

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Agent voor Ned.-Indië: H. VAN INGEN, Soerabaia.

Het auteursrecht van den inhoud van dit blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 14.

Amsterdam, 7 April 1906.

3^e Jaargang.

INHOUD: Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELN, R. ZSIGMONDY, Zur Erkenntniss der Kolloide. — Dr. R. N. DE HAAS, Het begrip „equivalent” op de H.B.S. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, enz. — Correspondentie. — Erratum.

R. Zsigmondy, Zur Erkenntniss der Kolloide.

(G. FISCHER, Jena 1905).

De Kolloïden zijn tegenwoordig aan de orde van den dag. Het aantal chemici, die zich daarmede bezighouden, neemt gestadig toe. Hunne physische en chemische eigenschappen, de reaktiën, die zij kunnen vertoonen, vinden meer en meer belangstelling; vooral nu het blijkt, dat zij een gewichtige rol moeten spelen in het plantaardig en dierlijk organisme. Hunne samenstelling, eigenschappen en reaktiën zijn van die der stoffen in kristalloïdalen toestand zeer verschillend. Men kan dan ook van een kolloïdaal-chemie spreken. Zij vormen als Sols en Gels met elkander en met kristalloïdale stoffen verbindingen door de werking van molekulare krachten (kohäsie, adhäsie, kapillariteit, absorbtie). Die verbindingen worden thans door velen Adsorbtie- of Adsorbtieverbindingen genoemd. ¹⁾

In het bovengenoemde werk heeft ZSIGMONDY, de uitvinder van het Ultramikroskoop, zijne beschouwingen en onderzoekingen over den kolloïdaal-toestand uiteengezet. Aan hen, die de vorderingen en uit-

¹⁾ Ook ZSIGMONDY gebruikt het woord Adsorbtie. De meesten spreken van Adsorbtieverbindingen. In het Zeitschr. f. anorgan. Ch. (1900) 23, 325–327, heb ik uiteengezet, waarom ik aan Adsorbtie vooralsnog de voorkeur geef. Ook ZACHARIAS (Athene) heeft zich daarvoor verklaard. Zie de Chemiker Zeitung, 1905, No. 39, waarin betoogd wordt, dat het woord adsorptie in onderscheiding van absorbtie geen voldoende wetenschappelijken grondslag heeft.

komsten op dat gebied niet gevolgd hebben, en aan allen die eene samenvatting daarvan wenschen te lezen, kan dit werk zeer aanbevolen worden. Het bevat tevens eene beschrijving van het Ultramikroskoop en van de uitkomsten, die daarmede voor de kennis der Sols verkregen zijn. In dit boek bepaalt ZSIGMONDY zich tot de Sols, als zijnde de eenvoudigste toestand der kolloïden, maar nog niet tot Gels, die eene structuur vertoonen.

Hij geeft nauwkeurige bepalingen (definitieën) van hetgeen hij verstaat onder: kristalloïdale of normale oplossing, kolloïdale oplossing, zweving (suspensie), en hoe men de omkeerbaarheid, de warmteontwikkeling of warmtebinding enz. daarbij in acht moet nemen, omdat die toestanden in elkander kunnen overgaan, zoodat geene scherpe grenzen bestaan.

Het is voor den lezer belangrijk, dat hij in dit boek een uittreksel vindt van de fundamenteele verhandeling van GRAHAM (1861 en 1864) over de kolloïden, waarin deze het eerst heeft beschreven het onderscheid tusschen kolloïdale oplossingen (de Sols) en de ware of kristalloïdale oplossingen, en de vorming der Gels, die door kapillaire affiniteit uit de Sols ontstaan; hoe beide een tusschentoestand vormen tusschen vloeibaar en vast, als gevolg van eene bijzondere aantrekking en rangschikking der deeltjes; en hoe die toestand zich in allerlei overgangen, hetzij naar den meer vloeibaren, hetzij naar den meer vasten toestand kan voortzetten (de peptisatie en de pektisatie).

ZSIGMONDY verhaalt uitvoerig de geschiedenis van het goudpurper van CASSIUS, en de eerste bereiding van de goud-sol door FARADAY, uit $AuCl_3$ door reductie met phosphorus. Bij zijn onderzoek van het goudpurper van CASSIUS heeft hij eerst gemeend eene ware oplossing van goud in water bereid te hebben, en nam hij aan dat, als daarin zich nog troebelheid vertoonde, deze het gevolg was van enkele grovere deeltjes, die nog zweefden (in suspensie waren). Maar bij de voortzetting van zijn onderzoek gevoelde hij behoefte aan eene versterking van de zichtbaarheid der gouddeeltjes, en daardoor is hij er toe gekomen, om met SIEDENTOPF het Ultramikroskoop te konstrueeren. De waarnemingen daarmede hebben hem overtuigd, dat de goudoplossing een Sol was, dus eene kolloïdale, niet homogene, oplossing. Sinds heeft hij zich geschaard bij hen, die de optische inhomogeniteit van de kolloïdale oplossingen aannemen (BREDIG, PAULI, PICTON en LINDER, SPRING enz. enz.). Door zijn Ultramikroskoop nam hij waar dat dezelfde deeltjes, die de goudsol rood kleuren, ook de deeltjes zijn, die bij de bekende proef van TYNDALL het licht polariseeren. Terwijl de

