

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. 50. Amsterdam, 15 December 1906. 3^e Jaargang.

INHOUD: Dr. N. SCHOORL, Over kleurindicatoren; II. Het gedrag der kleurindicatoren tegenover zuiver water. — Dr. G. L. VOERMAN, Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam. — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia enz. — Errata. — Correspondentie.

Over kleurindicatoren

DOOR

N. SCHOORL.

II. Het gedrag der kleurindicatoren tegenover zuiver water.

Daar zuiver water tot een zeer gering bedrag gesplitst is in H-ionen en OH-ionen — n.l. tot een bedrag van zeer nabij 10^{-7} , in moleculaire concentratie uitgedrukt, zoodat slechts één grammolecule van elk der ionen voorkomt op tien millioen Liter water — is te verwachten dat de verschillende kleurindicatoren zich in zuiver water verschillend zullen gedragen.

De zuurgevoelige zullen meer door de H-ionen worden geïnfleueerd en daardoor hunne „zure kleur” vertoonen; de alkaligevoelige zullen eveneens onder invloed der OH-ionen hunne „basische kleur” vertoonen, terwijl de neutrale indicatoren hun tusschentint moeten aannemen.

Anders gezegd: zuiver water reageert zuur op zuurgevoelige, alkalisch op alkaligevoelige indicatoren en neutraal op halfgevoelige indicatoren.

De proef leert dan ook dat bijv. phenolphthaleine zuiver water kleurloos laat en tropaeoline 000 het zalmgeel, curcumine citroengeel kleurt (de „zure kleuren”), dat bijv. methyloranje het water geel, congo het rood kleurt (hunne „basische kleuren”), terwijl rosolzuur, lakmoes, p. nitrophenol en lakmoïde in zuiver water min of meer de tusschentint vertoonen.

Terwijl dus zuiver water, tengevolge van zijne geringe splitsing in H-ionen en OH-ionen, eene zure zoowel als eene alkalische reactie kan vertoonen al naarmate van den indicator, dien men aanwendt, is het te verwachten dat zuiver water bij verwarming deze eigenschap in verhoogde mate zal vertoonen. Door temperatuursverhoging toch neemt de splitsing van H_2O in de ionen H en OH sterk toe. Immers deze splitsing is een sterk endotherme reactie, want het is bekend dat bij de verbinding van H-ionen en OH-ionen (n.l. de zoutvorming in waterige oplossing uit zuur en base) veel warmte vrij komt. Volgens het beginsel van het bewegelijk evenwicht zal dus bij verhoging van temperatuur de dissociatie van zuiver water toenemen en dus in kokend water eene aanzienlijk grootere concentratie aan H-ionen en OH-ionen aanwezig zijn dan in water van kamertemperatuur. Van beide soorten van ionen blijft daarbij de concentratie steeds gelijk in grootte.

Het is derhalve te verwachten dat kokend water een sterker zure reactie zal vertoonen tegenover de zuurgevoelige indicatoren, een sterker alkalische reactie tegenover de alkaligevoelige. En terwijl van de halfgevoelige indicatoren er eenige zijn, die in zuiver water van kamertemperatuur slechts weinig van hun tusschentint afwijken, is te verwachten dat deze dit in kokend water in sterkere mate zullen doen. Zij zullen gedwongen worden „kleur te bekennen” en nu blijk te geven van te behooren tot de zuurgevoelige of tot de alkaligevoelige partij. Doet een indicator dit met kokend water ook nog niet, dan behoort hij in engeren zin tot de halfgevoelige indicatoren, wier gevoeligheidsquotient weinig van 1 afwijkt.

Het blijkt dan in het algemeen dat de zuurgevoelige indicatoren bij verwarming hunner waterige oplossing eene verandering in kleur vertoonen naar de „zure” tint. De alkaligevoelige indicatoren veranderen daarbij in de richting hunner alkalische kleur. En de zoogenaamde halfgevoelige indicatoren geven geen merkbare kleurverandering.

De uitkomst van het experiment is geheel in overeenstemming met deze verwachting. De proef, die het gedrag van een indicator tegenover water bij verwarming aantoon¹⁾, wordt in het algemeen op de volgende wijze uitgevoerd:

1) Voor enkele indicatoren (n.l. phenolphtaleïne en methyloranje) zijn de kleursveranderingen, die bij verwarming met water optreden, reeds door BONNEMA (*Pharm. Weekbl.*, 1903, blz. 797) bestudeerd, doch door hem op eene andere, naar mijne meening verkeerde, wijze geïnterpreteerd.

