



Osmotische onderzoeken

<https://hdl.handle.net/1874/255465>

A^o 192.

1908.

⌘ Osmotische ⌘
Onderzoekingen

J. W. Commelin

A^{to} 192

OSMOTISCHE ONDERZOEKINGEN

JOHANNES WILLEM COMBEN

OSMOTISCHE ONDERZOEKINGEN

Diss. Utrecht

— OSMOTISCHE — ONDERZOEKINGEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,
NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNI-
FICUS DR. W. H. JULIUS, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
22 JUNI 1908 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR
===== DOOR =====

JOHANNES WILLEM COMMELIN

===== GEBOREN TE UTRECHT =====



Aan de nagedachtenis van

LÉO ERRERA

Onder de verschillende gewaarwordingen, die mij bezielen op het oogenblik, waarop mijne „Lehr- und Wanderjahre” ten einde loopen, treedt een gevoel van groote erkentelijkheid op den voorgrond jegens allen, die achtereenvolgens mijne leermeesters waren.

Voor al aan U, Hooggeleerde COHEN, ben ik veel, zeer veel verplicht. Nimmer werdt Gij moede mij op te wekken tot degelijken, wetenschappelijken arbeid. Wat Uwe nooit verflauwende belangstelling in mijn werk en mijn persoon voor mij zijn geweest, is moeilijk onder woorden te brengen. Behoef ik U te zeggen, dat ik U dankbaar ben en dat het mijn ernstig streven zijn zal, ook in mijn verder leven beide die belangstelling waardig te doen zijn?

Diep betreurde ERRERA, Uwe veel omvattende kennis, Uwe groote werkkraft, Uw vriendelijk gemoed maakten het tot een onuitsprekelijk voorrecht aan Uwe zijde te mogen werken, in Uwe omgeving te mogen verkeerén. Twee volle jaren heb ik, als Uw assistent, dat voorrecht gehad. Hoe gaarne had ik gewenscht, dat het langer nog had mogen zijn! In het hart van allen, die U gekend hebben, leeft Gij echter voort als het ideaal van een wetenschappelijk leidsman.

Het onderzoek, in dit proefschrift neergelegd, werd aangevangen in het Botanisch Instituut, waar Gij,

—

Hooggeleerde MASSART, de plaats, door ERRERA open-
gelaten, had ingenomen. Wees er van overtuigd, dat,
mede door de botanische wandelingen, onder Uwe
leiding gemaakt, waarop Gij zoozeer de liefde voor
alles, wat groeit en bloeit, in mij hebt weten te ver-
sterken, de herinnering aan mijne Brusselsche jaren
nimmer in mij zal uitgewischt worden.

Als Uw assistent, Hooggeleerde PEKELHARING, ben
ik aan de Utrechtsche Academie teruggekeerd. Dat
de welwillende wijze, waarop Gij mij tegemoet zijt
gekomen op het mij nog weinig bekende gebied der
physiologische chemie, terwijl Gij mij tevens op de
meest onbekrompen wijze in de gelegenheid steltet mijn
proefschrift te voltooien, door mij op hoogen prijs gesteld
wordt, wil daarvan de verzekering aanvaarden.

INHOUD.

	Pag.
INLEIDING.	1

EERSTE HOOFDSTUK.

Monographisch overzicht.	6
----------------------------------	---

TWEEDE HOOFDSTUK.

Kritische beschouwingen over de onderzoekingen van KAHLENBERG	43
--	----

DERDE HOOFDSTUK.

Preparaten, toestellen en methoden	63
--	----

VIERDE HOOFDSTUK.

Metingen	97
--------------------	----

VIJFDE HOOFDSTUK.

De invloed van het water	105
------------------------------------	-----

OVERZICHT DER RESULTATEN	114
------------------------------------	-----

THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON
FROM THE FIRST SETTLEMENT
TO THE PRESENT TIME
IN TWO VOLUMES
BY NATHANIEL BENTLEY
VOL. I.

IN TWO VOLUMES
BY NATHANIEL BENTLEY
VOL. I.

IN TWO VOLUMES
BY NATHANIEL BENTLEY
VOL. I.

IN TWO VOLUMES
BY NATHANIEL BENTLEY
VOL. I.

INLEIDING.

De ver doorgevoerde arbeidsverdeeling in de beoefening der moderne natuurwetenschap heeft ten gevolge, dat nieuwe begrippen en theorieën, voor welke eene plaats in den kring dier wetenschap wordt gevraagd, in den regel aan eene strenge ballotage worden onderworpen. Vooral waar het een vraagstuk van meer dan gewoon belang geldt, staan meestal een aantal onderzoekers gereed de waarnemingen, waarop eene dergelijke aanvraag steunt, te herhalen en uit te breiden. Het rijke feitenmateriaal, op deze wijze in korten tijd bijeengebracht, maakt het mogelijk te beoordeelen, of het nieuwe denkbeeld in een gezelschap, waarvan alle leden ten nauwste aan de ervaring geparenteerd zijn, kan worden opgenomen, dan wel als een kind van louter phantasie moet worden afgewezen.

Het vraagstuk der osmotische drukking maakt op dezen regel eene in het oog vallende uitzondering.

Nadat VAN 'T HOFF in 1885 de quantitatieve onderzoekingen van PFEFFER over dit verschijnsel tot uitgangspunt had gekozen voor eene geheel nieuwe theorie der verdunde oplossingen, duurde het niet lang, of in deze theorie werd aan de osmotische drukking eene plaats toegekend, nagenoeg geheel gelijkwaardig met die van de spanning in de leer der verdunde gassen. Niet alleen in chemische leerboeken, maar ook in die, welke handelen over de physiologie van planten en dieren, werd het verschijnsel min of meer uitvoerig behandeld en het meest elementaire repetitorium in een dier vakken zou niet geacht worden „af” te zijn, indien het niet, zij het dan ook slechts in enkele woorden, van de osmotische drukking melding maakte. Men had dan ook met het volste recht mogen verwachten, dat op de metingen van PFEFFER nieuwe quantitatieve bepalingen van andere onderzoekers zouden zijn gevolgd, dat nieuwe „half-doorlatende wanden”¹⁾ ontdekt en bij combinaties van deze met verschillende oplosmiddelen en opgeloste stoffen de osmotische drukking zou zijn gemeten. Doch wij zien niets van dit alles gebeuren. Thans, ruim dertig jaar nadat

¹⁾ De hier gebruikte term *doorlatend* is te verkiezen boven het o. i. onjuiste woord *doorlaatbaar*, dat in de literatuur meestal wordt aangetroffen.

PFEFFER zijne „Osmotische Untersuchungen” in het licht gaf, is onze experimenteele kennis omtrent dit zoo belangrijke vraagstuk nog slechts zeer weinig gevorderd. Wel heeft het *begrip* osmotische drukking vasten voet gekregen in theorieën van allerlei aard en heeft het ook aan theoretische verklaringen van het *verschijnsel* niet ontbroken, maar aan uitkomsten van metingen van de osmotische drukking is de physisch-chemische literatuur nog steeds zeer arm. Het mag daarom een verblijdend feit worden genoemd, dat juist in de allerlaatste jaren dergelijke metingen van verschillende zijden ter hand zijn genomen, en ieder ernstig onderzoek in die richting verdient dan ook de grootst mogelijke aandacht.