deeltjes, die in de goudsol nog eene zichtbare opalisatie veroorzaken, eene linaire afmeting van 60–80 $\mu\mu$ (millimikrons) bij benadering bezitten, is deze afmeting in goudoplossingen, die zorgvuldig bereid zijn, nog geringer. Zij wijzen nog eene optische inhomogeniteit aan. De kolloïdale gouddeeltjes kunnen zoo klein worden, dat kolloïdale oplossingen nauwelijks van kristalloïdale oplossingen te onderscheiden zijn.

ZSIGMONDY neemt dan ook het bemiddelende standpunt van LOBRY DE BRUIJN in, dat ook kristalloïdale oplossingen eene optische inhomogeniteit kunnen vertoonen (dat zij niet optisch ledig zijn), als het molekulairgewicht der opgeloste stof maar zeer groot is.

De geschiedenis van het goudpurper is een historisch bewijs, hoe lang men in dwaling is geweest over den Soltoestand, daar men het hield voor eene chemische verbinding van purperkleurig goudoxyd met tinoxydule-oxyd. Thans beschouwt men het als eene absorbtieverbinding van een tinoxyd-gel met kolloïdaal goud. Het is geene chemische verbinding. De purperkleurige of roode goudoplossing is dan ook zonder tinoxyd te bereiden uit AuCl_3 door reductie met phosphorus. Het is aan ZSIGMONDY gelukt, door allerzuiverst water te bezigen, eene goudsol te bereiden, die bestendig is en zelfs verhit kan worden zonder goud af te zetten.

De oplosbaarheid van het CASSIUS-goudpurper in ammonia heeft het aan de peptiseerende werking van de ammonia te danken. Hieraan knoopt ZSIGMONDY de beschouwing vast, dat verschillende kolloïdale stoffen als samengestelde Gel wel sterk verbonden kunnen zijn, maar niet op chemische wijze en niet in chemische verhoudingen. Hij neemt dus ook evenals BILTZ, PAULI, BREDIG, ZACHARIAS, GALEOTTI, VICTOR HENRI, ARTHUR MULLER de absorbtieverbindingen aan en geeft (bladz. 58–62) vele voorbeelden daarvan, ook van organische.

Hij beschouwt de Gels als absorbtieverbindingen van oxyden (ook sulfuren of andere stoffen in den kolloïdaal-toestand) met water in allerlei verhoudingen, welke Gels ook kristalloïdale stoffen kunnen absorbeeren (zuren, bases, zouten enz.). Deze verbindingen zijn dikwijls met chemische verbindingen verward, maar worden thans daarvan onderscheiden. ¹⁾

¹⁾ Hoezeer het ons thans nog niet mogelijk is eenige bepaling te geven van eene chemische aantrekking tusschen atomen of molekulen van twee stoffen, waarvan de uitkomst is: eene chemische verbinding, zoo kunnen wij naar mijn inzicht toch wel stellen, dat die twee stoffen elkander daarbij tot op de atomen en molekulen toe doordringen, en dat onder een warmteverschijnsel (positief, of bij de endothermen negatief) een evenwicht tusschen een beperkt aantal dier atomen of molekulen ontstaat, hetwelk den band tusschen hen vormt. Hoe groot dat aantal kan zijn kunnen wij

Een Sol bestaat uit tweederlei vloeistoffen, die verschillende viskositeit bezitten, en een dishomogeen mengsel vormen van kolloïddeeltjes (die veel vloeistof gebonden houden) en van vloeistofdeeltjes (die meestal eene kleine hoeveelheid van de stof opgelost houden, welke in de kolloïddeeltjes van de Sol aanwezig is).

Ook de kolloïddeeltjes in eene Sol kunnen naar mijn inzicht kristalloïdale stoffen geabsorbeerd houden, en hoe meer daarvan door dialyse verwijderd is, hoe sterker het overige geabsorbeerd blijft, zoodat de verdere reiniging der kolloïd-soldeeltjes door dialyse voortdurend bezwaarlijker is. Dit heeft E. JÖRDIS verleid om Sols en Gels, die elektrolyten geabsorbeerd houden, tot chemische verbindingen te stempelen. Hij neemt bijv. in de hydrosol van kiezelzuur, die bereid is uit natriumsilikaat met zoutzuur en gedialyseerd, chemische verbindingen aan van kiezelzuur met zoutzuur in de verhouding van 1 mol. HCl met 21, 32, 42 mol. SiO₂, en dus in elke willekeurige verhouding.