B. beschouwt namelijk alleen de verandering van dissociatie, die het indicatormolecule zelve bij temperatuursverandering ondergaan kan. Deze invloed kan echter geen overwegende zijn, omdat de dissociatiewarmte van

Men bedeeft 600—1000 cM³ zuiver water met 3—5 cM³ der indicator-oplossing van de gebruikelijke concentratie (zie GLASER, Indikatoren), voegt daarna enkele druppels $\frac{1}{10}$ N. zuur of $\frac{1}{10}$ N. loog toe, totdat de indicator de tusschentint vertoont, en verdeelt nu de gekleurde vloeistof in drie gelijke porties in drie vooraf uitgestoomde kookkolven van Jenaglas. Nu wordt een der porties met een spoor $\frac{1}{10}$ N. zuur gebracht op de zwak zure kleur en een andere portie met een spoor $\frac{1}{10}$ N. alkali op zwak basische kleur. Deze beide vloeistoffen dienen alleen ter vergelijking van de kleursverandering, welke de derde portie met de tusschentint bij verwarming ondergaat. Men sluit van de derde kolf den hals met een wattenprop, teneinde het intreden van de zure verbrandingsproducten der gasvlam te voorkomen, en verwarmt de kolf op een draadgaas. In den regel treedt reeds kleursverandering in vóórdat de kooktemperatuur bereikt is. Is die verandering, hetzij naar den kant der zure kleur, hetzij naar dien der alkalische kleur, duidelijk waargenomen, dan plaatst men de kolf verder in koud water, teneinde zich te overtuigen dat na bekoeling de neutrale tint, inliggende tusschen die der vergelijkingskolom, terugkeert, en dus de kleursverandering alleen het gevolg geweest is van de verwarming en daarmee gepaard gaande sterkere electrolytische dissociatie van het water.

In de volgende tabel zijn de resultaten aangegeven, die men met de meest bekende der indicatoren verkrijgt, zoowel in zuiver water van kamertemperatuur als bij verwarming.

Bij de meeste der indicatoren, vooral bij de zuurgevoelige, is het noodzakelijk voor het welslagen dezer proef om nog voorzorgen te nemen, teneinde den invloed van koolzuur buiten te sluiten.

Ten eerste moet dan de kolf, die boven de gasvlam verwarmd wordt, afgesloten worden door middel van een natronkalkbuis. Ook tijdens de afkoeling moet deze opgeplaatst blijven, opdat in het geheel geen koolzuur in de kolf kan binnendringen.

Terwijl verder met de meest alkaligevoelige der indicatoren (congo en methyloranje) de proef even goed slaagt met gewoon gedestilleerd water, is het voor de andere noodig dit eerst door uitkoking en afkoeling, of op andere wijze (zie noot 14 op blz. 727), vooraf van

zuren en alkaliën (als hoedanig men dan toch de kleurindicatoren zal moeten beschouwen), voor zooverre bekend, gedeeltelijk positieve, gedeeltelijk negatieve grootheden, steeds veel kleiner zijn dan die van water.

Alleen doordien een op alle indicatoren algemeen geldende invloed — de vermeerdering der dissociatie van het water — in het spel is, kan verklaard worden waarom de indicatoren zich tegenover kokend water juist zoo gedragen als met hunnen aard van zuur- of alkaligevoeligheid overeenkomt.

Indicator.	Tusschentint.	Kleur in zuiver water van kamer-temperatuur.	Kleur, die de oplossing met tusschentint aanneemt bij verwarming.
Phenolphthaleïne.	lichtrose	kleurloos	kleurloos
Tropaeoline 000.	oranje	geel	geel ²⁾
Curcumine . . .	bruingeel	geel	onveranderd
Rosolzuur . . .	oranjerood	oranjerood	onveranderd
Lakmoes . . .	violet	violet	
p. Nitrophenol .	lichtgeel	lichtgeel	intens geel
Lakmoïde . . .	violet	violet	blauw
Congo	violet	rood	rood
Methyloranje. .	oranje	geel	geel

koolzuur te bevrijden. Laat men dit na, dan zal er bij die indicatoren, welke voor koolzuur zeer gevoelig zijn, door de verwarming eene verandering der kleur intreden in de richting der „alkalische kleur”, tengevolge van het ontwijken van koolzuur uit de vloeistof. En deze veranderde kleur zal bij afkoeling van de vloeistof niet weer naar de oorspronkelijke tusschentint terugloopen en zich daardoor dus verdragen als het gevolg te zijn van eene andere wijziging in het water dan die in den graad van electrolytische dissociatie, welke bij afkoeling weer tot haar oorspronkelijk klein bedrag terugkeert.

Blijkbaar komt de indeeling der indicatoren in zuurgeoelige, halfgevoelige en alkaligevoelige hier volkomen tot haar recht en is zij zelfs door hun gedrag tegenover zuiver water bij verhoogde temperatuur nauwkeuriger te preciseeren. De indicatoren, welke daarbij onveranderd hun tusschentint handhaven, zijn blijkbaar weinig zuurgeoelig en ook weinig alkaligevoelig en mogen dus halfgevoelige of neutrale indicatoren genoemd worden. De zuurgeoelige geven daarbij

²⁾ Deze indicator, die naast phenoltaleïne de eenige geprononceerd zuurgeoelige indicator is (zie tabel op blz. 724), vertoont helaas bij verwarming een afwijkend gedrag, zoodanig dat men wel bij verwarming der op tusschentint ingestelde oplossing deze kleur naar de zure tint ziet omslaan (dus van oranje naar geel); doch ook bij toepassing van alle genoemde voorzorgen komt hier bij bekoeling nooit de oorspronkelijke kleur weer terug, zoodat deze kleurstof bij de verwarming zelf eene omzetting schijnt te ondergaan.

