

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.

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

Nr. 47. Amsterdam, 23 November 1907. 4^e Jaargang.

INHOUD: Dr. CH. M. VAN DEVENTER en Dr. H. VAN LUMMEL, Aluminium en de Spanningreeks. — Dr. G. L. VOERMAN, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. — Dr. J. C. A. SIMON THOMAS, Natuurkundige Sectie van het Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industrieele mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Aluminium en de Spanningsreeks

DOOR

CH. M. VAN DEVENTER EN H. VAN LUMMEL.

§ 1. Over de plaats van het aluminium in de spanningsreeks is tusschen de jaren 1890 en 1900 de meening veranderd. Terwijl OSTWALD in zijn groot leerboek (2^e druk, 1893, Deel II, 946) nog deze volgorde geeft: Mg, Zn, Al —, neemt zijn *Grundriss der allg. Chemie* (3^e druk 1899, 468) de reeks: Mg, Al, Mn, Zn — aan.

Deze omzetting is het werk van NEUMANN¹⁾, die het potentiaal van eenige metalen ten opzichte van hun normale zoutoplossingen bepaalde, het aluminium *als amalgaam* gebruikte, en waarden vond, een weinig zwevend, maar beslist veel grooter, dan hij voor zink kon constateeren.²⁾

Men kan zeggen, dat NEUMANN de zaak heeft uitgemaakt. Toch kan het van belang zijn over dit punt nog eenige feiten en beschouwingen te geven, waar zij zoo duidelijk toonen, dat de chemische en elektrische verhoudingen van een metaal geheel verborgen kunnen blijven, en oogenschijnlijk zelfs *omgekeerd* worden door een *beschermend huidje*.

1) Z. f. phys. Chemie, deel XIV, 217 (1894).

2) NEUMANN amalgameert het Al door het metaal met kalioplossing te wasschen en daarna bij verwarming met kwik te wrijven. De veel betere en meer eenvoudige manier, volgens welke men het metaal in een kwikhoudende zure vloeistof dompelt, schijnt hem onbekend te zijn geweest.

§ 2. In het volgende zal worden gesproken van *gewoon* en van *geamalgameerd* aluminium.¹⁾

Gewoon aluminium gedraagt zich veelal als een metaal, dat in de spanningsreeks *rechts* van zink staat, en de vroeger aangenomen volgorde Mg, Zn, Al was natuurlijk gekozen, terwijl ook zij niet zoo zonderling deden, die aan het aluminium een *dubbele* plaats in de spanningsreeks gaven.

Gewoon aluminium scheidt zink af uit een alkalische oplossing. Dit feit brengt Al *links* van Zn. Maar gewoon Al slaat Zn *niet* neer uit een neutrale oplossing van zinksulfaat: hiernaar oordeelend zou men Al *rechts* plaatsen. En ook, oordeelend naar het volgende feit: gewoon Al in verdund zwavelzuur gebracht wordt zeer weinig aangetast, evenals geamalgameerd zink; drukt men echter beide metalen in verdund zuur tegen elkander, dan is er terstond een flinke waterstofontwikkeling *tegen het aluminium* aan; dit laatste geschiedt óók, zoo men de metalen *buiten* de vloeistof verbindt; kortom, gewoon Al gedraagt zich tegenover zink in een cel — Zn, zuur, Al — zooals platina zich tegenover zink gedragen zou, en geeft zelfs een niet onbelangrijk potentiaalverschil.

Men ziet, er is veel reden om aluminium *rechts* van zink te plaatsen, al ontbreekt de aanleiding tot een andere plaatsing evenmin.

§ 3. In een vorige mededeeling heeft een van ons reeds gezegd, hoe het zuiver chemische deel van het probleem kan worden opgelost.²⁾ *Gewoon* aluminium slaat zink *niet* neer uit een neutrale oplossing van zinksulfaat, maar *geamalgameerd* Al doet het *wel*. Het verschil in werking van een alkalische en een neutrale of zure oplossing is dus niet wezenlijk, en volgens deze feiten komt het aluminium *links* van zink te staan.

Dit is in overeenstemming met de door TISSIER ontdekte eigenschappen van het geamalgameerde aluminium, die het metaal eer tot een metaal der aard-alkaligroep dan tot een weinig aktieve stof maken.³⁾

§ 4. Onze verdere bemoeiingen hadden tot doel om het *elektrische* gedrag van aluminium nader te onderzoeken, en zoo mogelijk, de hier optredende abnormaliteit van het metaal te verklaren.

Een galvanische cel:

(zink — verd. zwavelzuur — gewoon Al)

1) Het amalgameeren gebeurde steeds door indompeling in een amalgamatievloeistof.

2) Chem. Weeklad, No. 39, blz. 625 (1907).

3) C. R. XLIX, 54, (1859).

werd geconstrueerd en onderzocht op stroomrichting in sluitdraad, voltage en stroomsterkte.

In overeenstemming met de in § 2 vermelde proef deed de stroomrichting in den sluitdraad, afgeleid uit de werking op een magneetnaald, het aluminium kennen als een metaal, dat *rechts* van zink staat. De klemspanning bedroeg 0,4 Volt. Tegen beide elektroden ontwikkelde zich waterstof; tegen de zinkpool, schoon geamalgameerd, door lokale werking; tegen het aluminium voornamelijk door elektrisch transport.