De tinoxyd-hydrogel of Sol in het purper van *CASSIUS beschermt* de gouddeeltjes tegen de aggregatie tot een Gel, waardoor dus hun soltoestand bewaard blijft. De tinoxyd-gel of -soldeeltjes binden volgens ZSIGMONDY een goudsoldeeltje, of eenige goudsoldeeltjes binden een tinoxydeeltje. Dit brengt den schrijver tot eene beschouwing van de zoogenaamde bescherm-kolloïden (Schutz-kolloïden) welke het samenballen of gelvormen der Sols verhinderen, zooals in 1898 door LOBRY DE BRUIJN is aangetoond. De gelatine heeft een bijzonder sterk beschuttingsvermogen. Wanneer eene goudsol met eene kleine hoeveelheid gelatine wordt vermengd, dan kan men daarbij eene zekere hoeveelheid van een elektrolyt voegen, zonder dat de roode kleur der Sol in paars omslaat, terwijl dit anders wel geschiedt en het goud als uiterst fijn poeder neerslaat. De geringe hoeveelheid gelatine verhindert kleuromslag en afzetting. Zoo kunnen allerlei kolloïdale stoffen door gelatine in Soltoestand verkregen worden onder omstandigheden, waarbij zij anders samenballen, bijv. AgI, PbCrO₄ enz. enz. Door samenvoegen van eene met gelatine warm-vermengde oplossing

nog niet weten, omdat de kennis van de krachten, die hier werken, onontbreekt. Dus kunnen wij ook niet eene bepaling geven van het verschil tusschen chemische verbinding en absorbtieverbinding of een grens tusschen beiden aangeven. De absorbtieverbindingen komen tot stand door moleculaire krachten (kohæsie of adhæsie), die werken tusschen molen. Onder molen versta ik hier groepen van talrijke molekulen die samenhangen door hetgeen men kohæsie noemt. Maar ook van die krachten kennen wij de werking niet of slechts gebrekkig (zie over Absorbtieverbindingen Zeitschr. f. anorgan. Ch. 1900, 12, 321).

van joodkalium en eene dergelijke opl. van zilvernitraat ontstaat het kolloïdale joodzilver in den omkeerbaren Soltoestand. Want als de door afkoeling gestolde Gel weder verwarmd en de (omkeerbare) gelatine weder tot Sol wordt, blijft het joodzilver daarin als Sol. Er bestaan vele zulke bescherm-kolloïden: lijm, gom, eiwitstoffen (albumine, caseïne, allerlei albuminosen, peptonen enz.). Dit heeft ZSIGMONDY tot het (zoo door hem genoemde) *goudgetal* gevoerd, dat is: het aantal milligrammen van het bescherm-kolloïd, dat nog even ontoereikend is om de kleursverandering (van rood tot blauw) van 100 c.c. der hoogroode goudsol door 1 c.c. van eene 10% chloornatrium-oplossing te beletten. Het goudgetal van een beschermkolloïd is dus eene betrekkelijke maat voor deszelfs beschuttingsvermogen.

In het boek worden de bepalingen van het goudgetal van gelatine en van de zooveen genoemde kolloïden door ZSIGMONDY, BILTZ, SCHULTZ, ARTHUR MÜLLER enz. opgegeven, evenals de bepaling van de geringste hoeveelheden dier bescherm-kolloïden, noodig om niet goud maar omkeerbare kolloïdale sulfuren voor Gelvorming te vrijwaren.

De suspensien der kolloïdale stoffen behoeven een veel grootere hoeveelheid bescherm-kolloïd dan de kolloïdale oplossingen.

De bepaling van het goudgetal is vooral voor de organische kolloïden blijkbaar van veel belang, want de physische en chemische toestand, waarin deze zich bevinden, heeft grooten invloed op het goudgetal. De modifikatiën, die de kolloïden in hunnen bouw en hunne eigenschappen kunnen ondergaan, hun gehalte aan elektrolyten (zuren bases, zouten), de al of niet onttrekking van minerale bestanddeelen, de veranderingen door warmte of door fermenten, wijzigen het goudgetal. Zoo is bijv. het goudgetal van amorphe albumine wel \pm 100 malen kleiner dan van kristallijne albumine. De bepaling van het goudgetal kan dus dienen om verschillen aan te toonen, bijv. tusschen de zoo proteusachtige eiwitstoffen (primaire, secundaire albuminosen en peptonen). Dat is voor de physiologie belangrijk. Merkwaardig is het dat twee kolloïden in Soltoestand, welke in zekere hoeveelheid bijeengevoegd zich met elkander als Gel afscheiden, Sol blijven, als een van beide in overmaat is (BILTZ). Op physiologisch gebied beloven zulke waarnemingen mettertijd vele vruchten voor eene verklaring van de processen, die bij de stofwisseling in planten en dieren plaats hebben; processen, welke nog zoo weinig verklaring gevonden hebben. Men vergete toch niet dat het plantaardig en dierlijk lichaam, de weefsels en de vochten, uit kolloïdale stoffen bestaan, en dat de reaktiën tusschen deze onderling en de reaktiën met minerale be-

standdeelen geheel anders zijn dan die tusschen stoffen in kristal-loïdale oplossingen.