Eene ontleding schijnt ook curcumine te ondergaan, daar diens kleur bij verwarming sterk in intensiteit afneemt zonder na bekoeling weer terug te keeren.

de zure reactie van het water aan door de vermeerderde concentratie aan H-ionen; de alkaligevoelige daarentegen de alkalische reactie door de vermeerderde concentratie aan OH-ionen.

In verband met het feit dat de kleurindicatoren sterk verschillen in de grootte van hun gevoeligheidsquotient (de verhouding H : OH bij de tusschentint; zie bladz. 728–729) is hun verschillend gedrag tegenover zuiver water gemakkelijk te verklaren. Een indicator als phenolphtaleïne vindt in zuiver water eene verhouding H : OH (steeds gelijk 1), die veel grooter is dan in die vloeistof, waarin deze indicator zijn tusschentint aanneemt (n.l. ongeveer 10^{-4} ; zie tabel op blz. 724) en vertoont daardoor in zuiver water de kleur, die met deze veel grootere concentratie aan H-ionen overeenkomt, dus de „zure kleur”, in dit geval kleurloosheid (bij tropaeoline 000 oranje).

Omgekeerd vinden de geprononceerd alkaligevoelige indicatoren congo en methylooranje in zuiver water eene verhouding H : OH, die veel kleiner is dan die, welke zij voor hunne tusschentint vereischen, en zij vertoonen derhalve hunne „basische kleur”, die overeenkomt met de in zuiver water heerschende grootere concentratie aan OH-ionen.

De indicatoren, wier gevoeligheidsquotient niet veel van 1 verschilt, zullen in zuiver water min of meer hunne tusschentint aannemen. Rosolzuur en lakmoes doen dit het zuiverste, terwijl voor p. Nitrophenol en lakmoïde de concentratie aan OH-ionen in zuiver water ook nog niet groot genoeg is om tot de volkomen basische kleur om te slaan. ³⁾

³⁾ Opmerkelijk uit dit oogpunt is het gedrag der verschillende indicatoren tegenover gewoon gedestilleerd water dat altijd zwak zuur reageert door koolzuur en duinwater dat zwak alkalisch reageert door een geringe gehalte aan alkalicarbonaat.

(De volgorde der indicatoren is in dit lijstje dezelfde als op blz. 724, terwijl Z beteekent „zure kleur”, T „tusschentint” en B „basische kleur”.)

Indicator.	Duinwater.	Zuiver water.	Gedestill. water.
Phenolphtaleïne . . .	Z, kleurloos.	Z, kleurloos.	Z, kleurloos.
Tropaeoline 000 . . .	T, oranje-rood.	Z, zalmkleur.	Z, zalmkleur.
Curcumine	T, iets bruingeel.	Z, citroengeel.	Z, citroengeel.
Rosolzuur	B, rood.	T, bleekrosa.	T, bleekrosa.
Lakmoes	T-B, blauwviolet.	T-Z, violet.	Z, roodviolet.
p. Nitrophenol . . .	B, intens geel.	T, lichtgeel.	T, lichtgeel.
Lakmoïde	B, blauwviolet.	T, violet.	T, violet.
Congo	B, rood.	B, rood.	B, rood.
Methylooranje . . .	B, geel.	B, geel.	B, geel.

Hieruit is te zien dat alleen lakmoes gewoon (koolzuurhoudend) gedestilleerd water onderscheiden kan van zuiver water door het optreden van een kleurverschil. De bovenste in de reeks zijn daarvoor te zuurgevoelig, zoodat zij ook in zuiver water de „zure kleur” vertoonen. De onderste zijn te weinig zuurgevoelig, zoodat zij in het zwak-koolzuurhoudende water dezelfde kleur (T of B) geven als in zuiver water.

De interpretatie der beschreven proef met een kleurindicator, ingesteld op tusschentint, bij verwarming der waterige oplossing, wordt nu de volgende.

Wordt bijv. phenolphtaleïne in zuiver water gebracht, dan zijn enkele druppels verdund alkali noodig (zie bl. 726—727) om aan deze oplossing de vereischte concentratie aan OH-ionen van 10^{-5} mede te deelen, waardoor de oplossing de lichtrose overgangskleur van dezen indicator aanneemt. Bij kamertemperatuur is nu daarnaast in de oplossing eene concentratie aan H-ionen tot het geringe bedrag van 10^{-9} (zie de tabel op bl. 724), en de verhouding dezer beide concentraties 10^{-4} bepaalt de lichtrose kleur van de oplossing. Door de verwarming wordt evenwel deze verhouding aanzienlijk gewijzigd. Want de dissociatieconstante van het water, d.i. het product der concentraties $H \times OH$, wordt daardoor bij kooktemperatuur 10 à 100 maal grooter. (Zie de berekening, die hierna volgt).