De stroomsterkte was gering. En toen men uit de afmetingen der cel berekende, hoe groot de stroomsterkte *zou moeten* zijn, en dit bedrag vergeleek met datgene, wat men bij benadering kon afleiden uit het gewichtsverlies der zinkelektrode, was dit laatste bedrag slechts een kleine fraktie van het eerste, een twintigste hoogstens: klaarblijkelijk was er ergens een geweldige weerstand, waarop de berekening niet gelet had.

§ 5. Over den invloed van aluminium als anode in een elektrolytisch bad hebben de laatste jaren veel merkwaardigs geleerd. ¹⁾ De aluminiumanode veroorzaakt een spanningsverlies en wel een zeer groot verlies.

Of deze uitkomsten geheel op ons probleem kunnen worden overgedragen, dit valt te betwijfelen, waar zij verkregen werden met elektromotorische bronnen van *zéér* hooge spanning, terwijl bij ons een spanning van een halve volt ongeveer in 't spel kwam.

SCHULZE neemt een *gashuid* aan als oorzaak van het spanningsverlies, bij ons onderzoek schijnt het, óók om de chemische verhoudingen van het metaal, meer aangewezen om de oorzaak der stroomsterktevermindering te zoeken in den weerstand uitgeoefend door een *oxydhuidje*. ²⁾

Inderdaad, dat gewoon aluminium zijn betrekkelijke inaktiviteit moet wijten aan een oxydhuidje, schijnt wel uit het chemisch gedrag te volgen, waar het metaal zoo resistent is tegenover atmosferische invloeden en enkele zuren. Wel blijft het een geheimzinnig iets, dat basen en zoutzuur dit laagje wél wegspoelen en zwavelzuur en salpeterzuur niet, doch dit nieuwe probleem kan het goed recht der onderstelling van een beschermend huidje niet wegnemen, en in het

¹⁾ Zie o. a. GÜNTHER SCHULZE, Ann. der Physik [IV] **21**, 929 (1906), waar ook andere literatuur vermeldt wordt.

²⁾ Een vast huidje als oorzaak van het spanningsverlies schijnt ook aangenomen te zijn door NORDEN, in zijn theorie van den rectificator. Zie het artikel van SCHULZE, begin.

volgende is deze onderstelling dan ook de grondslag der beschouwingen. ¹⁾

§ 6. Al dadelijk is het zeer begrijpelijk, dat bij het geamalgameerde aluminium een huidje veel minder stevig van samenhang is, en en daarom trachtten wij, uitgaande van het geamalgameerde metaal, door eenvoudige kwalitatieve elektrische proeven NEUMANN's opgave te toetsen.

In de knoppen van een multiplicatorgalvanometer werden koperdraden gestoken en men verbond deze aan metaalstaafjes, die men in een bakje met verdund zwavelzuur dompelde. De naald werd waargenomen, en uit den richting van den uitslag tot de elektrische verhouding der twee metalen onderling besloten.

Zoo werd bevonden dat, als de eene staaf steeds gewoon Al bleef, doch de andere Fe, Ni, Pt, Cu, Sn of Hg ²⁾ was, de uitslag telkens dezelfde richting had, doch de tegengestelde richting koos, zoo men Zn of Mg tegenover het gewone Al bracht.

Plaatste men tegenover zink, in één geval *gewoon*, in een tweede *geamalgameerd* aluminium, dan waren de uitslagen onderling van tegengestelde richting. ³⁾ En eindelijk was die richting voor gewoon Al tegenover geamalgameerd Al dezelfde als die voor zink tegenover geamalgameerd Al.

§ 7. Waar NEUMANN's uitkomst aldus, kwalitatief althans, volkomen bevestigd was, bleef de vraag te beantwoorden: waarom is *gewoon* aluminium elektrisch *positief* ⁴⁾ tegenover zink? En kan deze abnormaliteit verklaard worden uit het beschermende huidje, welks invloed door de vorige proeven bewezen werd?

Op den voorgrond stellend, dat de weerstand door dit huidje uitgeoefend, blijkens het feit in § 4 vermeld, zéér groot is, meenen wij in de volgende theorie één verklaring te vinden.

¹⁾ Men kan desnoods in het midden laten, welke de chemische aard van het huidje is. — Verg. ook de studiën van DIRTE in C. R. **110**, 782 (1890) en en Ann. Ch. Ph. [VII] **XVI**, 153.

²⁾ Voor de proef met Hg was natuurlijk een gewijzigde inrichting noodig, Men was er op gesteld om ook voor dit metaal de richting vast te stellen. wijl later een amalgaam moest worden gebruikt. Daar nu het amalgaam van Al een andere richting geeft dan Hg zelf, kan dit niet aan het kwik liggen.

³⁾ De uitwijking blijft niet lang aanhouden, daar het amalgaam zich spoedig met een laag aanslag bekleedt.

⁴⁾ Er zij aan herinnerd, dat, naar fysisch spraakgebruik, de metalen, rechts in de spanningsreeks geplaatst, *positief* zijn tegenover de metalen links.

Men denke zich een staaf zink en een staaf gewoon aluminium, beide in verdund zwavelzuur gedompeld. Aan iedere staaf is een metaaldraad verbonden met behoud van vrije uiteinden *a* en *b*.