In Maart 1906 nu verscheen eene verhandeling van LOUIS KAHLENBERG¹⁾, getiteld: „On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observations concerning dialysis”. Hierin worden, naast een groot aantal kwalitatieve proeven over osmose, eenige quantitatieve bepalingen beschreven van de osmotische drukking, welke oplossingen van rietsuiker en andere stoffen in pyridine, door caoutchouc-membranen van zuivere pyridine gescheiden, op die membranen uitoefenen. Eene van de voornaamste

¹⁾ Transactions Wisconsin Academy 15, 209 (1906). Journal of physical Chemistry 10, 141 (1906).

conclusies, waartoe de uitkomsten van deze metingen den schrijver leiden, is „*that the gas laws do not hold and can not serve as a base for a satisfactory theory of solutions*”.

Dit anathema, uitgesproken op grond van een gering aantal onderling weinig overeenstemmende gegevens over eene zoo algemeen als juist erkende theorie, is de aanleiding geworden tot het ontstaan van dit proefschrift. Immers PFEFFERS metingen van de osmotische drukking hebben, zooals ik reeds zeide, slechts tot uitgangspunt gediend voor het ontstaan van de theorie der verdunde oplossingen van VAN 'T HOFF. Zooals deze zelf zegt¹⁾, waar hij zijne opvattingen tegen een soortgelijken aanval van LOTHAR MEYER verdedigt, moet de eigenlijke steun zijner theorie niet gezocht worden in die osmotische metingen, maar in de bepaling van de grootheden, die met de osmotische drukking in een noodzakelijk en quantitatief bekend verband staan, n.l.:

- a. de isotonische coëfficiënten,
- b. de vriespuntsverlaging,
- c. de dampspanningsverlaging,
- d. de kookpuntsverhooging,

¹⁾ J. H. VAN 'T HOFF, Zur Theorie der Lösungen. — Zeitschr. für physikal. Chem. 9, 477 (1892).

- e. de verandering van de oplosbaarheid van gassen door drukking,
- f. de verdeelingscoëfficiënten.

Het enorme, in deze korte opsomming opeengehoopte materiaal zou alleen voor hem geen waarde hebben, die het noodzakelijk verband hiervan met de osmotische drukking loochent. Het oogenblik om het onhoudbare van een dergelijk standpunt aan te toonen is echter eerst dan gekomen, wanneer beproefd wordt de voor ieder afzonderlijk geval op de thermodynamica gegronde bewijzen te weerleggen. Het kan dus geen verwondering wekken, dat men, dit alles overwegende, zich gedrongen gevoelt den zooeven genoemden onderzoeker, zooal niet met een sceptischen, dan toch met een streng kritischen blik gade te slaan bij zijne poging om met zoo zwakke werktuigen, als waarover hij blijkt te beschikken, een zoo hecht en sterk gebouw als de bedoelde theorie der verdunde oplossingen omver te halen.

EERSTE HOOFDSTUK.

MONOGRAPHISCH OVERZICHT.¹⁾

Het valt niet moeilijk in de geschiedenis van de studie der osmose twee vrij scherp afgebakende perioden te onderscheiden. De eerste, waaraan vooral de namen DUTROCHET en GRAHAM zijn verbonden, zou men gevoegelijk de periode van de doorlatende wanden kunnen noemen, de tweede, welke ingeleid wordt door de onderzoekingen van MORITZ TRAUBE en PFEFFER, die van de halfdoorlatende wanden.

Denken wij ons, om het onderscheid tusschen deze beide gevallen te karakteriseeren, van twee trechterbuizen *A* en *B*, het wijde gedeelte afgesloten door eene membraan, gevuld met eene zelfde oplossing en van buiten onspoeld door het oplosmiddel. Veronderstellen we verder, dat beide membranen het

¹⁾ In het volgende zullen uitsluitend die onderzoekingen worden behandeld, die zich met *directe* metingen van de osmotische drukking bezighouden.

oplosmiddel doorlaten, doch dat alleen de membraan van A doorlatend is voor de opgeloste stof. In den beginne zal de vloeistof in beide trechterbuizen opstijgen, doch de evenwichtstoestand, welke ten slotte bereikt wordt, zal in de twee gevallen geheel verschillend zijn.

In de buis A zal de vloeistof, na tot eene zekere hoogte gestegen te zijn, weer dalen en na verloop van korteren of langeren tijd zal het niveau van de oplossing binnen de buis gelijk geworden zijn aan dat van de omringende vloeistof. Bij onderzoek zou dan tevens blijken, dat er zooveel van de opgeloste stof van binnen naar buiten door de membraan heengegaan was, dat de concentratie aan weerszijden gelijk was geworden.

Geheel anders is het verloop van de proef in het geval B. Ook hier komt na eenigen tijd de in de buis opstijgende vloeistof tot stilstand, doch van een dalen daarna is geen sprake. Hoe lang we ook wachten, de hoogte van de vloeistofkolom blijft volkomen constant. We hebben hier te doen met een evenwichtstoestand, waarbij de hydrostatische drukking, welke de vloeistof in de buis van boven af op de membraan uitoefent, juist in staat is een verder binnendringen van het oplosmiddel te beletten. Deze drukking in den toestand van evenwicht, waar-

aan men den naam heeft gegeven van „osmotische drukking”, is het, die eene zoo belangrijke rol heeft gespeeld in het ontstaan van de leer der verdunde oplossingen.

Het kan zijn nut hebben, alvorens KAHLENBERGS werk meer in bijzonderheden te bespreken, in een kort bestek de onderzoekingen samen te vatten, welke eene directe meting van deze grootheid ten doel hebben gehad.

Uit het voorafgaande volgt onmiddellijk, dat eene osmotische drukking alleen dan tot uiting komt en dus voor directe meting vatbaar is, wanneer wij beschikken over eene semipermeabele membraan. Het lijkt ons dus logisch dit overzicht aan te vangen met de bespreking van de ontdekking dezer membranen door MORITZ TRAUBE ¹⁾.

Reeds moet het de aandacht hebben getrokken, dat onder de namen van hen, die tot de vermeerdering van onze kennis omtrent osmose het meest hebben bijgedragen, zoovele voorkomen, welke ook op het gebied der physiologie, vooral van de plant, een bij uitstek goeden klank hebben. Doch dit wordt terstond verklaarbaar, wanneer men bedenkt,

¹⁾ M. TRAUBE, Experimente zur Theorie der Zellenbildung und Endosmose. — DU BOIS-REYMONDS Archiv 1867, p. 87. Zie ook: Gesammelte Abhandlungen von MORITZ TRAUBE, Berlin 1899, pp. 200—206, 213—217.

dat groei en beweging bij de plant geheel door het verschijnsel der osmose worden beheerscht. Reeds DUTROCHET ¹⁾ had ingezien, dat van de studie der osmose het licht zou opgaan, dat ons in staat kan stellen een dieperen blik te slaan in het wezen van deze levensverrichtingen.