Dus moeten zich daartoe een zeker aantal neutrale H_2O -moleculen dissocieeren, waardoor de concentratie der H-ionen, zoowel als die der OH-ionen, met een gelijk bedrag vermeerderd wordt. Op de betrekkelijk groote concentratie der OH-ionen heeft dit bedrag een slechts zeer geringen, hier verwaarloosbaren invloed. Daarentegen wordt de zeer kleine concentratie der H-ionen daardoor gemakkelijk zooveel maal vergroot, dat deze het product der beide concentraties 10 à 100 maal grooter maakt. Daartoe moet dus de geringe concentratie van 10^{-9} aan H-ionen ook stijgen tot het 10- à 100-voudige, dus tot 10^{-8} of 10^{-7} . Dientengevolge stijgt evenwel in de oplossing de verhouding $H : OH$ van 10^{-4} ook tot het zooveel maal grootere bedrag 10^{-3} of 10^{-2} . Bij deze verhouding vertoont phenolphtaleïne (zie bl. 730) niet meer zijn tusschentint maar de „zure kleur” (hier kleurloosheid).

De omgekeerde redeneering geldt natuurlijk ten opzichte van een alkaligevoeligen indicator, want daardoor wordt de zeer geringe concentratie aan OH-ionen, die bij de overgangskleur heerschen moet,

De zwak-alkalische reactie van duinwater wordt door de meeste indicatoren wel aangewezen. Alleen phenolphtaleïne is daartoe al te weinig alkaligevoelig en congo en methyloranje geven geen verschil met zuiver water wegens hunne groote alkaligevoeligheid.

Rosolzuur moet waarschijnlijk zelfs beneden lakmoes geplaatst worden (zie blz. 724—725), want het vertoont een dergelijk gedrag als p. Nitrophenol en Lakmoïde.

Tropaeoline 000 is alkaligevoeliger (minder zuurgevoelig) dan phenolphtaleïne. Het gedraagt zich meer als curcumine en heeft dus waarschijnlijk wel een kleiner gevoeligheidsquotiënt dan op blz. 724 is aangegeven.

tengevolge van de verwarming aanzienlijk vergroot, en dus de verhouding $H : OH$ zoodanig verkleind, dat de „basische kleur” optreedt.

Het bedrag der electrolytische dissociatie van zuiver water bij gewone temperatuur is met eene voldoende mate van waarschijnlijkheid bekend (zie noot 11 op bl. 724). Dat dit bedrag grooter moet worden bij verhooging van temperatuur is boven reeds aangetoond, doch omtrent de grootte van het gedissocieerde gedeelte van *water bij kooktemperatuur* kunnen berekeningen ons slechts tot schattingen voeren, terwijl waarnemingen daaromtrent nog niet bekend zijn.

Voor de berekening kan men uitgaan van de bekende vergelijking van VAN 'T HOFF voor de verschuiving van het evenwicht met de temperatuur:

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{q}{2 T^2}$$

en als gegeven aannemen de meest waarschijnlijke waarde van de dissociatieconstante van water bij 25° C.:

$$k_{25} = 1,2 \cdot 10^{-14}.$$

In de onderstelling, dat q (= de neutralisatiewarmte, 13700 calorieën) tusschen 25° C. en 100° C. niet verandert, vindt men door integratie uit de eerste vergelijking:

$$\log k = -\frac{q}{2 T} + C$$

$$\text{of } \log k = -\frac{13700}{2,3 \cdot 2 \cdot (273 + t)} + C$$

Gegeven is de waarde van k voor 25° C. en dus:

$$\log k_{25} = 0,0792 - 14 = -9,9937 + C,$$

waaruit volgt: $C = 0,0729 - 4$

Dus wordt voor eene willekeurige temperatuur:

$$\log k_t = -\frac{13700}{4,6 \cdot (273 + t)} + 0,0729 - 4.$$

Hieruit volgt voor 100° C.:

$$\log k_{100} = -8 + 0,0729 - 4$$

$$k_{100} = 1,183 \cdot 10^{-12}$$

Hieruit blijkt dus dat, indien q constant ondersteld ⁴⁾ mocht worden,

4) In een correspondentie met den Heer J. J. VAN LAAR deelt deze mij mede dat q afhankelijk zal zijn van de associatie der H_2O -moleculen, die verandert met de temperatuur. Door deze verandering in de berekening in aanmerking te nemen, komt hij tot het resultaat, dat de verandering der dissociatieconstante juist van 25° op 100° *toevalligerwijze* toch weinig van dezen factor afhankelijk kan zijn, maar dat in ieder geval de veranderlijkheid van k met de temperatuur een meer ingewikkelde wordt dan bij bovenstaande schatting is afgeleid.

de dissociatieconstante van zuiver water bij 100° C. ongeveer *100 maal groter* zou zijn dan bij 25° C., en de concentratie van elk der ionen H en OH derhalve bij 100° C. ongeveer *10 maal groter* dan bij 25° C.