In Hoofdstuk IV wordt het Ultramikroskoop beschreven en afgebeeld, ¹⁾ en daarna de bereiding der kolloïdale goudoplossing en hetgeen de ultramikroskopische waarneming daarvan geleerd heeft. ZSIGMONDY beschrijft (bladz. 93) de methoden, die hij heeft gevolgd, om de grootte der gouddeeltjes te benaderen. Deze gaven de uitkomst dat hij gouddeeltjes van eene lineaire grootte van enkele $\mu\mu$ (millimikrons) — nog beneden 6 $\mu\mu$ — kon waarnemen in de kolloïdale goudoplossing, terwijl de gouddeeltjes van goudsuspensien (waaruit zij bezinken), op 75—130 $\mu\mu$ berekend werden. Deze zijn echter nog niet groot genoeg, om door een mikroskoop bij de gewone verlichting waargenomen te kunnen worden, zoodat daaruit de waarde van het Ultramikroskoop duidelijk blijkt.

Leerzaam zijn de afbeeldingen (bij bladz. 122) van de grootte der door het ultramikroskoop waargenomen gouddeeltjes in kolloïdale goudoplossingen, goudsuspensien, robijn glas, bij 100.000 en bij 1000.000 malige lineaire vergrooting, vergeleken bij kleine voorwerpen, als bloedlichaampjes, amylumkorrels, bacteriën.

Het Ultramikroskoop heeft bewezen, dat de kleur der goudoplossing (groen, geel, rood, paars), niet van de grootte der deeltjes, maar van hunnen vorm afhankelijk moet zijn. Zij zijn in de kolloïdale oplossing in voortdurende beweging (translatorisch en oscillatorisch). Zij vertoonen zich als een zwerm muggen in den zonneshijn, huppelende, dansende en springende, te zamen botsende en weder uit elkander vliegende. Die beweging is in verschillende opzichten van de BROWN'sche beweging onderscheiden. Van hypothesen over de oorzaak dier bewegingen, in hoeverre elektrische ladingen der deeltjes of wisselwerkingen met de ionen der vloeistof deze bewegingen kunnen voortbrengen, onthoudt ZSIGMONDY zich wijselijk.

De waarnemingen door het Ultramikroskoop omtrent de koagulatie eener goudoplossing door een elektrolyt of door een ander kolloïd, of door een beschermkolloïd hebben nog geene afdoende uitkomsten opgeleverd.

Met het Ultramikroskoop is ook het robijn glas waargenomen, zoo-

¹⁾ Zie de afbeeldingen op blz. 80, 84, 86. Het is door SIEDENTOPF en ZSIGMONDY gekonstrueerd (1904). Het licht is geen doorvallend licht. Het gezichtsveld is zoo donker mogelijk. Het zonlicht valt door een spleet in het donkere waarnemingsvertrek en wordt door een objektief van een kijker zijdelings op het voorwerp gekoncentreerd, zoodat geen licht rechtstreeks in het oog des waarnemers valt.

wel het kleurlooze, dat ontstaat door snelle afkoeling van het smeltsel, als hetgeen door aanwarming eene roode kleur verkrijgt. Het kleurlooze is optisch ledig, het gekleurde bevat tallooze gouddeeltjes van geringe afmeting. Het kleurlooze bevat in hoofdmassa het goud in oververzadigde ware oplossing, en het overige als kiemen, welke bij hogere temperaturen groei-middelpunten worden van de deeltjes, die zich afscheiden, het glas rood kleuren, en dan door het Ultramikroskoop zichtbaar zijn.

In een der laatste hoofdstukken geeft ZSIGMONDY een kort overzicht van zijne waarnemingen met het U.mikr. van metaal-hydrosolen, die door BREDIG naar zijne bekende verstuiwingsmethode bereid waren, van goud, platina, palladium, zilver; van den zilversol naar CARRY LEA door LOTTERMOSEER bereid; van kwik, ijzeroxyd-hydrogel, joodzilver, enz. en eenige organische hydrosolen. Er volgen nog eenige beknopte mededeelingen over publikatiën van RAEHLMAN, MUCH, RÖMER, MICHAELIS, BILTZ, die allen met het Ultramikr. hebben waargenomen; vele daarvan zijn van physiologischen aard, zooals van bloed, eiwit-houdende urine, serum-vloeistoffen, enz. Deze waarnemingen geven nog geene algemeene uitkomsten, maar zij doen zien, welk een uitgebreid veld het Ultramikr. daarin geopend heeft.

Ook voor gewone chemische reaktiën heeft het licht gebracht; zoo heeft BILTZ de afscheiding van zwavel uit thiosulfaat door een zuur, en van selenium uit SeO_2 door SO_2 , onder het Ultramikroskoop gevolgd, waaruit hij afleidt, dat zij een korten tijd na hunne afscheiding in ware oplossing verkeerden, en daarna eerst tot Sol worden, zoodat het verschijnsel diskontinu is. ¹⁾

Ofschoon de Gels door Z. niet in het bijzonder behandeld worden, zoo geeft hij toch in het laatste hoofdstuk eenige beschouwingen over de vorming van Gels uit Sols en omgekeerd. Hij vestigt daarbij de aandacht op het peptiseeren en pektiseeren van GRAHAM, hetgeen naar mijn inzien niet altijd genoeg door de onderzoekers in rekening is gebracht.