Stellen wij met OSTWALD ¹⁾, dat de contactpotentiaalverschillen tusschen metalen onderling zeer klein zijn vergeleken bij de contactpotentiaalverschillen van zuur met metaal, en verwaarloozen wij de eerste, dan zal, als het potentiaal van het zuur *nul* is, dat van het zink ongeveer $-0,5$ Volt zijn ²⁾, en $-0,5$ is dus ook het potentiaal van punt *b*. Nemen wij voorts aan, dat de aluminiumstaaf omgeven is door een *absoluut isoleerende laag*, dan zal, bij verbinding van *a* met *b*, ook het potentiaal van het aluminium op $-0,5$ Volt komen, doch stroom zal er niet zijn.

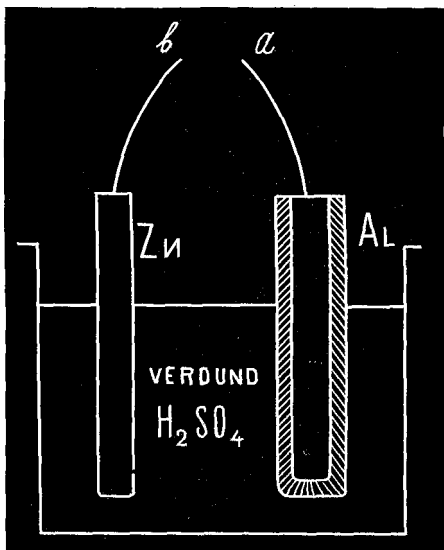


Fig. I.

Thans stellen wij, dat de laag om het aluminium niet absoluut isoleert, doch een *zeer zwak geleidend vermogen* heeft, zoo zwak dat men ze liever een *lekkenden isolator* moet noemen, zoodat in de tijdseenheid slechts zeer weinig elektriciteit door de laag heendringt, en *het potentiaal der vloeistof slechts zeer weinig verandert*. Dan zal de doorlekkende elektriciteit het potentiaal van het aluminium een weinig verhoogen, terwijl dat van het zuur een weinig verlaagd wordt. Bij verbinding van *a* met *b* zal er elektriciteit stroomen naar het zink en van daar weder naar het zuur, en, zoo het lekken voort gaat, zal er *een stroom ontstaan, die in den sluitdraad van het aluminium naar het zink loopt, en bij welken dus het aluminium positief is ten opzichte van het zink, met een voltage niet veel van 0,5 Volt verschillend*.

Waar wij inderdaad den stroomloop zoo vonden (§ 4) en voor de klemspanning $0,4$ Volt, meenen wij te mogen zeggen, dat *het abnormale elektrische gedrag van het aluminium zijn oorzaak vindt in het*

¹⁾ Lehrb. der all. Chem, 2^e druk, II, 1. 919, 920. — In beginsel is echter de hier afgeleide conclusie van deze onderstelling niet afhankelijk.

²⁾ OSTWALD, *Grundriss der all. Ch.*, 468, geeft dit cijfer althans voor het potentiaalverschil van zink met een normale zinksulfaatoplossing.

beschermende slecht geleidende huidje en verklaard wordt uit het beginsel van den lekkenden isolator.

§ 3. Hoewel bovenstaande theorie niets anders is dan een eenvoudige toepassing van de meest eenvoudige noties der electriciteitsleer en als zoodanig in eigen kracht steun heeft, meenden wij wel te doen onmiddellijke experimenteele bevestiging te zoeken en te trachten de normale verhouding tusschen twee metalen met behulp van een lekkenden isolator *om te keeren*.

Wij kozen daartoe *magnesium* en *zink* uit, en stelden ons dus ten doel een inrichting te treffen, waardoor het magnesium zich oogen-schijnlijk *positief* tegenover het zink zou gedragen.

Eerst trachtten wij een reepje magnesium met vet, vaseline of reuzel zóó in te smeren, dat het, in zwavelzuur gebracht, geen

locale werking gaf. Dit gelukte niet en evenmin konden wij het metaal voldoende bedekken met mastik of collodion.

Toen wendden wij ons tot slecht geleidende *vloeistoffen*, en gebruikte den volgende toestel.

Een glazen buis, van ongeveer 2 cM. doorsnee en 10 cM. hoog, werd onderaan gesloten met een kurk, waardoor een reep geamalgameerd zink stak. Tot op eenigen afstand boven het zink werd verdund (5 %) zwavelzuur geschonken, en daarboven een laag, ongeveer 1,5 cM. hoog, van een lichtere en slecht geleidende vloeistof.

Tusschen het zwavelzuur en de punt van het magnesium

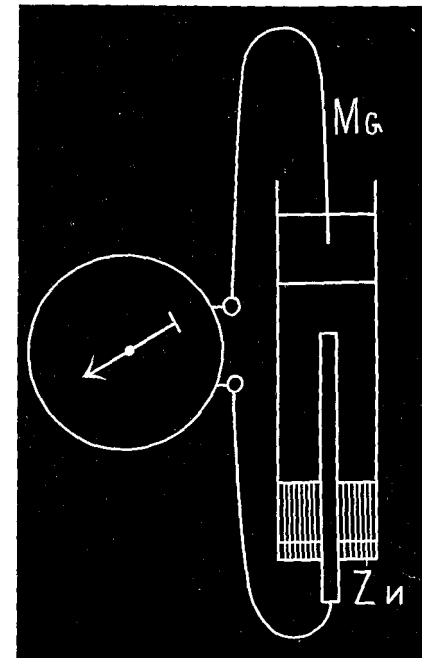


Fig. II.

was dus een isoleerende laag, die dikker of dunner kon worden gemaakt door het magnesium met stelschroef op en neer te bewegen. Zink en magnesium waren ieder met een der knoppen van een multiplicator-galvanometer (astatisch stelsel) verbonden. Dufde men het magne-

sium, door de bovenlaag heen, in het zuur, dan kwam er een sterke uitslag in de richting, die wij de *normale richting* zullen noemen, een *normale uitslag* dus.

