfield Memorial Lecture” over Turbine problems in the development of the Whittle Engine, gehouden.

Voor belangstellenden ligt een volledig programma van dit symposium op het Redactie bureau ter inzage.

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:

Balans van Mohr, grote nauwkeurigheid niet vereist.
T. R. P. Gbb, Optical methods of chemical analysis.
Willard, Merritt en Dean, Instrumental methods of analysis.

Ter overneming aangeboden:

Der Papierfabrikant 40 (1942) geb. no. 1/4 ontbr.
Plastics 13 (1949) no. 143.
Rayon and Synthetic Textiles 30 (1949) no. 3, 4, 6, 9, 10, 11.
De Tex 8 (1949) no. 1 t/m 12, 12.
Z. anal. Chem. 130 en 131 in losse afl.
Z. physik. Chem. 135, 136, 137 A t/m 145 A geb.; 1 B t/m 6 B geb.
Een analytische balans (fabrikaat Beckers).
H. B. Watson, Modern theories of org. chem. 2nd ed. 1947.
Schlenk-Bergmann, Ausführliches Lehrb. d. org. Chem. 2 dln.
R. Houwink, Technology of synth. polymers. 1947.
Nieuwenburg en Dulfer, A short manual of systematic qual. analysis, 3rd ed. 1938.
Erdmann-König's Warenkunde, 15. Aufl. 1915.
W. Waters, Phys. aspects of org. chem. 1942.
H. Mark, G. S. Whitby, Advances in colloid sci. Vol. II, 1946.
Recueil 65 (1946) met omslag; 66 (1947), 67 (1948), 68 (1949).
Modern Plastics 24 (1946/47) no. 2 t/m 12; 25 (1947/48) no. 1 t/m 5.
E. Havinga, Julius, Veldstra en Winkler, Modern development of chemotherapy. 1946.
F. Y. Henderson, Timber, its properties, pests and preservation. 1945.
A. E. van Arkel, De bouw der moleculen 1930.
D. Woodroffe, Fundamentals of leather sci. 1941.
A. G. Ward, Colloids their properties and applications 1946.
H. A. Maddox, Paper 1945.
G. Masing, Grundr. d. Metallkunde in anschaulicher Darstellung 1941.
Rembalans (nieuw) met automatische opzet milligrammen, merk Sartorius-Göttingen.
Nature. 157—162 (1946—1948) ontbr. 3 nrs, 1 reg.
Luminescence. Disc. held by the Faraday Soc. 1938.
G. Darmon, Statistique et applications, Coll. Colin 1946.
N. Schoorl, Org. Analyse, Dl. I 1920.
Annual Reports of the Soc. of Chem. Ind. 1930 & 1933.
Mache u. von Schweidler, Atmosphärische Elektrizität 1909.
H. Dänzer e.a. Ultrakurzwellen in ihren mediz. biolog. Anwendungen. 1938.
Royal Canadian Institute. Centennial Volume 1849—1949.
Ionospheric Radio Propagation U.S. Bur. of Standards Circ. 462. 1948.
Bedeau, Cours élém. de télégraphie et téléphonie sans fil, 1931.
M. Laporte Phénomènes élém. d.l. décharge électr. dans les gaz. 1933 R.L.
R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit 1922.
P. Sommerfeld, Handb. d. Milchkunde 1907.
H. Weichmann, Mykologie der Milch 1911.
Barthel, Meth. z. Unters. v. Milch u. Milchprod. 1911.
Holleman, Organische Chemie 1907.
Handb. Suikerrietcultuur en rietsuikerfabr. op Java dl.: 1, 3, 4, 5 (1907—1916).

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 de plaatsing niet meer nodig is.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 51.

Republiek Indonesia Komissariat Agung. Bij de Faculteit van de Technische Wetenschap van Indonesië te Bandung kunnen assistenten worden geplaatst voor de vakken, fysische en anorganische scheikunde, analytische scheikunde en chemische technologie (Drs. of Ir.).

Lever Brothers & Unilever N.V. zoekt voor haar research laboratorium te Zwijndrecht enige academisch gevormde chemici of chem. ingenieurs.

De Nederlandsche Staalfabrieken v/h J. M. de Muinck Keizer N.V. te Utrecht vraagt voor de leiding van haar analytisch laboratorium een scheikundig academisch gevormde kracht, Dr., Dra., Drs. of Ir.

Calvé-Delft zoekt een landbouwkundig ingenieur, bioloog of chemicus voor wetenschappelijk onderzoek op veevoedergebied.

Gevraagde betrekkingen

- 769: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt werk als adviseur. Genegen op elk terrein werkzaam te zijn.
- 818: Dr. in de chemie, 8 jaar ervaring in voedingsmiddelen-analyse en literatuurstudie, zoekt bijverdienste voor de avonduren.
- 821: Chem. Dra., hoofdvak organische chemie, bijvakken microbiologie en fysiologische chemie, met 3 jaar ervaring in literatuurstudie en research, goede talenkennis, wonend in Amsterdam, zoekt thuiswerk eventueel ook op ander gebied.
- 824: Scheikundig ingenieur met 5 jaar research- en bedrijfservaring, voornamelijk op het gebied van suiker en synthetische wasmiddelen, zou gaarne een chemisch-technische functie vervullen in een middelgroot bedrijf.
- 828: Chem. Drs., physico-chemicus, promotie voorbereidend, met onderwijservaring bevoegdheden, natuurk., mechanica) zou gaarne enige avonden en eventueel een aantal uren overdag productief maken (Amsterdam of omgeving).
- 831: Scheik. research ing., gerepatriceerd, 35 j., bereisd (Europa, U.S.A., Ind.), m. lab.- en bedrijfservaring, spec. bekend met oliën, vetten, kunstharsen, lakken, verven, petr., aeth. oliën, cellulose, enz. zoekt werkkring met goede toekomstmogelijkheden; bereid te emigreren naar Austr. of N.Am.
- 835: Chem. Drs. zoekt bijverdienste voor enige middagen of avonden, liefst in Utrecht, Rotterdam of omgeving.
- 833: Chemisch doctorandus zoekt bijverdienste voor de avonduren, liefst Rotterdam, 's-Gravenhage of omgeving.
- 840: Dr. chemie, microbioloog, 45 jaar, zoekt plaatsing op laboratorium of bij het onderwijs.
- 843: Chemisch ingenieur, diploma Zürich, 38 jaar, met ruime ervaring op het gebied van waterleidingen en analytische chemie, zoekt een hem passende betrekking.

Correspondentie

Hun, die ons in het afgelopen jaar overvloedige weekbladen zonden, zeggen wij hierbij hartelijk dank. Reeds zeer veel leden en instellingen konden daardoor geholpen worden bij het completeren hunner jaargangen.

Om ook in de toekomst deze door velen gewaardeerde hulp te kunnen blijven bieden doen wij dan ook een beroep op onze lezers om ons de nummers van het Chemisch Weekblad (en Recueil) welke zij niet wensen te bewaren toe te zenden.

Redactie.

Agenda van vergaderingen

- 9 Jan. Haagse Chemische Kring ('s-Gravenhage): Dr. J. Kistemaker, De massaspectrometrie en zijn chemische toepassingen. Zie Chem. Weekblad pg. 927.
- 20 Jan. Nederlandse Natuurkundige Vereniging (Delft): Wetenschappelijke vergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 927.