Echte omkeerbare Gels, als zij afgescheiden en zelfs als zij droog geworden zijn, kunnen door water of in waterdamp (waarbij zij dezen aantrekken) weder opzwellen en tot Gels worden, zooals gelatine, en verder tot Sols worden (de gelatine bij verwarming). De aantrekking van de vloeistof tot het kolloïd is sterk genoeg om de kohaesie der

¹⁾ HOLLEMAN had dit reeds uit zijne proefnemingen als waarschijnlijk aangenomen.

deeltjes tot een zekeren graad (d.i. tot aan den Soltoestand) te overwinnen.

Een echte onomkeerbare Gel verdeelt zich niet weder in water tot een Sol. Is zij voor peptisatie vatbaar, dan moet zij eerst de werking van eene zeer *kleine* hoeveelheid der peptiseerende stof ondergaan om Sol te worden, evenals gestolde eiwitstoffen door eene geringe hoeveelheid van een ferment (de pepsine) tot een pepton-sol worden. Eene geringe hoeveelheid pektiseerende stof doet uit de Sol weder de Gel ontstaan. Zoo kan eene geringe hoeveelheid alkali eene groote hoeveelheid tinzuur-hydrogel of kiezelzuur-hydrogel weder tot Sol maken. Eene geringe hoeveelheid zoutzuur doet de tinzuur-sol weder stollen.

Daarbij heeft geene chemische verbinding plaats ¹⁾, maar wel wordt eenig tinzuur in de Sol- en in de Gel-deeltjes geabsorbeerd en sterk vastgehouden. Waarschijnlijk wordt een ion gebonden, dat daardoor daaraan eene positieve of negatieve elektrische lading geeft. Daar echter dit proces nog slecht bekend is, en de gevoelens daarover uiteenloopen (HARDY, BILLITZER, BREDIG, PAULI, enz.), zoo kunnen wij daarop niet verder ingaan.

De Sol- en de Gel-deeltjes van het kolloïd zijn chemisch dezelfde, maar hun physische toestand verschilt gradueel. De kohaesie tusschen de kolloïddeeltjes onderling en de band tusschen de kolloïddeeltjes en de vloeistofdeeltjes (molekulen of molen) veranderen voortdurend, naarmate en aggregatie plaats vindt, hetzij in de Sol (als zij dikker, troebeler wordt, of sterker opaliseert), hetzij bij de Gelvorming, en bij de verdere inkrimping van de Gel als deze meer en meer vast wordt.

De aantrekking tusschen de kolloïddeeltjes onderling wordt sterker, de aantrekking tusschen de kolloïddeeltjes en vloeistof geringer, en dat verschil neemt toe van af de eerste Solvorming tot aan het droog worden der Gel.

Wanneer de Sol tot Gel wordt, bewerkt de stolling-veroorzakende stof, dat de aantrekking tusschen kolloïd en vloeistof vermindert, en in die mate neemt de kohaesiekracht der kolloïddeeltjes toe. Daarbij kunnen allerlei kapillaire verschijnselen plaats vinden, zoodat zich wanden, netten, cellen, enz. vormen, onder verandering der opper-

¹⁾ Deze kan natuurlijk door verhitting met meer alkali of meer zuur verkregen worden. Zoo zal het tinzuur of het meer of min gemodificeerd tinzuur — het zogenaamde metatinzuur — met zoutzuur verhit in ware oplossing komen als SnCl_4 en geïoniseerd worden. Bij destillatie gaat eerst water over, dat steeds zoutzuurrijker wordt, en ten laatste anhydried van SnCl_4 .

vlaktespanning. Dat hebben QUINCKE en BUTSCHLI uitvoerig door tal van proefnemingen aangetoond, en mikroskopisch bekeken. De deeltjes van het Gelweefsel houden niet alleen veel water geabsorbeerd, maar houden ook in de holten van het weefsel zeer groote hoeveelheden water ingesloten (zeer zwak geabsorbeerd) als een spons. Bij de stolling van de hydrogel van kieselzuur, tinzuur, koperarseniaat, enz. enz. kan men dit goed waarnemen, en een deel van het water door druk uitpersen. ¹⁾

Het in 't weefsel of in 't algemeen in de Gel geabsorbeerde water houdt de kolloïddeeltjes nog eenigszins uit elkander, zoodat deze als het ware door waterhulsels omgeven zijn; in dien toestand is de Gel nog meer of min vloeibaar. Al verdeelt men de Gel in kleine klompjes, zoo vormen zij te zamen gebracht weldra weder een grooten klomp. De bewegelijkheid der deeltjes ten opzichte van elkander is nog groot. Bij indroging scheidt zich het kolloïd meer en meer van dit water; dan wordt de kohaesie sterker. Bij de modifikatiën, die de onomkeerbare Gels door den tijd of op andere wijzen, zelfs onder water ondergaan, heeft die scheiding van het water meer en meer plaats, en wordt de Gel steeds vaster. Van scheikundige verbindingen, hydraten, is daarbij geen sprake, zelfs niet van isomerieën in de gewone beteekenis van het woord. Zoo heeft men verkeerdelijk metatintzuur, metazirkonzuur, meta-aluinaarde, metaijzeroxyde voor bepaalde isomerieën gehouden, terwijl zij slechts min of meer vergevorderde modifikatiën van die oxyd-hydrogels zijn.