Paraffineolie als bovenvloeistof gaf in 't geheel geen uitslag: de naald bleef geheel in rust tot het magnesium het zuur raakte. Zoo ook ging het bij gebruik van *aether*, zelfs als het eerst met sublimaat was geschud, en met *benzol*.

Absolute alkohol, met een spoor CaCl_2 bedeed, geleidde goed, doch gaf een *normalen uitslag*. Bij het gebruik van *zuiveren absoluten alkohol* echter trad het *abnormale verschijnsel* in, en men onderzocht dus deze stof nader.

§ 9. Wij maakten alkohol-water-mengsels van verschillend gehalte, ¹⁾ gebruikten die achtereenvolgens als bovenvloeistof en vonden:

Mengsel	50 %	alkohol,	<i>normale</i>	uitwijking	27	streepen.
"	66 %	"	"	"	22	"
"	83 %	"	"	"	7	"
"	100 %	"	<i>abnormale</i>	"	6	"

Bij een andere reeks proeven vond men voor alkohol van 90 % nog een *normale*, doch voor alkohol van 95 % een *abnormale* uitwijking; later kwam er bij alkohol van 95 % een *normale*, doch met alkohol van 98 % een *abnormale* uitwijking ²⁾.

§ 10. Zooals de laatste regels toonen, is er iets grilligs in het verschijnsel en men kan er slechts *kwalitatieve* beteekenis aan toekennen. De oorzaak der grilligheid is licht te begrijpen. Aan de grenslaag hebben diffusieverschijnselen plaats en geheel regelmatig zal de verspreiding van het zuur door den alkohol wel niet geschieden. Ook moet er een *optimum* zijn. De theorie van den lekkenden isolator beschouwt een limietgeval; in werkelijkheid heeft men strijd tusschen twee processen: het doorlaten van elektriciteit zonder dat de potentialen van het limietgeval belangrijk veranderen, en het geleiden, waarbij de normale potentiaalverhoudingen hun recht krijgen. Het optimum van abnormalen stroom zal zich dan voordoen, als het maximum elektriciteit doorlekt, dat doorlekken kan zonder dat de normale potentiaalverhoudingen hersteld worden; tegelijk is dan de weerstand het geringst. Bij een weinig sterker lekkage krijgt men een normalen stroom daar dan de laag een geleider wordt.

¹⁾ De gehaltcijfers geven volumeprocenten aan alkohol aan.

²⁾ Of het water werkt door zich zelve dan wel door kleine verontreinigingen, moeten wij in het midden laten. De gebruikte alkohol was een nagenoeg watervrije spiritus, later nog met CuSO_4 gedroogd.

Klaarblijkelijk is nu het punt, waar de scheidingslaag overgaat van een lekkenden isolator in een geleider, moeilijk te treffen. In het algemeen neemt de abnormale uitwijking toe, naarmate het magnesium dichter bij de grens komt, maar op een zeker oogenblik draait de naald terug: dan heeft men een strook met te veel zuur geraakt.

Daar niet alleen vlak boven de grens, doch ook hooger op wel verontreiniging heerscht, zal ook de dikte van de bovenlaag niet zonder invloed zijn: het lekken toch gaat niet enkel naar de punt, doch ook naar de hooger gelegen deelen van het magnesium.

Het verschijnsel is dus ietwat grillig, maar hoofdzaak is dat het bestaat, en niet verwacht kon worden zonder de theorie van den lekkenden isolator. Want zonder deze zou men moeten verwachten, dat bij klimmend alcoholgehalte de normale uitwijking zou afnemen tot nul, maar niet dat zij in een abnormale zou omslaan.

§ 11. Men kan echter vragen of de abnormale uitwijking haar oorzaak niet heeft in een *thermostroom*, wijl op de grens toch water en alcohol zich mengen en deze menging warmte geeft?

Ons eerste antwoord zij, dat deze verklaring *uiterst onwaarschijnlijk* is, wijl de overgang van de normale in de abnormale uitwijking plaats had bij overgang van een alcohol-water-mengsel in een ander met gering verschil in gehalte en de mengingsverhitting voor die mengsels bijna identiek is.

Gevonden werd:

Menging van 50 c.c. alcohol van 95% met 50 c.c. water geeft een temperatuursrijzing van $6\frac{3}{4}^{\circ}$.

Menging van 50 c.c. alcohol van 90% met 50 c.c. water geeft een temperatuursrijzing van $6\frac{1}{2}^{\circ}$.

Menging van absoluten alcohol met een gelijk volume water geeft een temperatuursrijzing van 7° .¹⁾

Hoewel deze cijfers niet met een precisie-thermometer werden bepaald, toonen zij nochtans, dat het verschil zeer gering is, en een merkbare invloed van dit verschil is dus wel niet aan te nemen.

Evenzeer meenden wij het bezwaar te mogen voorbijgaan, dat door de grens laag een nieuw contact werd ingevoerd. Want wederom, de wijziging in den contacttoestand bij overgang van 90% alcohol op 95%, of van 95% op 98% zal wel verwaarloosbaar gering zijn.