TRAUBE ging uit van de onderstelling, dat eene op een celwand gelijkende membraan moet ontstaan, wanneer een druppel van eene in water opgeloste colloïde stof gebracht wordt in de waterige oplossing van eene andere colloïde stof, die met de eerste eene onoplosbare verbinding vormt. Hij trof de voor zijn doel geschikte stoffen aan in gelatine en looizuur. Een druppel vaste gelatineoplossing, aan het einde van een roerstaaf gebracht in eene oplossing van looizuur, omhulde zich met eene aaneengesloten neerslagmembraan, welke water gemakkelijk doorliet, doch impermeabel was, niet alleen voor de beide colloïde membranogenen gelatine en looizuur, maar ook voor bepaalde kristallijne stoffen, zooals bijv. ferrocy-aankalium. Andere kristallijne stoffen daarentegen, zooals bijv. ammoniumchloride, ammoniumsulfaat, zwavelzuur en bariumnitraat, werden door deze membraan niet tegengehouden.

¹⁾ DUTROCHET, L'agent immédiat du mouvement vital dévoilé. — Paris 1826.

Vervolgens slaagde TRAUBE er ook in, dergelijke halfdoorlatende wanden te doen ontstaan uit neerslagen, gevormd door twee kristallijne verbindingen, nl. ferrocyaan kalium en het een of ander koperzout. Deze neerslagmembraan van ferrocyaan koper bleek behalve voor de membranogenen ook voor andere zouten, zooals bariümchloride, calciumchloride, kaliumsulfaat ammoniumsulfaat en bariümnitraat ondoordringbaar te zijn. Kaliumchloride en bovendien ook water werden gemakkelijk doorgelaten.

Daarna ging hij nog een stap verder. Door deze neerslagmembranen te incrusteeren ¹⁾ met een tweede praecipitaat, wist hij hare eigenschappen zoozeer te veranderen, dat stoffen, die eerst werden doorgelaten, nu werden teruggehouden. Zoo werd een wand van looizure gelatine ondoorlatend voor ammoniumsulfaat en bariümnitraat, wanneer ze geïncrusteerd werd met bariümsulfaat. Eene ferrocyaan koper membraan verloor door incrustatie met chloorzilver zelfs hare permeabiliteit voor een zoo gemakkelijk diffundeerend zout als kaliumchloride.

TRAUBE meende een volkomen parallelisme te mogen aannemen tusschen zijne neerslagmembranen en celwanden, niet alleen wat de wijze van ontstaan en

¹⁾ TRAUBE spreekt hier van infiltratie.

groeien, maar ook wat hunne osmotische werkzaamheid betreft. En al is deze vergelijking tusschen bijv. eene ferrocyaankopermembraan en den *wand* ¹⁾ eener plantencel, althans wat de semipermeabiliteit aangaat, niet geheel gerechtvaardigd gebleken, hem komt toch de eer toe, door de ontdekking van deze membranen zoowel voor biologen als voor chemici een veld van studie te hebben geopend, dat door zijne groote vruchtbaarheid nog aan meer dan een geslacht een rijken oogst belooft.

De kunstmatige celwanden van TRAUBE hadden één gebrek: ze waren te teer. Wilde men de ontstaande osmotische drukking meten, dan moesten ze voorzien worden van een harnas, dat hun belette door intussusceptie te „groeien” of, wanneer de membranogenen ontbreken, te barsten. Dit harnas moest echter water en de daarin opgeloste stoffen gemakkelijk doorlaten

PFEFFER ²⁾ construeerde een zoodanig pantser in

¹⁾ TRAUBE schijnt zich van het groote onderscheid in doorlatingsvermogen tusschen het wandstandig protoplasma en den celwand niet scherp bewust geweest te zijn. Dit is des te opmerkelijker, waar reeds NÄGELI in zijne onderzoekingen over den „Primordialschlauch” (NÄGELI und CRAMER, Pflanzen-physiologische Untersuchungen, Heft I, 1855) wijst op dit verschil, dat vooral bij de plasmolyse van cellen met gekleurd celvocht zoo duidelijk aan den dag treedt.

²⁾ W. PFEFFER, Osmotische Untersuchungen. — Leipzig 1877.

den vorm van een cylindertje van poreuzen steen, zooals voor galvanische cellen wordt gebruikt. Een dergelijk cylindertje werd eerst in eene luchtverdunde ruimte met eene oplossing van een der membranogenen, bijv. kopersulfaat geïnjecteerd, vervolgens snel met water uitgespoeld en gevuld met eene oplossing van de andere membranogene stof, in casu geel bloedloogzout. Er ontstond nu tegen den binnenwand van het potje een neerslag van ferrocyaan koper, dat de poriën volkomen afsloot en aan eene drukking van meerdere atmosferen weerstand bleek te bieden. Op analoge wijze werden neerslagmembranen van Berlijnsch blauw, calciumphosphaat, ferriphosphaat en ferrihydroxyde verkregen.

Door tusschenkomst van eene reeks verbindingsstukken r , v , t (zie fig. 1), welke door middel van zegellak of van loodglit-glycerine in elkaar gekit waren, werd eene capillaire manometerbuis aan het poreuze potje z hermetisch bevestigd. Nadat deze „Osmometer” met de te onderzoeken oplossing was gevuld, werd hij afgesloten door een caoutchouc stop met een capillair uitgetrokken glazen buisje g , waarvan de punt werd dichtgesmolten; daarna werd het geheel in zuiver water geplaatst. Als afsluit-, tevens manometervloeistof, diende kwik.

Het is gemakkelijk in te zien, dat een aldus

samengestelde osmometer tevens een uiterst gevoelige thermometer zal zijn. Zoo ooit constantheid der

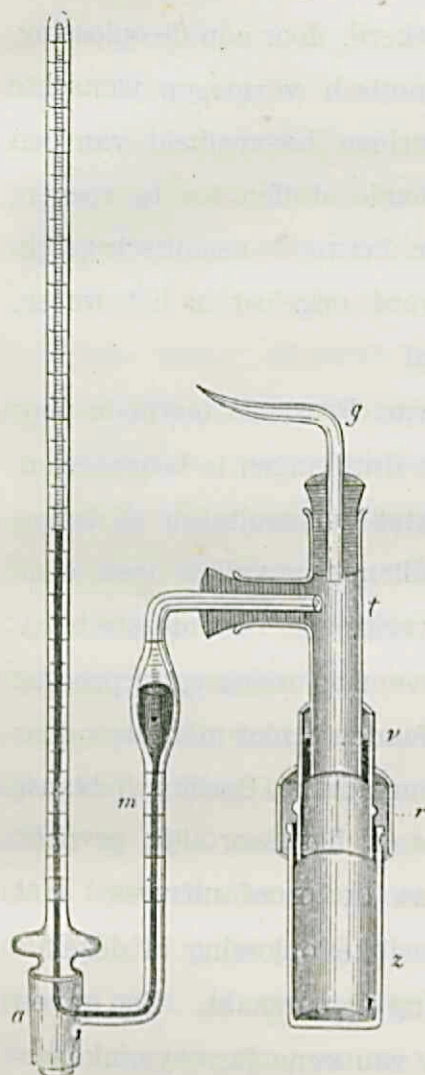


FIG. 1.

temperatuur een eisch is bij physisch-chemisch werk, is dit dus wel bij osmometrische proeven het geval. PFEFFER nam voor het verwezenlijken van deze voorwaarden geen bijzondere voorzorgen in acht.