De onomkeerbare Gels zijn de zoodanige, die niet meer kunnen gepeptiseerd worden; de scheiding van het water is daarvoor te groot en de kohaesie der deeltjes te sterk. Zij zijn te veel gemodificeerd. Daarom kan de peptisatie ook bij die Gels niet meer plaats hebben, welke door uitdroging te veel gemodificeerd zijn. Wil men ze weder in den toestand van Sol en Gel brengen, dan moeten zij eerst in ware oplossing teruggevoerd, en door gepaste middelen daaruit Sols bereid worden.

De Gels kunnen ook reeds bij hare vorming betrekkelijk weinig water bevatten en sluiten dan weinig water in, zooals de metaal-hydrosolen. Zij zijn dan meer poedervormig en van den beginne af onomkeerbaar. ZSIGMONDY onderscheidt de onomkeerbare Gels in twee soorten, die al of niet gepeptiseerd kunnen worden. Deze onderscheiding is echter niet scherp, omdat het peptiseeren van den staat

¹⁾ Hoe meer water uitgeperst is, hoe sterker de druk moet worden om nog meer water uit te persen.

afhangt, waarin zij door modifikatie kunnen gekomen zijn, en dus de eene soort in de andere is overgegaan.

Merkwaardig is het, dat een hydrosol, die bij den overgang in Gel niet als eigenlijke gelei, maar poedervormig zich afscheidt (zooals het goud), door toevoeging van een ander geleiachtig kolloid een hydrogel kan vormen, die de eigenschappen van doorschijnendheid, opzwellingsvermogen, peptisatievermogen, verkrijgt, zooals bij het purper van Cassius het geval is.

De beschouwingen van Z. of bij de aggregatie van Sol-deeltjes, waardoor de Sol dikker-troebel (meer opaliseerend) wordt, of tot Gel overgaat, soms een ultramikroskopische kristalvorming plaats heeft, en of de Gel dan uit zeer kleine kristalletjes bestaat, die nog beneden de zichtbaarheid van het Ultramikroskoop vallen (submikroskopisch of amikroskopisch), schijnen mij te hypothetisch, en ook met den amorfen toestand van de kolloïden nog te weinig te rijmen, om hier nader uiteen gezet te worden.

Leiden, Maart 1906.

J. M. VAN BEMMELN.

Het begrip „æquivalent” op de H.B.S.

DOOR

R. N. DE HAAS.

Dezer dagen viel mijn aandacht op de aankondiging van een kleine monografie, getiteld: „Die Beziehungen zwischen Aequivalentvolum und Atomgewicht.” Naar aanleiding van het woord æquivalent stelde ik me de vraag: wordt dit begrip niet een weinig stiefmoederlijk behandeld in de nieuwste leerboeken? Dat er, zooals vroeger, een lijst van æquivalentgetallen noodig zou zijn, wil ik niet beweren; we kunnen door een eenvoudige deeling ze immers afleiden uit de atoomgewichten.

Het begrip æquivalent kunnen we echter niet missen op onze H.B. scholen met 5 j. c. Dit volgt in de eerste plaats uit de behandeling van de elektrochemische æquivalenten van elementen en verbindingen. Niet alleen onze collega's in de fysika, ook wij zelf moeten ons er van bedienen en wel vooral, zoodra bij de maatanalyse gesproken wordt over normaal-oplossingen. Welke definitie is voor deze oplossingen korter en juister dan deze?: *een normaal-oplossing bevat per liter een gramaequivalent der werkzame stof.* Dit geldt voor kaliloog en zwavelzuur, voor natriumchloride en zilvernitraat, voor zuringzuur en

chameleon. Als de leerling er nu maar aan denkt, dat een gramæq. betrekking heeft op 1 gram (1.008) waterstof of 8 gram zuurstof of 35.45 gram chloor.

Laten we nu eens nagaan, wat onze tegenwoordige leerboeken hieromtrent vermelden. Vóór mij liggen een mij welwillend toegesonden viertal, dat ik zal aanduiden als I, II, III, IV.