¹⁾ De hoogste temperatuursrijzing werd waargenomen bij menging van 25 c.c. abs. alcohol met 50 c.c. water. Zij bedroeg 8° C.

Toch was ons een tweede vloeistof welkom, die evenzeer de abnormale uitwijking vertoonde, doch een veel geringer mengingsverhitting gaf.

§ 12. Deze vloeistof is *normale propylalkohol*.

Het preparaat, hier in de verzameling aanwezig, gaf eerst den abnormalen uitslag *niet*; deze echter trad in, toen men den alkohol verscheidene malen met watervrij CuSO_4 had behandeld.

De beslissende proeven werden genomen met propylalkohol, die eerst met CuSO_4 was gedroogd en later nog eens gefractionneerd; men gebruikte de fractie van 97° tot $97^\circ,2$.¹⁾

De mengingsverhitting van dezen alkohol heeft een merkwaardig beloop, dat een nauwkeurige studie verdient.

Wij vonden, met een gewonen thermometer, dat bij menging van 5 c.c. propylalkohol met 25 c.c. water een rijzing van 3° intreedt; dat de aldus verkregen vloeistof, opnieuw met 5 c.c. propylalkohol bedeed, nagenoeg geen rijzing meer geeft, terwijl bij menging van gelijke volumina water en alkohol de rijzing $1\frac{1}{4}^\circ$ bedraagt.

Deze laatste grootheid kan men als middelwaarde beschouwen, en waar juist de middelwaarde hier in 't spel moet komen, mocht propylalkohol voor onze proeven bijzonder geschikt heeten.

§ 13. Inderdaad waren de uitkomsten met deze vloeistof verkregen niets anders dan die, welke de aethylalkohol gaf. Reeds de zuivere propylalkohol gaf een abnormalen uitslag en men kon dien stelselmatig verhoogen door de vloeistof in toenemende mate te verontreinigen met verdund zwavelzuur.

Dit geschiedde op twee wijzen.

Eerst bracht men ongeveer 5 c.c. propylalkohol boven het zuur, en dompelde het met zwavelzuur bevochtigde uiteinde van een roerstaaf in den alkohol. Een deel van het aanklevende vocht zakte omlaag, doch een ander deel loste op, en na iedere indompeling werd de abnormale uitwijking grooter, tot een maximum van 16 streepen was bereikt. Verdere verontreiniging deed de abnormale uitwijking afnemen, en al spoedig sloeg de naald in de normale richting om.

Bij de tweede reeks proeven, genomen met propylalkohol van kookpunt 97° à $97^\circ,2$, bereidde men eerst een stel vloeistoffen, ieder bestaande uit 5 c.c. van den alkohol, doch van te voren bedeed met een klimmend aantal druppels verdund zwavelzuur (5%).

1) Het kookpunt van norm. propylalkohol is 97° .

Ook hier viel toename in abnormale uitwijking te constateeren, en een maximum van 15 streepen, bij gebruik van 5 c.c. p. alcohol met 4,8 druppels zuur. 1) Een mengsel met één druppel méér deed de naald terugloopen.

Deze proeven wijzen dus hetzelfde uit als de vorige, en ook hier kan men opmerken dat, waar het verschijnsel ophoudt en omkeert als de vloeistof een weinig méér verontreiniging bevat dan die, welke een maximale uitwijking geeft, het niet aangaat de abnormale uitwijking toe te schrijven van een thermostroom, die trouwens in het geval van propylalkohol zeker niet van eenige beteekenis kan zijn.

§ 14. Eindelijk, om een blik te krijgen op den mogelijken invloed van een thermostroom, namen wij nog de volgende proef.

In dezelfde buis van de vorige proeven schonken wij een oplossing van glauberzout, zóó verdund dat, als het magnesium er ook ingedompeld was, er een flinke normale uitwijking intrad, en wel van 28 streepen.

Ongeveer $2\frac{1}{2}$ cM. beneden het bovenuiteinde werd een dunne gummi-slang om de buis gewonden, en men voerde daar stoom doorheen, zoodat de bovenlaag der vloeistof verhit werd. In die bovenlaag kwam, behalve het magnesiumreepje, de bol van een thermometer te hangen, die vóór de verhitting 27° aanwees.

Terwijl nu de temperatuur der bovenlaag langzaam rees van 27° tot 40° , ging de naald in de *normale* richting twee streepen vooruit.

Deze uitkomst bewijst:

- 1°. dat de thermostroom, voor zoover hij beteekenis heeft, den *normalen* stroomloop bevordert;
- 2°. dat zijn effect *zeer zwak* is, veel geringer dan wat men bij de proeven met alcohol waarnam;
- 3°. dat op het effect, bij gebruik van alcohol waargenomen, een eventueel werkende thermostroom geen invloed van beteekenis hebben kan. 2)

1) Dit is ongeveer 0,2 c.c. verdund zuur.

2) Waar de hier vermelde proeven slechts kwalitatieve waarde hebben, moge ook de volgende nog genoemd worden.

Bij een voorloopige proef over de toename van potentiaalverschil bij voortschrijdende indompeling van het magnesium, met een elektrometer van LIPPMANN (verbeterd systeem OSTWALD), waarbij het magnesium als positieve pool fungeerde, constateerde wij, bij een geleidelijke daling van het magnesium, een overeenkomstige geleidelijke daling van den kwikmeniscus, wat op een stijging van het potentiaalverschil wijst. Dit is in overeenstemming met de theorie van § 7.