Door zijn toestel te plaatsen in een gelijkmatig verwarmd vertrek, slaagde hij er in de temperatuur van het water gedurende eenige uren op minder dan $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. na constant te houden.

De drukkingen werden gemeten, in enkele

gevallen met een open, in de overige met een gesloten manometer. Het grootste aantal proeven werd uitgevoerd met ferrocyankopermembranen, slechts enkele

met eene membraan van Berlijnsch blauw of van calciumphosphaat. De continuïteit der membraan gedurende de proef werd verzekerd, door aan de oplossing, welke men op haar osmotisch vermogen wenschte te onderzoeken, eene geringe hoeveelheid van een der twee membraanvormende stoffen toe te voegen, terwijl de andere tot eene daarmede osmotisch gelijkwaardige concentratie werd opgelost in het water, dat den osmometer omgaf.

Om de bruikbaarheid van PFEFFERS methode voor het meten van osmotische drukkingen te beoordeelen, lijkt het mij het geschiktst de resultaten te vergelijken, welke in verschillende gevallen met eene zelfde oplossing werden verkregen. De meeste bepalingen zijn uitgevoerd met eene oplossing van 1 procent rietsuiker. Deze stof diffundeert niet merkbaar door membranen van ferrocyaankalium, Berlijnsch blauw of calciumphosphaat, zooals het soortelijk gewicht der oplossing voor en na de proef uitwees. Het bleek nu, dat eene dergelijke oplossing in dezelfde cel steeds dezelfde drukking veroorzaakt. Zoo gaven zes cellen, alle voorzien van eene ferrocyaankoper-membraan, bij verschillende bepalingen, elk voor zich, geene grootere afwijking dan 1 cm. Daarentegen liepen de resultaten met verschillende cellen, onder overigensgelijke omstandigheden verkregen, aanzienlijk

meer uiteen. De drukkingen, in bovengenoemde proeven gemeten, lagen tusschen 47.1 en 53.8 cm.

PFEFFER tracht deze afwijkingen te verklaren door aan te nemen, dat in sommige gevallen de membraan niet volkomen „aufgelagert”, doch geheel of gedeeltelijk „eingelagert” is, d. w. z. bedekt is door eene dunne laag van de poreuze steenmassa. De oplossing zou dan in de poriën van dat laagje door het binnendringende water verdund worden en dienovereenkomstig zou eene geringere drukking worden waargenomen. De verschillen zouden slechts hiervan afhangen, of de membraan geheel, gedeeltelijk of in het geheel niet bedekt is. Is de membraan eenmaal in haar geheel „eingelagert”, dan zou de dikte der bedekkende poreuze laag verder geen invloed op het bedrag van de drukking uitoefenen. Deze verklaring lijkt mij weinig bevredigend, terwijl bovendien de schrijver met zichzelf in tegenspraak is, waar hij even te voren aanneemt, dat bij diosmeerende stoffen de diffusie in de poriën, zelfs waar we nu te doen hebben met de volle dikte van den steenen wand, voldoende zou zijn, om te voorkomen, dat eene, zij het dan ook verdunde, oplossing aan de buitenzijde van de membraan gevormd wordt, welke de drukking zou verlagen.

Verschillende membranen gaven onder overigens

gelijke omstandigheden eveneens ongelijke drukkingen. Twee cellen, voorzien van eene membraan van Berlijnsch blauw, gaven resp. 37.3 en 40.2 cm.; eene cel met eene calciumphosphaatmembraan gaf 36.1 cm. Hoewel de temperatuur bij alle bovengenoemde proeven niet volkomen dezelfde was (zij varieerde tusschen $12^{\circ}.6$ en $16^{\circ}.6$ C.), kon toch hierin geene verklaring voor de waargenomen verschillen worden gevonden.

Toen PFEFFERS werk door toedoen van VAN 'T HOFF ¹⁾ ook in de chemische wereld algemeen bekend was geworden, begonnen enkele onderzoekers zich op het vervaardigen van semipermeabele neerslagmembranen en het meten van osmotische drukkingen daarmede toe te leggen, doch niet steeds met hetzelfde succes. Zoo kondigde LADENBURG ²⁾ eene vereenvoudigde methode aan, waarvan hij echter de details niet mededeelde, daar hij ze nog voor verbetering vatbaar acht. De moleculairgewichten van glucose, saccharose, resorcine en saccharine, welke hij uit de osmotische drukking van de oplossingen

¹⁾ J. H. VAN 'T HOFF, Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen. — Zeitschr. für physikal. Chem. **1**, 481, (1887).

²⁾ A. LADENBURG, Moleculargewichtsbestimmungen aus dem osmotischen Druck. — Berl. Ber. **22**, 1225 (1889).

dier stoffen berekent, wijken van 8 tot 10 procent van de theoretische waarde af. De bijzonderheden van dit onderzoek, waarvan hij zich door die „vorläufige Mitteilung” de prioriteit wenscht te verschaffen, zijn echter niet verschenen, evenmin als de daarin beloofde bepalingen, langs osmotischen weg, van het kristalwatergehalte van opgeloste stoffen en van den door VAN 'T HOFF ingevoerden coëfficiënt i .

Twee jaar later publiceerde ADIE ¹⁾ een aantal metingen, uitgevoerd volgens PFEFFERS beginsel. De osmometer, welken hij gebruikte, verschilde in zóóverre van dien van laatstgenoemde, dat het aantal verbindingen tusschen de cel en den manometer tot ééne beperkt was. Het verbindingsstuk E (zie fig. 2), waaraan de manometer met de blaasvlam werd vastgesmolten, was met behulp van zegellak in het poreuze potje B gekit. Als membranen dienden uitsluitend neerslagen van ferrocyaankoper. Het vullen geschiedde door A met behulp van een capillairen trechter, waarna de punt van A werd dichtgesmolten. De waarnemingen van ADIE staan in zooverre bij die van PFEFFER ten achter, dat nergens melding wordt gemaakt van de wijze, waarop

¹⁾ R. H. ADIE, On the osmotic pressures of salts in solution. — Journ. Chem. Soc. **59**, 344 (1891).

eene constante temperatuur werd verkregen. De osmometer werd slechts tot aan het kwikniveau in

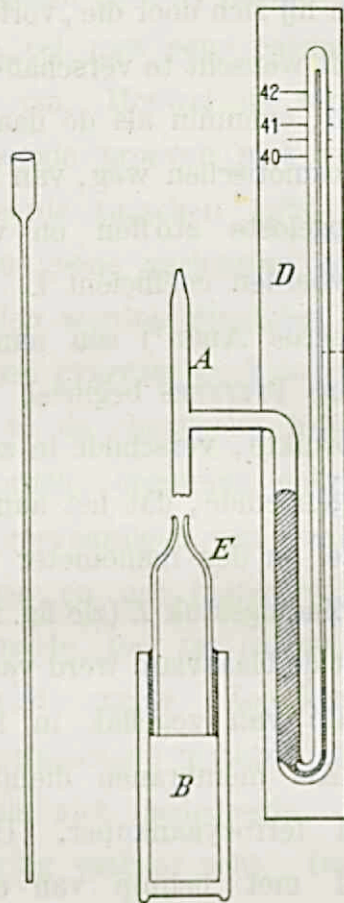


FIG. 2.

den wijden tak van den manometer onder water gedompeld, waardoor zeker temperatuur-schommelingen in den toestel niet waren buitengesloten. Bovendien is niet acht geslagen op het doorlatingsvermogen der membranen voor de verschillende zouten, waarmede geëxperimenteerd werd.