In I (1902) wordt op lofwaardige wijze duidelijk gemaakt, wat voor een element een verbindingsgewicht of æquivalentgewicht is. Als definitie vind ik ten slotte: „de hoeveelheden, die aan 1 gram waterstof beantwoorden, heeft men de verbindings- of æquivalentgewichten genoemd.” Het is zeer zeker te betreuren, dat de schrijver bij de elementen is stil blijven staan en niet ook aan de æquivalenten en der verbindingen zijn helderen betoogtrant heeft gewijd. Dat zou de definitie van een normaal-oplossing gemakkelijker hebben gemaakt. Wat lezen we nu? „Met zoodanige oplossingen (nl. van zuren) bedoelt men oplossingen van zuren, zóó sterk, dat 1 L. daarvan evenveel van een base neutraliseeren kan.” De in parenthesi geciteerde § vermeldt wat neutraliseeren is. Een halve bladzijde verder wordt een verbeterde redactie gegeven: „Als regel voor de sterkte van normaal-oplossingen van zuren heeft men aangenomen, dat één liter van zulk een oplossing van een eenbasisch zuur één grammolecule bevat; bij een meerbasisch neemt men de hoeveelheid, die men krijgt, wanneer de grammolecule wordt gedeeld door het getal, dat de basiciteit van het zuur aangeeft.”

Bij de basen leest men: „Ook bij basen bedoelt men met normaal-oplossingen oplossingen, waarvan gelijke volumina juist evenveel van een zuur neutraliseeren en wel zóó, dat een liter van zulk een oplossing de hoeveelheid der base bevat, die men verkrijgt door een grammolecule te deelen door het getal dat de zurigheid aangeeft.” Wat zegt men van dergelijke langademige definities? De burgerscholier leert ze in de les begrijpen, maar wat zal de autodidakt er mede aanvangen?

Een normaaloplossing van natriumchloride „wordt voor het gemak in de berekening zóó sterk gemaakt, dat bij 0° in het door een liter der oplossing neergeslagen zilverchloride 10 gram zilver voorkomt.” We kunnen *normaal-oplossing* noemen wat we willen, niet waar? Maar alles wat dienstig is voor de practijk behoeft niet in een leerboek te staan, op gevaar af, dat de niet gewaarschuwde hoogere burger er door verward geraakt.

Bij „soda” eindelijk wordt vermeld, dat een soda-oplossing bij het

titreeren van zuren kan worden gebruikt. En dan de onbeantwoorde vraag: „Hoe sterk is dan een normaal-oplossing van soda?” Of de leerling ook moet denken aan „het gemak in de berekening”, evenals bij natriumchloride, staat er niet bij.

II. In dit leerboek (1903), dat op blz. 3 reeds de vervanging van waterstof en lood door zink vermeldt met teekenschrift, wordt aanvankelijk van verbindingsgewicht of æquivalent *niet gesproken*. In het hoofdstuk „Titratie” leest men: „Verder” (behalve indicatoren) „zijn er noodig titreer-vloeistoffen. Deze worden verkregen door het æquivalent-gewicht eener stof op te lossen in water tot 1 L. Onder het æquivalent van een zuur verstaat men de hoeveelheid, die één gewichtsdeel waterstof bevat, die door metaal vervangen kan worden.” Dan volgen definities van æquivalent-gewichten van basen en van normale zouten. Maar waarom niet begonnen met het æquivalent van een element? Leerboek I en II zouden elkaar kunnen aanvullen.

III. Dit werkje (1905) noemt niet het woord æquivalent, doch spreekt van „relatieve verbindingsgewichten.” Bijv. 16 gewichtsdeelen zuurstof verbinden zich met 63.5 gew. dln. koper. Ook uit het volgende blijkt, dat de bedoelde verbindingsgewichten tot grondslag hebben 16 gew. dln. zuurstof. Eenige bladzijden verder wordt „het verbindingsgewicht van koper nauwkeurig 63.6 en dat van waterstof nauwkeurig 2.016” genoemd, „waaruit dus het nauwkeurige atoomgewicht van waterstof 1.008 volgt.” Wij krijgen hier dus nieuwe verbindingsgewichten = $2 \times$ de oude æquivalenten. Of de zaak alzoo voor den leerling duidelijker wordt, waag ik voorsnog niet te beslissen.

Bij de maatanalyse vind ik voor het eerst het woord æquivalent. Onder normaaloplossingen „verstaat men oplossingen, die per liter het æquivalent van de werkzame stof in grammen bevatten. Voor éénbasische zuren is het æq. gelijk aan het moleculairgewicht,” enz. enz. Hier hebben we dus blijkbaar weer het oude æquivalent.

IV. De bladwijzer vermeldt niet het woord æquivalent, maar alleen „æquivalente hoeveelheid”, n.l. van verdund zwavelzuur t.o.v. een oplossing van een nitriet. Doch bij „verbindingsgewichten” vinden we: „aan ieder element is een getal eigen, dat de gewichtshoeveelheid aangeeft, waarmee (of met een veelvoud waarvan) het in een verbinding optreedt. Dit getal noemen we het *verbindingsgewicht* van het element.” Daar pas eenige regels verder wordt vermeld, welke

eenheid tot grondslag wordt genomen, is de definitie nog al vaag. Dan volgen als voorbeelden: waterstof 1; chloor 35.5; zuurstof 8; magnesium 12.