Een andere taxatie van het bedrag der electrolytische dissociatie van water bij kooktemperatuur kan gevonden worden uit de metingen van KOHLRAUSCH van het geleidingsvermogen van absoluut zuiver water, die hij uitvoerde ⁵⁾ tusschen -2° C. en + 50° C., doch die hij niet tot hoogere temperatuur kon voortzetten, doordien de oplosbaarheid van het glas dan een al te grooten storenden invloed uitoefent. Voor het genoemde temperatuurinterval is uit de gemeten geleidbaarheid voor de dissociatieconstante van zuiver water de volgende formule ⁶⁾ af te leiden :

$$k_t = k_{18} [1 + 0,061 (t-18) + 0,0014 (t-18)^2]$$

Indien we deze formule nu ook toepassen voor een temperatuur van 100° C. -- hetgeen eene ongeoorloofde extrapolatie is en dus weer slechts tot een taxatie leiden kan -- dan vinden we :

$$\begin{aligned} k_{100} &= k_{18} \times 15,4 \\ \text{terwijl } k_{25} &= k_{18} \times 1,5 \\ \text{zoodat } k_{100} : k_{25} &= 15,4 : 1,5 = 10,3. \end{aligned}$$

Hieruit zou dus volgen, dat de dissociatieconstante van water bij 100° C. *10,3 maal groter* is dan bij 25° C. en derhalve de concentratie van elk der ionen ($= \sqrt{k}$) ongeveer *3,2 maal groter* voor het genoemde temperatuursverschil.

Welke dezer beide schattingen van de grootte der dissociatieconstante van kokend water het dichtst bij de waarheid komt, is nu nog moeilijk te beslissen. Maar dat haar bedrag toch waarschijnlijk zal inliggen tusschen het tien- en het honderdvoudige van de dissociatieconstante bij kamertemperatuur wordt nog bevestigd door de volgende proef met indicatoren.

Indien men zuiver water met een kleurindicator kleurt en door toevoeging van weinig zuur, resp. alkali, instelt op de tusschentint, dan vertoont deze kleur bij verwarming een afwijking naar de „alkalische” of naar de „zure” kleur, doordien bij verwarming de verhouding der ionen H : OH in de oplossing zich wijzigt. Diezelfde afwijking van de oorspronkelijke tusschentint kan men bij kamertemperatuur in de oplossing bewerken door toevoeging eener geringe

⁵⁾ KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER, *Zeitschr. f. Phys. Chem.* **14**, 1894, blz. 317. KOHLRAUSCH, „Ueber die Temperatureinflüsse” enz., *Sitzungsberichte d. Pr. Akad. der W.*, 1901, blz. 1029.

⁶⁾ Zie JAMES WALKER, *Chem. Centr.* 1906, II, 203.

hoeveelheid alkali, resp. zuur, en daaruit de verhouding der ionen H : OH berekenen, die dan in de oplossing aanwezig is.

In de onderstelling dat het „gevoeligheidsquotient” van den indicator zelve niet verandert door zoodanige verhooging van temperatuur is het duidelijk, dat men dan eveneens tot een taxatie kan komen van de verhouding der ionen H : OH in de oplossing bij kooktemperatuur en daardoor tot de verhouding $k_{100} : k_{25}$.

Voor deze proef leenen zich het best indicatoren, die bestand zijn tegen verwarming (zie noot 2), en die tusschen hun uiterste kleuren een geheele reeks van goed te onderscheiden tusschentinten vertoonen. Daarom zijn hiervoor dimethylamidoazobenzol (de base van methyl-oranje) en congokleurstof gebruikt.

Proef met dimethylamidoazobenzol in zuiver water, op tusschentint (zalmkleur) gebracht met $7,5 \text{ cM}^3 \cdot \frac{1}{100} \text{ N}$ zuur per Liter.

De meer naar geel hellende tint, die intrad bij temperatuursverhooging, werd ook bij kamertemperatuur (20° C.) verkregen bij onderstaande concentraties

Temp.	van H ⁺	en OH ⁻ ;	verh. H ⁺ :OH ⁻
20°	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{0,75} \cdot 10^{-10}$	$0,75^2 \cdot 10^6$
50°	$0,45 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{0,45} \cdot 10^{-10}$	$0,45^2 \cdot 10^6$
75°	$0,30 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{0,30} \cdot 10^{-10}$	$0,30^2 \cdot 10^6$
100°	$0,15 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{0,15} \cdot 10^{-10}$	$0,15^2 \cdot 10^6$

Aannemende dat de verhouding der ionen-concentraties H : OH nu ook in de oplossing door verwarming van 20° C. tot 100° C. is gedaald van $0,75^2 \cdot 10^6$ tot $0,15^2 \cdot 10^6$ en dus 25 maal kleiner is geworden, waarbij de aanvankelijk aanwezige concentratie der H-ionen $0,75 \cdot 10^{-4}$ practisch onveranderd is gebleven, maar de kleine concentratie der OH-ionen van $\frac{1}{0,75} \cdot 10^{-10}$ tot het 25-voudige bedrag moet zijn toegenomen, volgt hieruit, dat het product der ionen-concentratie of de dissociatieconstante (k_{100}) bij kooktemperatuur 25 maal grooter is dan bij kamertemperatuur.