In zijn reedsgenoemd verweerschrift¹⁾ tegen LOTHAR MEYER deelt VAN 'T HOFF mede,

dat van al deze zouten slechts vier niet in vrij hooge mate worden doorgelaten, nl. ferrocyaankalium, kaliumantimonyltartraat, kaliumkobalticyanide en dinatriumcitraat.

¹⁾ Zie pag. 4.

Het is duidelijk, dat bij alle metingen van de osmotische drukking volgens de methode van PFEFFER het water, dat gedurende de proef door de membraan naar binnen stroomt, eene verdunning van de oplossing in den osmometer te weeg brengt. Om dit bezwaar te ontgaan, maakte TAMMANN ¹⁾ gebruik van het feit, reeds door PFEFFER geconstateerd, dat de hoeveelheden water, welke in de tijdseenheid onder verschillende drukkingen door eene ferrocyaan koper-membraan filtreeren, evenredig zijn met die drukkingen.

De door hem gebezigde toestel (zie fig. 3) bestond uit eene filterkaars van CHAMBERLAND-PASTEUR *A*, omgeven door een cylindrisch glazen vat *C*. Aan *A* werd door middel van een slijpstuk *K* eene horizontaal omgebogen capillaire buis *L* bevestigd. Het vat *C* kon met een kwikpersinrichting *G* in verbinding worden gebracht door eene driewegkraan, welke tevens voor het vullen diende. De op de vloeistof in *C* uitgeoefende drukking werd afgelezen in een open manometer *F*. Het poreuze vat *A* werd van eene neerslagmembraan voorzien door *A* en *C* te vullen met eene $\frac{n}{3}$ oplossing van geel bloedloogzout, de lucht door middel van de luchtpomp uit de poriën

¹⁾ G. TAMMANN, Zur Messung osmotischer Drucke. — Zeitschr. für physikal. Chem. 9, 97 (1892).

van den wand te verwijderen en vervolgens de oplossing van geel bloedloogzout in *C* te vervangen

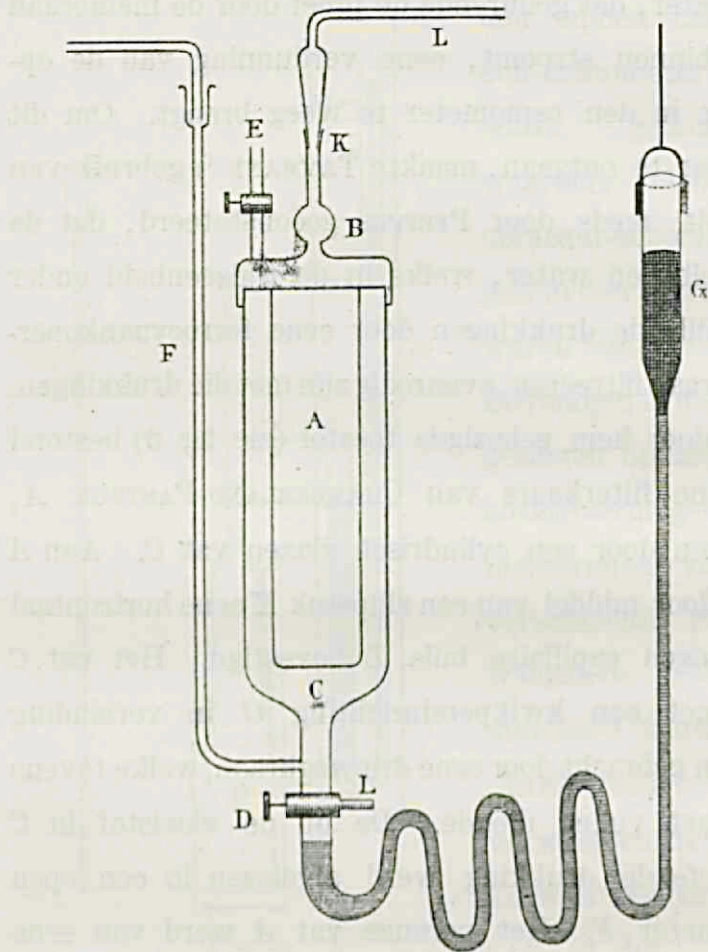


FIG. 3.

door eene normaaloplossing van kopersulfaat. De volumeveranderingen van de vloeistof in *A* werden waargenomen in de capillair *L*, welke van eene schaalverdeeling was voorzien.

TAMMANN mat nu twee drukkingen, welke, op de kopersulfaatoplossing uitgeoefend, respectievelijk eene kleine volumevermeerdering en -vermindering teweeg brachten en berekende uit deze gegevens door interpolatie de drukking, welke bij den evenwichtstoestand behoorde, d. w. z. het osmotisch druktingsverschil der beide oplossingen. Vervolgens werd de kopersulfaatoplossing vervangen door eene oplossing, die behalve dezelfde hoeveelheid kopersulfaat, nog eene bekende hoeveelheid rietsuiker bevatte; nu bepaalde hij opnieuw de evenwichtsdrukking. Het verschil tusschen beide evenwichtsdrukkingen gaf dan de osmotische drukking van de suiker.

De uitkomsten, door TAMMANN verkregen, waren op het eerste gezicht niet aanmoedigend. De waargenomen osmotische drukking der suiker was 1.3 tot 2.1 maal zoo groot als de berekende. Hij schreef deze afwijkingen toe aan eene verandering in den moleculairen toestand van het kopersulfaat onder invloed van de suiker. Deze verklaring heeft niets onwaarschijns, wanneer we bedenken, dat kopersulfaatoplossingen zeer abnormale kookpuntsverhoogingen en vriespuntsverlagingen vertoonen. Het bleek dan ook inderdaad, dat de verhouding der vriespuntsverlagingen van water en van eene kopersulfaatoplossing, veroorzaakt door eene gelijke

hoeveelheid suiker, dezelfde is als die van de overeenkomstige osmotische drukkingen.