§ 16. *Samenstelling der uitkomsten.*

1. NEUMANN's plaatsing van aluminium *links* van zink wordt bevestigd door het chemisch gedrag van geamalgameerd aluminium. (§ 3).

2. Het onderzoek naar de stroomsterkte van een Zn-zuur-Al-cel wijst op den invloed van een semi-isoleerend huidje op de stroomsterkte. (§ 4, 5).

3. Door proeven met geamalgameerd Al tegenover andere metalen en gewoon Al wordt NEUMANN's uitkomst kwalitatief bevestigd. (§ 6).

4. Het abnormale elektrische gedrag van gewoon aluminium wordt verklaard uit het *beginsel* van den *lekkenden isolator*.

5. Dit beginsel kan nader getoetst worden aan proeven, waarbij men met behulp van een kunstmatig aangebrachten lekkenden isolator de normale stroomverhouding van Mg tot Zn tracht om te keeren. (§ 8).

6. Als lekkende isolators kunnen dienen *aethylalkohol* en *propylalkohol*, meer of minder verontreinigd met water of zuur; met deze vloeistoffen wordt de *omkeering bereikt*. (§ 9–13).

7. Men kan deze omkeering niet aan een thermostroom toeschrijven. (§ 14, en vorige passim).

§ 17. Het is niet onze wensch dit onderwerp voor ons zelf te behouden; integendeel, wij hopen, dat in Holland met betere hulpmiddelen mag worden voortgewerkt aan de hier aangeboden uitkomsten.

Wij meenen echter, dat wij met onze beperkte hulpmiddelen niettemin een voldoende materiaal van experimenteele bewijzen konden verzamelen, om aandacht voor de door ons ontwikkelde inzichten te mogen vragen.

Weltevreden, Sept. 1907.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

Vergadering van 28 September 1907.

J. D. VAN DER WAALS. „*Bijdrage tot de theorie der binaire mengsels VI. De plooipuntlijn.*”

Besproken worden eenige eigenschappen van de bijzondere punten der plooipuntlijn. Zoo worden o. a. behandeld de minimum- of maximum-temperatuur en -druk voor de plooipuntlijn, de driefasendruk en het eindpunt hiervan op de plooipuntlijn. Daarna worden

eenige vormen van plooiingslijnen in P.T.projectie nagegaan. Men zie hiervoor het origineel.

Vergadering van 26 October 1907.

P. VAN ROMBURGH. „Over het lupeol.”

Naar aanleiding van onderzoekingen van JUNGFLAISCH en LEROUX over lupeol, die meenden dat dit reeds bij 130° langzaam, bij 190° echter plotseling, onder smeltverschijnselen, water verliest om daarbij in een koolwaterstof lupeyleen over te gaan, welke koolwaterstof zij ook verkregen door behandeling van lupeol met azijnzuuranhydride en natriumacetaat, heeft schrijver hun proeven herhaald en tevens het acetaat van lupeol opnieuw onderzocht.

Van een waterafplitsing werd bij verhitting tot 200°, zelfs in vacuo, niets waargenomen; het lupeol (uit bresk) bleef onveranderd. Door inwerking van azijnzuuranhydride en natriumacetaat werd steeds het zelfde acetaat verkregen.

Volgens JAEGER kan het lupeol echter twee modificaties vertoonen die enantiotroop schijnen te zijn.

R. A. WEERMAN. „Inwerking van kaliumhypochloriet op kaneelzuuramide.” (2^e mededeeling.) ¹⁾

Door kaneelzuuramide in methylalcoholische oplossing met alkalische kaliumhypochloriet-oplossing te behandelen, wordt een urethaan verkregen: $C_6H_5CH = CH - NH - COOCH_3$, de styrylaminomierenzurenmethylester, waarbij dus een C- en een N-atoom van plaats verwisseld zijn. Ook bij derivaten van het kaneelzuur schijnt deze methode tot urethaanvorming te kunnen leiden.

C. A. PEKELHARING. „Over een onderzoek van den Heer J. W. A. GEWIN aangaande de verhouding van pepsine tot chymosine.”

Uit genoemd onderzoek zou volgen, dat er geen grond is om in de extracten van het maagslijmvlies van verschillende diersoorten verschillende lebczymen aan te nemen; ten tweede dat het eiwit verterende enzym pepsine en het lebferment chymosine waarschijnlijk identiek zijn.

G. L. V.

¹⁾ Vgl. voor 1^e mededeeling o.a. Chem. Weekbl. 1906, pg. 663.

Natuurkundige Sectie van het Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde.

Vergadering van Vrijdag 15 November 1907.

Prof. A. F. HOLLEMAN houdt eene voordracht over: *Het systeem Naphtaline en Zwavelzuur.*

Spreeker wijst er in zijne inleiding op, dat in tegenstelling van hetgeen men bij de invoering van andere groepen waarneemt, de sulfo-groep bij invoering in aromatische verbindingen van plaats kan verhuizen, en dat dit ook herhaaldelijk, ook in de naphtalinereeks, is waargenomen, maar geen van deze gevallen quantitatief is onderzocht. Dit heeft hem er toe geleid door den heer EUWES een quantitatief onderzoek te laten instellen over de sulfureering van naphtaline bij verschillende temperaturen.