Proef met congo in zuiver water, op tusschentint (violet) gebracht met $3 \text{ cM}^3 \cdot \frac{1}{10} \text{ N}$ zuur per Liter.

De meer naar rood hellende tint, die intrad bij temperatuursverhooging, werd ook bij kamertemperatuur (20° C.) verkregen bij achterstaande concentraties

Temp.	aan H ⁺ ,	OH ⁻ ;	verh. H ⁺ : H ⁻
20°	3 · 10 ⁻⁴	$\frac{1}{3}$ · 10 ⁻¹⁰	3 ² · 10 ⁶
50°	10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰	10 ⁶
75°	0,9 · 10 ⁻⁴	$\frac{1}{0,9}$ · 10 ⁻¹⁰	0,9 ² · 10 ⁶
100°	0,6 · 10 ⁻⁴	$\frac{1}{0,6}$ · 10 ⁻¹⁰	0,6 ² · 10 ⁶

Hieruit volgt weder eene 25-voudige vergrooting der verhouding H⁺ : OH⁻ en dus eene 25-voudige vergrooting der dissociatieconstante van zuiver water bij verheffing der temperatuur van 20° C. tot 100° C.

Ik meen in de beschreven verschijnselen te mogen zien :

- 1°. eene eenvoudige proef, die de electrolytische dissociatie van zuiver water demonstreert ;
- 2°. eene bevestiging der indeeling der kleurindicatoren in drie groepen, die van zuurgevoelige, halfgevoelige en alkaligevoelige ;
- 3°. eene benadering van den graad van dissociatie van water bij kooktemperatuur, van welke waarschijnlijk gemaakt is, dat de concentratie (\sqrt{K}) van elk der ionen H⁺ en OH⁻ ongeveer het vijfvoudige van die bij kamertemperatuur bedraagt.

Amsterdam, Nov. 1906.

Pharm. Chem. Labor. d. Universiteit.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

Vergadering van 24 November 1906.

N. H. COHEN. „Over het lupeol”.

Uit bresk (d.i. het ingedroogde melksap van eenige Dyerasoorten) werd door uittrekken met alcohol en verzeepen van het verkregen product een stof verkregen, die door benzoyleeren en nogmaals verzeepen het zuivere lupeol leverde.

Lupeol geeft met broom een monosubstitutieproduct; in benzoloplossing met het chroomzuurmengsel van KILIANI geoxydeerd, gaat lupeol over in een keton „lupeon”, dat met broom een dibromide levert. Alkalisch permanganaat oxydeert het lupeol geheel weg, wat niet voor het aanwezig zijn van een benzolkern pleit; natrium en alcohol reduceeren het niet. Met de HÜBL'sche joodoplossing kon vrij zeker een dubbele binding, zoowel in lupeol als in lupeon, aangetoond worden. Voor de meest waarschijnlijke formule van lupeol wordt gehouden C₃₁H₅₀O.

N. H. COHEN. „Over α - en β -amyrine uit bresk”.

Uit bresk werden ook α - en β -amyrine verkregen. Het α -amyrine $C_{30}H_{50}O$ werd door eenige esters als acetaat, benzoaat en cinnamaat gekarakteriseerd.

F. M. JAEGER. „Over stoffen, welke meerdere stabiele vloeistofstanden bezitten, en over de verschijnselen, welke bij anisotrope vloeistoffen worden waargenomen”.

Van de vetzure cholesterylesters zijn thans verder onderzocht het heptylaat, nonylaat, lauraat, myristaat, palmitaat en stearaat. De meeste dezer esters kunnen, behalve de stabiele isotrope vloeistoffase, nog twee, eveneens stabiele, anisotrope vloeistoffasen vertoonen; uitgesonderd zijn het heptylaat, waarbij slechts één, en het stearaat, waarbij, volgens LEHMANN, twee labiele anisotrope vloeistoffasen optreden.

Bij afkoeling der isotrope smelt wordt, behalve bij 't nonylaat, meestal waargenomen dat de eene anisotrope fase wordt overgeslagen; bij opsmelten der vaste stof krijgt men echter beide anisotrope vloeistoffasen na elkaar. Deze fasen vertoonen meestal zeer schitterende interferentiekleuren.