Maar wat moet de lezer denken van de onmiddellijk op dezelfde bladzij volgende tabel, waar in plaats van deze getallen resp. voor de genoemde elementen de verbindingsgewichten zijn te vinden 1; 35.5; 16; 24? Hoe komt de in raadselen wandelende mensch daaruit zonder verklarenden priester? Laat ons iets verder lezen:

„Met 1 gram waterstof bijv. verbinden zich 8 gram zuurstof. Toch is het noodig gebleken het verbindingsgewicht van zuurstof op 16 te stellen”. We komen dus inderdaad te land bij de atoomgewichten. „Men beschouwt de termen verbindingsgewicht en atoomgewicht als volkomen synoniem; we gebruiken in den regel de laatste.”

Over titratie wordt in dit leerboek niet gesproken.

Men ziet: volkomen eenstemmigheid is nog niet bereikt. Toch is m.i. noodig, dat het begrip æquivalent in het algemeen minder onduidelijk wordt behandeld en voor de maatanalyse en voor de wet van FARADAY. Daarbij komt de historische en pædagogische waarde, omdat in de eerste maanden de leerling veel gemakkelijker begrijpt bijv., dat 1 gram waterstof door 8 gram zuurstof wordt gebonden en door 32.7 gram zink wordt vervangen, dan dat twee atomen waterstof gebonden worden door een atoom zuurstof en dat 2 atomen H worden vervangen door 1 atoom Zn.

En dan is er nog een mogelijkheid: dat de atoomtheorie (zooals reeds zoovele theorieën verdwenen zijn) na jaren plaats moet maken voor een nieuwe en betere zienswijze. Atomen en moleculen kunnen eens verouderde termen worden, maar verbindingsgewichten zullen als praktische verhoudingsgetallen hun waarde behouden.

Wat de keuze dier getallen aangaat, is het m.i. geraden zich, om verwarring te voorkomen, aan de oudere leerboeken te houden en de æquivalentgetallen op 8 gewichtseenheden zuurstof te baseeren.

Wageningen, Maart 1906.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

J. L. LANS, te Delft, Oude Delft 124.

Aangenomen als Lid:

W. VAN DORSSSEN, te Utrecht, Kromme Nieuwe gracht.

Dr. A. W. NANNINGA, Chef van het theeprøefstation te Buitenzorg.

BUITENGEWONE ALGEMEENE VERGADERING op Woensdag 9 Mei des namiddags te 1 uur, in de Collegezaal van Prof. ARONSTEIN, te Delft.

Agenda:

Voorstel tot wijziging van art. 13 der Statuten als volgt:

„Aan het hoofd der vereeniging staat een Algemeen Bestuur, samengesteld uit negen leden. Op 1 Januari van ieder jaar treden drie der Bestuursleden af, volgens oenen vast te stellen rooster; deze zijn niet dadelijk herkiesbaar, met uitzondering van den secretaris en den penningmeester”.

Wijziging van art. 17 der Statuten als volgt:

„Het Algemeen Bestuur brengt, op eene jaarlijks in Nederland te houden Algemeene Vergadering, verslag uit omtrent de werkzaamheden van de vereeniging en hare afdelingen in het afgelopen jaar en legt tevens rekening en verantwoording over.” enz.

Verdere voorstellen tot wijziging der Statuten moeten vóór 1 Mei in het bezit zijn van den Secretaris.

(Men leze Art. 26 der Statuten):

„Wijziging der Statuten kan slechts geschieden met toestemming van twee derden der Leden in eene daartoe bijzonderlijk bijeengeroepen Algemeene Vergadering — met vermelding in den oproepingsbrief van de voorgestelde wijzigingen — behoudens nadere Koninklijke goedkeuring.

Is dit vereischte aantal Leden niet ter vergadering aanwezig, dan wordt binnen veertien dagen eene tweede Algemeene Vergadering bijeengeroepen; in deze Vergadering kan door twee derden der alsdan aanwezige leden tot de wijziging worden besloten”.

ALGEMEENE VERGADERING.

Op de vergadering van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging, van Zaterdag 31 Maart j.l., is besloten de Algemeene Vergadering dit jaar te houden te Wageningen op Vrijdag 18 en Zaterdag 19 Mei.

De volledige agenda zal zoo spoedig mogelijk verschijnen.

Vragen, die men behandelt wenschte te zien, en opgaven van te houden voordrachten worden vóór 21 April ingewacht bij den Secretaris.

Namens het Alg. Bestuur,
D. J. HISSINK, *Secretaris*, Goes.

Personalía, vacatures, industriele mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen in de scheikunde de Heer J. F. STENHUIS.

Correspondentie.

Lid. Ned. Chem. Ver. Gaarne zullen wij nog een en ander mededeelen over de „andere radio-actieve stoffen, behalve Ra, Th, U en Ac, namelijk: polonium, radio-tellurium, radio-actief lood.” Wij hopen reeds binnen een paar weken hierover een verzamelreferaat te kunnen opnemen.

J. te H. vraagt *literatuur* betreffende *kleurenfotografie*, vooral uit den laatsten tijd. Wie onzer lezers kan hem daaraan helpen? Ons is slechts weinig literatuur hierover bekend.

Erratum.

Blz. 157 staat: „A. FILIPPO JZN.”, lees: „H. FILIPPO JZN.”