Reeds door FARADAY is in 1826 gevonden, dat bij inwerking van zwavelzuur op naphtaline twee sulfozuren kunnen ontstaan, maar eerst door MERZ is in 1868 een goed voorschrift gegeven om deze zuren te bereiden en ze te scheiden door de Ca- of Pb-zouten.

EUWES heeft ook deze scheiding door de Pb-zouten bij omkristallisatie in alcohol van 85% gebruikt om zich de volkomen zuivere zouten van α - en β -naphtalinesulfozuur te verschaffen en daarna de oplosbaarheid van deze zouten en van mengsels van beide in bekende verhoudingen bepaald om daarvan te kunnen gebruik maken ter vaststelling van de verhouding, waarin de beide zuren bij de sulfureering ontstaan. Deze sulfureering werd uitgevoerd door verhitting van naphtaline en 100%-zwavelzuur in moleculaire verhouding bij verschillende constante temperaturen in het toestel van ELJKMAN gedurende 8 uur. De gekozen temperaturen klommen telkens met ongeveer 10° op, de eerste proef werd genomen bij 80°, de laatste bij 168°. Bij 80° ontstaat bijna alleen α -zuur, de hoeveelheid hiervan vermindert voortdurend om bij 150°–160° een minimum te bereiken en dan weder een weinig te stijgen, welke stijging echter slechts schijnbaar is, omdat bij deze hoge temperaturen vorming van disulfozuur en van sulfon den evenwichtstoestand verstoort. Dat men hierbij met een evenwichtsverschijnsel te maken heeft, werd aangetoond, 1°. door het verloop der reactie met den tijd na te gaan, waarbij bleek, dat na 6 uur bij 129° de evenwichtstoestand bereikt was; 2°. door het bewijs te leveren, dat bij 158° en bij 143° de zelfde eindtoestand intrad, onverschillig of men uitging van het systeem naphtaline en

zwavelzuur of van het zuivere β -zuur. Bij 129° gelukte het niet om, uitgaande van β -zuur, den evenwichtstoestand te bereiken, daar de omzetting van β - in α -zuur bij deze lagere temperatuur zeer langzaam schijnt te verlopen, en men zijn doel ook niet kan bereiken door verlenging van den verhittingstijd, daar dan door sulfonvorming het α -zuur wordt verbruikt.

Het geheele onderzoek heeft het bewijs geleverd, dat het α -zuur het primaire product der sulfureering is, hetwelk door hydrolytische splitsing en weder inwerking van zwavelzuur in het β -zuur overgaat, welke reactie omkeerbaar is, maar dat daarnaast ook eene intramoleculaire omzetting van het α - in het β -zuur moet worden aangenomen, welke niet omkeerbaar is.

Ook werd de invloed van katalysatoren onderzocht en daarbij gevonden, dat water versnellend werkt, SO_3 zonder invloed is, P_2O_5 geen bruikbaar resultaat geeft, omdat daarbij de sulfonvorming sterk op den voorgrond treedt en PbSO_4 en HgSO_4 geen invloed uitoefenen.

Vervolgens hield Dr. N. SCHOORL eene voordracht over het *nut der microchemie*.

Het groote voordeel ter aantooning van de verschillende elementen door bepaalde verbindingen van deze onder het microscoop zag hij in de groote zekerheid, die men op deze wijze verkrijgt, niet in de gevoeligheid van de reactiën, daar deze door aanwezigheid van andere stoffen in groote hoeveelheden zeer kan gestoord worden en men dan toch tot scheidingen moet overgaan, voordat men het te vinden element kan aantoonen. Toch is met behulp der microchemie de grens van aantoonbaarheid van verschillende elementen verhoogd, en wees spreker er op, hoe door deze verfijnde methode fouten in de groepscheidingen der elementen zijn aangetoond.

Tot die gebieden, waar de microchemie z. i. met voordeel zou kunnen worden toegepast, rekende spreker de revisie van atoomgewichten, de transmutatie der elementen, de katalytische verschijnselen, het onderzoek van homoeopatische geneesmiddelen, het forensisch-chemisch onderzoek, en de biologische verschijnselen, hetgeen door hem met enkele voorbeelden nader werd uiteengezet.

Ten slotte liet hij eenige microchemische preparaten rondgaan.

J. C. A. SIMON THOMAS.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

J. H. SLOTHOUWER, Dir. H. B. S., Tiel.

Per 1 Januari 1908:

H. BALFOORT, Phil. Stud., Mariaplaats 71,
 A. J. BIJL, " " Nieuwe Gracht 131,
 J. H. COERT, " " Schroeder v. d. Kolkstraat 2,
 W. H. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, Phil. Stud., Burgstraat 56,
 K. J. HOLTAPPEL, Pharm. stud., Obrechtstraat 9b,
 A. M. VALETON, Phil. stud., Plompstorengracht 24, allen te Utrecht.

Candidaat-Leden per 1 Januari 1907:

Dr. A. MAUERBRECHER, te Bandoeng,
 voorgesteld door: Dr. A. W. K. DE JONG, te Buitenzorg en
 Dr. A. J. ULTÉE, te Salatiga.

per 1 Januari 1908:

Mejuffrouw A. NIEUWLAND, te Wageningen,
 voorgesteld door: J. H. ABERSON en Dr. D. J. HISSINK, beiden te Wageningen.