Het lauraat vertoont bovendien het verschijnsel dat de vaste fase naast de vloeibare isotrope kan bestaan, waarbij de vaste kristallen boven hun smeltpunt verhit zijn zonder gesmolten te zijn.

Indien deze esters uit gesmolten toestand stollen, nemen zij meestal een sferoliete structuur aan, die soms uren lang kan blijven bestaan zonder dat kristallisatie intreedt. Vertragingsverschijnselen schijnen bij deze esters een groote rol te spelen.

Verder zijn nog eenige esters van het α -phytosterine onderzocht, daar uit onderzoekingen van WINDAUS gebleken was dat het vroeger ¹⁾ gebruikte phytosterine, waarbij slechts in één geval vloeibare kristallen optraden, een mengsel was van twee isomorfe phytosterinen, α en β genaamd.

De zuivere α esters bleken thans wel het verschijnsel der vloeibare kristallen te vertoonen; bijmengselen schijnen dus het optreden der anisotrope vloeistoffasen te verhinderen.

Het mikroskopisch onderzoek liet bij deze stoffen erkennen dat de bij snelle stolling optredende prachtige interferentiekleuren, welke onbepaald lang behouden bleven, ook als de massa geheel vast is, teweeggebracht worden door een eigenaardige sferolietenstructuur, die verder uitvoerig beschreven wordt.

¹⁾ Vgl. Chem. Weekbl. 1906, p. 409.

F. M. JAEGER. „Over irreversibele fase-overgangen bij stoffen, die meerdere vloeistofoestanden kunnen vertoonen”.

In deze verhandeling wordt meer uitvoerig het gedrag van enkele der α -phytosterylesters beschreven.

Bij het acetaat werd geen, en bij het propionaat slechts zeer even een anisotrope vloeistoffase waargenomen, echter treden bij het norm.- en iso-butyraat en norm.- en iso-valeraat deze verschijnselen zeer duidelijk en in gunstige condities op. Het n.- en iso-butyraat smelten bij verhitting eerst tot dubbelbrekende dikke vloeistoffen, daarna worden ze isotroop. Bij afkoeling wordt bij het n.-butyraat de anisotrope vloeistof overgeslagen. Geschiedt de afkoeling echter snel, dan ontstaan bij beide butyraten troebele, dubbelbrekende taaie massa's, die eerst langzaam kristallijn worden.

Het n.- en iso-valeraat vertoonen noch een bepaald smeltpunt, noch een bepaald stolpunt. De overgangen gaan hier zeer geleidelijk, zoodat het geheele smeltproces vast-isotrope vloeistof continu schijnt te verlopen. Bij afkoeling vormt zich ook hier een dubbelbrekende, taaie massa, die in 24 uur in kristallen overgaat.

Eigenaardig is dat men de anisotrope vloeistoffase van het α -phytosterylvaleraat ook kan verkrijgen door precipitatie van een oplossing in aethylacetaat met aceton bij gewone temperatuur. Er ontstaat dan een emulsie, waaruit zich bij bezinking het lichaam als een dubbelbrekende, dikke, kleverige vloeistof afzet. Bij de α -phytosterylvaleraten gelukt het, bij voorzichtig verhitten, ook de vaste kristallen boven hun smeltpunt (het. hoogste omzettingpunt) te houden.

Uitvoerig wordt verder beschreven hoe de verschijnselen zich onder het microscoop voordoen; hoe bij langzame afkoeling eerst een differentiatie in vloeistofbollen optreedt, die gevolgd wordt door de vorming van sferolieten, en deze verschijnselen vergeleken worden met die, welke zich bij de stolling van gesmolten $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{aq}$ voordoen. Als verklaring van al deze feiten vermoedt schrijver verdragingsverschijnselen van nog onbekende natuur.

H. KAMERLING ONNES. „Een gas dat in een vloeistof zinkt”.

Het genoemde verschijnsel is waargenomen met vloeibare waterstof en gasvormig helium. Een mengsel van 6 deelen waterstof en 1 deel helium werden met een kwikcompressor samengeperst in een glazen buisje, dat in vloeibare waterstof gedompeld was. Tot 49 atmosfeeren zag men de waterstof zich afzetten, begrensd met een duidelijken hollen meniscus tegen het helium. Bij 49 atm. echter daalde het

helium, als water door olie, naar beneden en bleef als druppel op den bodem liggen. Door drukverandering kon men de gasbel willekeurig laten stijgen of dalen.

E. E. MOGENDORFF. „Over een nieuwe empirische spectraal-formule”.

De formule $n = A - \frac{109675}{\left(m + a + \frac{b}{m}\right)^2}$, waarin n de tot vacuum ge-

reduceerde trillingsgetallen, a , b en A specifieke constanten voor elk element voorstellen, die uit 3 waarnemingen bepaald worden, en m het ordegetal is (dat te beginnen met 1 de rij der positieve geheele getallen doorloopt), wordt getoetst aan de spectra van verschillende elementen. Bij Li, Na, Zn en Tl is een vrij goede overeenstemming, bij Al minder. De 1^e nevenreeks hiervan wordt door de formule niet bevredigend weergegeven. Van een formule met vier constanten wordt hiervoor een beter resultaat verwacht. G. L. V.