RAOULT ¹⁾ construeerde voor zijne onderzoeken

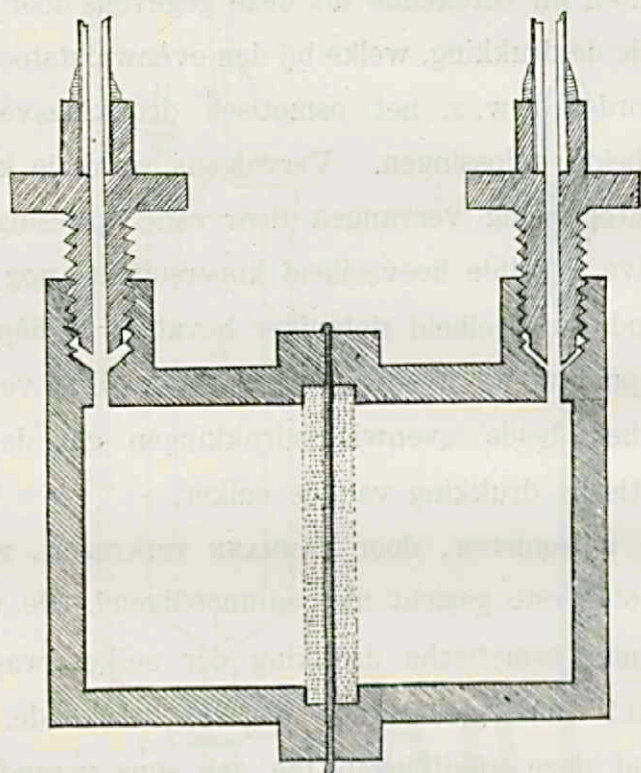


FIG. 4.

over de oorzaken der osmotische verschijnselen een osmometer (zie fig. 4), bestaande uit twee symmetrische bronzen cylinders met vlakke randen, waar-

¹⁾ F. M. RAOULT, Sur les phénomènes osmotiques qui se produisent entre l'éther et l'alcool méthylique à travers différents diaphragmes. — C. R. **121**, 187 (1895). Zie ook: Zeitschr. für physikal. Chem. **17**, 737 (1895).

tusschen de membraan geklemd werd. Beide helften waren voorzien van een tubus, waarin eene recht opgaande manometerbuis werd vastgekit. De membraan werd zoo noodig aan weerszijden door metaalgaasjes of poreuze porceleinen plaatjes tegen doorbuigen beschut. Toen RAOULT in dezen toestel methylalcohol en aether van elkaar scheidde door eene caoutchoucmembraan, zag hij, dat de aether naar den methylalcohol diffundeerde ¹⁾. Hierbij steeg

¹⁾ Het hier door RAOULT beschreven verschijnsel leent zich bijzonder goed tot eene collegeproef ter demonstratie van de osmose en de daarbij optredende drukking. De benoodigde hulpmiddelen zijn zeer eenvoudig, nl. 1^o. een van die muziekinstrumentjes, welke bestaan uit een ballonnetje van zeer dun caoutchouc, verbonden aan een houten mondstukje, 2^o. een eivormig doosje van metaalgaas, dat gebruikt wordt bij het zetten van thee en uit twee helften bestaat, welke door een scharnier verbonden zijn. Het ballonnetje wordt binnen het „theeëi” gebracht (zoodanig, dat het mondstukje door eene in het metaalgaas gemaakte opening naar buiten steekt) en gevuld met methylalcohol, die door een weinig methyleenblauw gekleurd is. Vervolgens wordt het mondstukje door een stukje caoutchoucbuis stevig verbonden aan eene glazen buis van 1,5 à 2 meter lengte, waarvan het boveneinde is omgebogen en eene wijde reageerbuis draagt door middel van eene dubbeldoorboorde kurk, zoodat de lucht gelegenheid heeft te ontwijken. Het aldus gemonteerde osmometertje wordt geplaatst in een glas, gevuld met aether. Binnen een tijdsverloop varieerende tusschen 5 en 15 minuten ziet men de blauwe vloeistof in de buis tot boven toe opstijgen en al spoedig in de reageerbuis overloopen. (L. CRISMER, A la mémoire de JEAN MOTTEU. Expériences de cours et anecdotes de laboratoire-. Bull. de l'Assoc. belge des Chim. 17, juillet 1903.)

de drukking tot 50 atmosferen, waarna ongelukigerwijze de manometer bezweek.

In 1897 deelde NACCARI ¹⁾ eene reeks metingen mede, uitgevoerd volgens eene methode, analoog aan die van TAMMANN. Hij bevestigde den mano-

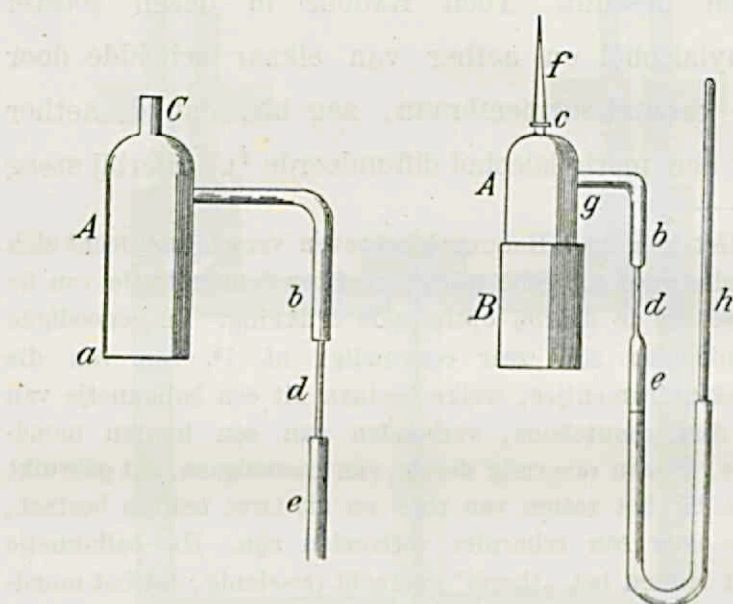


FIG. 5.

meter aan het poreuze potje door tusschenkomst van een glazen cylinder *A* (zie fig. 5), welke met zegellak in het potje *B* werd vastgekit. De beide takken van den manometer waren beweeglijk aan elkaar verbonden door eene buis van caoutchouc.

¹⁾ A. NACCARI, Misure dirette di pressione osmotica. — Il nuovo Cimento [4] 5, 141 (1897).

De afdalende tak bevatte een capillair gedeelte d , waarin zeer kleine volumeveranderingen van de oplossing in den osmometer konden worden waargenomen. Het vullen had plaats door de buis f , welke in de opening c met lak was bevestigd. Om deze buis werd door middel van eene doorboorde kurk een glazen mantel geplaatst, waarin de te onderzoeken oplossing werd gebracht. De opening van f bevond zich onder het niveau van de vloeistof. Door nu den manometer afwisselend op en neer te bewegen werd de lucht in het toestelletje door oplossing vervangen, waarna f werd dichtgesmolten. Het vaststellen van de evenwichtsdrukking geschiedde door de manometerbuis zoolang op of neer te bewegen, tot het kwikniveau in het nauwe gedeelte d in een zeker tijdsverloop niet meer van stand veranderde.

NACCARI werkte met verdunde oplossingen (4 tot 6 pro mille, d.i. $\frac{n}{30}$ tot $\frac{n}{70}$) van glucose, salicine, manniet en antipyrine. De voor deze stoffen gevonden waarden van de osmotische drukking stemmen zeer goed met de theoretische waarden overeen. Ook parallelbepalingen, uitgevoerd met verschillende osmometers, gaven onderling zeer weinig afwijkende uitkomsten. Dit was niet het geval bij enkele andere

stoffen, zooals citroenzuur en glycerine, welke in verschillende osmometers uiteenlopende resultaten gaven, terwijl eene suikeroplossing in diezelfde cellen gelijke drukkingen aanwees.