D. J. HISSINK, *Secretaris*, Wageningen.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

De Heer W. H. IDZERDA, kunstphotograaf te 's Gravenhage, is tot wederopzegging toegelaten als privaats docent in de afdeeling scheikundige technologie en mijnbouwkunde aan de Technische Hoogeschool te Delft, om onderwijs te geven betreffende de photographie.

* * *

Dr. J. J. VAN ECK, directeur-scheikundige van den gemeentelijken keuringsdienst te Leiden, heeft 22 November zijne lessen als privaats-docent in de voedingsmiddelen aan de Rijksuniversiteit te Leiden, geopend met een openbare les in het gebouw der akademie.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

A. W. STEWART, Stereochemistry. LONGMANS, GREEN and Co., London, 1907.
 P. HANFKE, Photographisches Rezept-Taschenbuch; Eine Sammlung von erprobten Rezepten für den Negativ- und Positivprozess unter Berücksichtigung der neuesten Verfahren, Berlin, Verlag von GUSTAV SCHMIDT (vorm. ROBERT OPPENHEIM), 1907.

HANS SCHMIDT, Photographisches Hilfsbuch für ernste Arbeit, II. Teil: Vom Negativ zum Bilde; Berlin, Verlag von GUSTAV SCHMIDT (vorm. R. OPPENHEIM), 1907.

L. HEYERMANS, Het onderwijs in de bedrijfshygiëne, Rotterdam, W. L. en J. BRUSSE, 1907.

MAX LE BLANC, A Text-Book of Electro-Chemistry; translated from the fourth enlarged german edition by W. R. WHITNEY and J. W. BROWN, New-York, The Macmillan Company, 1907.

LEOP. PFAUNDLER, MÜLLER-POUILLET's Lehrbuch der Physik und Meteorologie in vier Bänden (zehnte umgearbeitete und vermehrte Auflage); dritter Band, viertes Buch (Wärmelehre, chemische Physik, Thermodynamik und Meteorologie), von L. PFAUNDLER, K. DRUCKER, A. WASSMUTH und J. HANN, Braunschweig, F. VIEWEG und SOHN, 1907.

Fédération internationale de laiterie, 3^{me} congrès international de laiterie, La Haye-Schéveningue, texte des vœux admis à la séance plénière de clôture, du 20 Septembre 1907.

Vraag en aanbod.

(Ruil en verkoop van boeken, tijdschriften, separaatafdrukken, enz.).

Ter overname *aangeboden*: Journ. Soc. Chem. Industry 1901, 1902, 1903 en 1904 gebonden (halfbinden met vergulden stempel) en 1905, 1906 en 1907 in afleveringen. Aanbiedingen, resp. aanvragen (*beide onder vermelding van het bedrag*) in te zenden bij de redactie.

Ter overname *aangeboden*: Zeitschr. f. phys. Chem. Bde 31, 32, 33 (deze drie gebonden), 34 tot en met 50 in afleveringen.

Ber. deutsch. chem. Ges. 1898 en 1899 (beide gebonden), 1900 en 1901 in aff. Chem. Centr. Blatt 1898 en 1899 (beide geb.), 1900 en 1901 in afl. (aan deel II van 1901 ontbreekt afl. 25).

Aanbiedingen (*met opgaaf van het bedrag*) bij de redactie.

Een lid der „D. chemische Gesellschaft“, wien het echter alleen om het Chemische Zentralblatt te doen is, zoekt iemand, genegen de Berliner Berichte voor zijne rekening te nemen; biedt tevens aan de Berliner Berichte van af het jaar 1901, keurig ingebonden, alsmede eenige oudere jaargangen (onvolledig). Aanbiedingen bij de redactie).

Correspondentie.

B. te H. Dank voor Uwe opmerkingen betreffende de *oplosbaarheids-tabellen* in het Chem. Jaarb. Ook wij zijn (en waren) overtuigd van het onvolmaakte van blz. 49 en 50. Maar . . . de genoemde bladzijden lagen gestereotypeerd, er moesten dit jaar reeds vrijveel tabellen herzien worden (o.a. molec. gewichten en berekenfactoren) en eenige nieuwe tabellen waren reeds bestemd voor opname. In den volgenden jaargang zullen wij nu echter nieuwe oplosbaarheidstabellen opnemen, gebruik makende van de door MEYERHOFFER in de nieuwe uitgave van LANDOLT-BÖRNSTEIN's Tabellen vermelde gegevens.

B. te A. De jaargang 1907 van de Chem. Zfschr. is nog niet compleet en op 't oogenblik als geheele band nergens ter leen te krijgen. Welk nummer wenscht U te raadplegen?

Hun, die in het bezit zijn van het Chem. Jaarboekje 1907-'08 wordt beleefd verzoekt hun naam op te willen zoeken in de adreslijsten en eventueel noodige verbeteringen of aanvullingen, wat betreft ambt, adres, enz. te willen zenden aan de Redactie.

Herhaaldelijk ontvangt de redactie opgaven van adresveranderingen, met verzoek om voor eene verzending van het Weekblad aan de nieuwe adressen te willen zorgdragen. Daar dit echter niet op haren weg ligt verzoekt zij beleefd adresveranderingen steeds te willen opgeven aan den Heer D. B. CENTEN, uitgever, 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam en, indien de betrokken persoon lid der Ned. Chem. Vereeniging is, tevens aan den secretaris Dr. D. J. HISSINK, Wageningen.