Boekaankondigingen.

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1906. Herausgegeben von JOZEF MARIA EDER. Zwanzigster Jahrgang. VIII und 688 Seiten mit 210 Abbildungen im Text und 31 Kunstbeilagen. WILHELM KNAPP, Halle a/S. Prijs 8.— M., geb. 9.50 M.

EDERS jaarboek is zóó bekend, dat een nadere toelichting omtrent doel en inhoud overbodig mag worden geacht. De opmerking, die bij het aankondigen van den vorigen jaargang werd gemaakt, zou ook voor dezen jaargang herhaald kunnen worden. E. C.

N. SCHOORL, De analyse der meest voorkomende organische zuren, vetachtige stoffen, suikers en alkaloiden, Amsterdam, D. B. CENTEN, 1906, 94 blz.

De verschijning van dit werkje zal velen welkom zijn. Wel zal de practicus voor de analyse van vetten en wassen eerder grijpen naar de boeken van LEWKOWITSCH of BENEDIKT-ULZER en voor het onderzoek der suikers naar die van VON LIPPMANN en TOLLENS — om maar bij een tweetal rubrieken te blijven — maar voor den eerstbeginnende is dit beknopt overzicht van SCHOORL zeer aanbevelenswaardig. De schrijver noemt in zijn voorbericht, en in een aantal noten, de bronnen, waaruit hij o.a. putte, maar de vermelding van zijne meer dan tienjarige ervaring in het pharm. chem. univ. lab. te Amsterdam mag daarbij niet achterwege blijven. Op menige bladzijde is dan ook eigen werk te vinden.

Daar de schrijver blijkbaar er naar gestreefd heeft beknopt te zijn, zal

hetgeen hij als „het meest voorkomende” heeft beschouwd, wel niet altijd dát zijn, hetwelk men juist blijkt noodig te hebben.

Wij hopen echter, dat dit boekje door velen ter hand genomen zal worden en dat de door hen verkregen afwijkende ervaringen en aangetroffen hiaten den schrijver voor de bewerking van een tweeden druk zullen ter beschikking gesteld worden.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Lid per 1 Januari 1907:

J. E. VAN DEN AREND, chem. doct., te Haarlem, Gasthuissingel 4,
voorgesteld door: Dr. G. L. VOERMAN en P. C. J. EUWES, beiden te Amsterdam.

D. J. HISSINK, *Secretaris*, Goes.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit te Groningen is het cand.-examen in de scheikunde, cum laude, afgelegd door den H. S. VAN KLOOSTER.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de artsenijsbereidkunde, op proefschrift „Phytochemische waarnemingen over cyaanwaterstof”, Mej. H. G. F. ZIJNEN -WARTEL, geb. te Renkum.

Errata.

Blz. 767, regel 19, staat: 10.40 en 11.61, lees: 11.09 en 12.47.

Correspondentie.

W. te A. vraagt:

1^e. naar een methode om het verzoetend vermogen van Saccharine te vergelijken met dat van suiker; er is n.l. saccharine in den handel met verschillend zoetvermogen;

2^e. of er fabrieken bekend zijn, die Saccharine fabricceeren.

Ad 1 kunnen wij de volgende methode mededeelen:

Men lost 0.1 gram der saccharine in 300 c.c. water en 10 gram suiker in 100 c.c. water op. Vervolgens verdunt men beide oplossingen met bepaalde hoeveelheden water, tot bij beide geen zoete smaak meer is waar te nemen. De verhouding der volumina vloeistof, waarin bij de grens een zelfde hoeveelheid van beide stoffen is opgelost, geeft dan aan, hoeveel maal de onderzochte saccharine zoeter is dan suiker. Het is hierbij aan te bevelen, voor het proeven verschillende personen te nemen en ter vergelijking aan het einde ook gewoon water te gebruiken.

Ad 2. In zijn 1^e artikel, getiteld „Saccharine en Suiker”, verschenen in het Nederl. Tijdschrift v. Geneeskunde, geeft Prof. HAMBURGER de volgende adressen voor saccharine-fabrikanten, die hier te lande het meest schijnen gebruikt te worden:

FAHLBERG, LIST & Co. (Salbke a. E.); BROCADES en STHEEMAN, Meppel; TUBERGEN & Co., Haarlem; VAN DER GRINTEN, Baseler chemische Fabrik (Bazel); J. HAUFF & Co. (Feuerbach). De laatste alleen voor export naar Oost-Indië onder den naam „Glycin”. De Nederlandsche firma's, hier genoemd, bereiden de saccharine niet zelf, doch maken er alleen tabletten van.

Andere adressen van Saccharine-fabrikanten zijn ons niet bekend.