Ponsot¹⁾ bezigde de methode van PFEFFER tot het bepalen van de osmotische drukking van uiterst verdunde oplossingen van rietsuiker en keukenzout, welke hij door de oplossingen zelf equilibreerde. Hij kon dus de stijgbuis direct op den osmometer plaatsen. Oplossingen van rietsuiker van 0.6 tot 1.2 pro mille (d.i. $\frac{n}{570}$ tot $\frac{n}{1140}$) en chloornatrium-oplossingen van 0.1 pro mille (d.i. $\frac{n}{580}$) gaven onderling vrij goed overeenstemmende uitkomsten. Om zich aan den storenden invloed van temperatuurwisselingen te onttrekken, daalde Ponsot met zijn osmometer neer op den bodem van een diepen put!

Zijne metingen sluiten de rij der onderzoeken af, welke in de vorige eeuw op het ons interesseerende gebied zijn uitgevoerd. Wanneer we in het

¹⁾ A. Ponsot, Recherches osmotiques sur les solutions très étendues de sucre de canne — C. R. **125**, 867 (1897).

IDEM, Mesure directe de la pression osmotique de solutions très étendues de chlorure de sodium. — Ibidem **128**, 1447 (1899).

kort de hierbij verkregen resultaten samenvatten, zijn we gedwongen te erkennen, dat deze bedroevend gering zijn. Het werk van PFEFFER is door degenen, die na hem hunne krachten op het probleem der directe metingen van de osmotische drukking hebben beproefd, noch verbeterd, noch noemenswaardig uitgebreid. Allen bezigden nagenoeg uitsluitend ferro-cyaankopermembranen als halfdoorlatende wanden, water als oplosmiddel. Slechts het aantal daarin opgeloste stoffen werd met eenige vermeerderd. Wat nauwkeurigheid betreft, staan alle genoemde onderzoekingen bij die van PFEFFER ten achter. Alleen deze trachtte de grenzen na te gaan, waarbinnen de fouten moesten liggen, welke invloed oefenden op de uitkomsten zijner proeven. In slechts enkele verhandelingen vindt men aangegeven, in hoeverre de gebezigde membranen werkelijk impermeabel waren voor de verschillende opgeloste stoffen, waarmede geëxperimenteerd werd. Toch zou het te eenenmale misplaatst zijn hen allen, wier pogingen om de grootte van de osmotische drukking door directe meting vast te stellen hier successievelijk vermeld zijn, van oppervlakkigheid te beschuldigen. De technische bezwaren, welke zich bij dit werk voordoen en de aanzienlijke tijd, dien zoowel de voorbereiding als de eigenlijke uitvoering dier metingen eischen, maakten, dat slechts

door het volhardend samenwerken van meerdere onderzoekers nieuwe gezichtspunten konden worden geopend.

Dit nu hebben MORSE en zijne medewerkers gedaan. Zij hebben zich in de eerste plaats tot taak gesteld het procédé van PFEFFER te verbeteren en zodoende ook voor het meten van de osmotische drukking van meer geconcentreerde oplossingen geschikt te maken. Daartoe moest getracht worden:

- 1°. aan de membraan een grooter weerstandsvermogen te geven,
- 2°. eene verbinding tusschen de osmotische cel en den manometer tot stand te brengen, welke ook tegen de grootste te verwachten drukkingen bestand zou zijn.

Om de nauwkeurigheid der uitkomsten te verzekeren, waren bovendien noodig:

- 3°. eene constante temperatuur van den geheelen toestel gedurende den ganschen duur der proefneming,
- 4°. eene betrouwbare methode voor het ijken van den manometer,
- 5°. eene strenge contrôle van de oplossing in den osmometer, wat betreft eventueele veranderingen in concentratie en chemische samenstelling.

Een uitvoerig relaas van de wijze, waarop de genoemde onderzoekers er in geslaagd zijn aan al deze voorwaarden te voldoen, zou de grenzen, aan dit historisch overzicht gesteld, overschrijden. Hunne onderzoekingen toch, welke in 1901 begonnen en nog niet afgesloten zijn, hebben reeds stof geleverd voor een tiental verhandelingen, welke te zamen een boekdeel van behoorlijke dikte zouden vormen. Ik zal mij dus er toe beperken het allervoornaamste er uit te releveeren.

PFEFFER en allen, die na hem kwamen, hadden hunne neerslagmembranen in of op den wand van de poreuze cel steeds verkregen door eenvoudige diffusie van de beide membranogene oplossingen. MORSE, HORN en FRAZER¹⁾ brachten hierin eene radicale verandering door den electrischen stroom te hulp te roepen. De lucht werd door electrische endosmose uit de poriën van den celwand verdreven. De

¹⁾ H. N. MORSE and D. W. HORN, The preparation of osmotic membranes by electrolysis. — American Chemical Journ. **26**, 80 (1901).

H. N. MORSE and J. C. W. FRAZER, The preparation of cells for the measurement of high osmotic pressures. — Ibidem **28**, 1 (1902).

IDEM, A new electric furnace and various other electric heating appliances for laboratory use. — Ibidem **32**, 93 (1904).

IDEM, The osmotic pressure and freezing-points of solutions of cane sugar. — Ibidem **34**, 1 (1905).

cel werd daartoe gevuld met en geplaatst in eene 0.005 normaal oplossing van lithiumsulfaat, welke zich tusschen platinaelectroden bevond, die een spanningsverschil van 110 volt hadden. Na 7 à 8 uur werd de oplossing vervangen door gedistilleerd water en de kataphorese voortgezet tot het geleidingsvermogen van de vloeistof tot een minimum was gereduceerd.

Het neerslaan van de membraan geschiedde eveneens met een stroom van omstreeks 110 volt. De cel werd gevuld met eene 0.1 normaal oplossing van kaliumferrocyanide en geplaatst in eene 0.1 normaal oplossing van kopersulfaat. De binnenste electrode (de kathode) bestond uit een cylinder van platina, de buitenste electrode (de anode) uit een koperen cylinder. Op het oogenblik van sluiten van den stroom is de weerstand zeer groot wegens de afwezigheid van electrolyten in de poriën van den celwand. Doch weldra neemt de weerstand af en bereikt een minimum om daarna weer langzaam tot een maximum aan te groeien. De cel wordt nu met water doortrokken, waarna het proces der membraanvorming wordt herhaald, tot de weerstand niet meer toeneemt. Dan wordt de cel gevuld met eene sterke suikeroplossing en in water geplaatst, waardoor zich eene aanzienlijke osmotische drukking ontwikkelt, welke de membraan vast aandrukt en zwakke plaatsen

zelfs verscheurt. Daarna wordt de membraan weer versterkt en op deze wijze gaat men voort, tot de elektrische weerstand van de cel een maximum bereikt, dat op geene wijze meer te overschrijden is. Deze maximale weerstand kan tot 500000 ohm toe bedragen.

Gelijke zorg werd door MORSE en FRAZER besteed aan het verkrijgen van eene onwrikbare verbinding

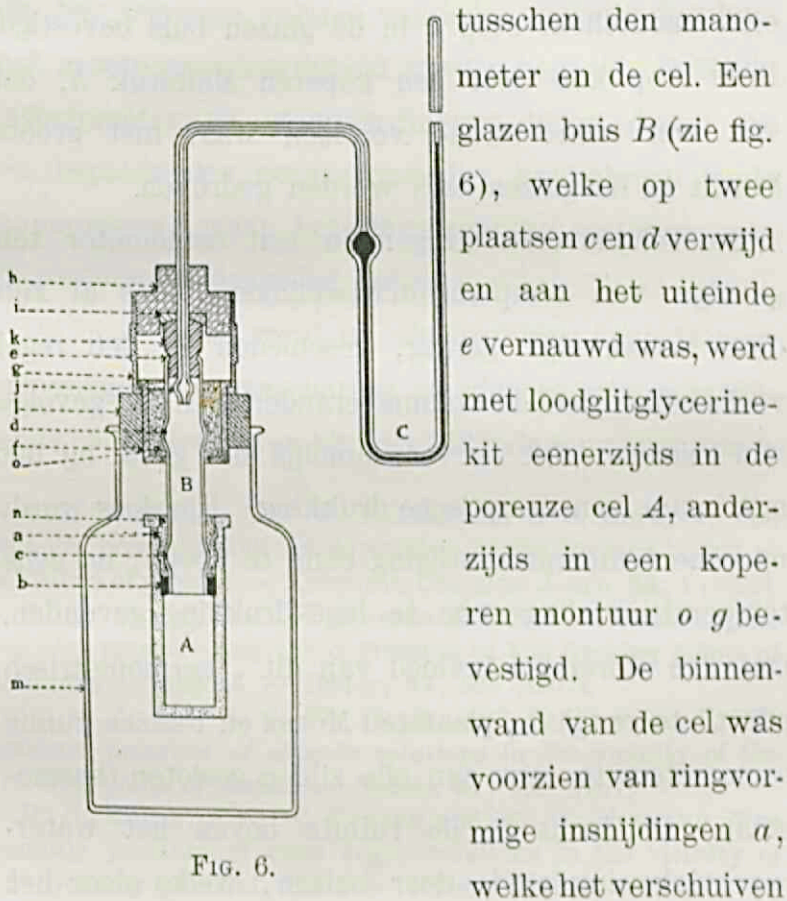


FIG. 6.

tusschen den manometer en de cel. Een glazen buis *B* (zie fig. 6), welke op twee plaatsen *c* en *d* verwijden en aan het uiteinde *e* vernauwd was, werd met loodglitglycerine-kit eenerzijds in de poreuze cel *A*, anderzijds in een koperen montuur *o g* bevestigd. De binnenwand van de cel was voorzien van ringvormige insnijdingen *a*, welke het verschuiven

van de kit bij hooge drukking moesten beletten. Als onderlaag voor de kit diende eene „soapstone” ring *b*.

De onderzijde van de glazen buis, de zooeven genoemde ring en de binnenzijde van het bovenste gedeelte van de cel werden vóór het inbrengen van de kit herhaaldelijk met eene oplossing van caoutchouc bestreken, welke vervolgens door verhitting op 100° werd gehard. De manometer *C*, die aan het open uiteinde eene verwijding *j* droeg, werd door middel van eene caoutchouc stop *k* in de glazen buis bevestigd. Deze stop kon door een koperen sluitstuk *h*, dat van een' schroefdraad voorzien was, met groote kracht in de glazen buis worden gedreven.

De volumeveranderingen in een osmometer ten gevolge van temperatuurwisselingen, zelfs al zijn deze betrekkelijk gering, geschieden in den regel veel sneller dan de volumeveranderingen ten gevolge van osmose. Dit is voornamelijk het geval bij het maximum van osmotische drukking. Hierdoor wordt na eene temperatuurstijging eene te hooge, na eene temperatuurdaling eene te lage drukking gevonden. Om den storenden invloed van dit „thermometrisch effect” te ontgaan, plaatsten MORSE en FRAZER hunne osmometers in eene aan alle zijden gesloten thermostaat. De lucht in de ruimte boven het wateroppervlak circuleerde door buizen, welke door het water geleid waren, en werd zodoende met dit water op gelijke, constante temperatuur gehouden.

Het ijken van de manometers geschiedde door een kwikdraad door middel van eene schroef in den manometer te verschuiven en de lengte van dien draad te bepalen met behulp van een kathetometer en een vertikaal opgestelden standaardmeter. Door tevens een paar vaste, op de manometerbuis geëtsste punten ten opzichte van dien standaardmeter vast te leggen, kon het relatieve volume van ieder gedeelte dier buis met groote nauwkeurigheid worden bepaald. Dezelfde kathetometer en standaardmeter deden dienst bij het bepalen der hoogte van het kwikniveau in de manometers, waar het de eigenlijke metingen van de osmotische drukking betrof.

Op deze wijze werd nu die drukking bepaald voor oplossingen van saccharose en glucose van verschillende concentraties en bij verschillende temperaturen ¹⁾.

¹⁾ H. N. MORSE, J. C. W. FRAZER and B. S. HOPKINS, The osmotic pressure and the depression of the freezing points of solutions of glucose. — *American Chemical Journ.* **36**, 1 (1906).

H. N. MORSE, J. C. W. FRAZER and B. F. LOVELACE, The osmotic pressure and the depression of the freezing points of solutions of glucose. — *Ibidem* **37**, 324 (1907).

H. N. MORSE, J. C. W. FRAZER and F. W. ROGERS, The osmotic pressure of glucose solutions in the vicinity of the freezing point of water. — *Ibidem* **37**, 558 (1907).

H. N. MORSE, J. C. W. FRAZER and W. W. HOLLAND, The osmotic pressure of cane sugar solutions in the vicinity of the freezing point of water. — *Ibidem* **37**, 425 (1907).

H. N. MORSE, J. C. W. FRAZER and P. B. DUNBAR, The osmotic pressure of cane sugar solutions in the vicinity of 5° C. — *Ibidem* **38**, 175 (1907).

Om de ontleding van de suiker door mikroörganismen tegen te gaan, werd een spoor thymol aan de oplossing toegevoegd, dat, zooals vergelijkende proeven aantoonen, hiervoor het meest geschikte antisepticum is.

Het draaiingsvermogen der oplossingen nam gedurende de proef steeds een weinig af, hetgeen moest worden toegeschreven aan verdunning ten gevolge van volumetoename en bij de rietsuiker bovendien aan inversie. In het laatste geval was het moeilijk den invloed van elk van deze beide factoren afzonderlijk na te gaan.

De voornaamste resultaten dezer proeven zijn:

- 1°. Parallelbepalingen, uitgevoerd met een zelfden of met verschillende osmometers geven volkomen overeenstemmende waarden.
- 2°. In de nabijheid van 20° C. geldt de wet van BOYLE-VAN 'T HOFF voor oplossingen van beide suikers van 0.1 tot 1 gewichtsnormale concentratie (d.i. 0.1 tot 1 grammolecule opgeloste stof in 1000 gram oplosmiddel).
- 3°. In de nabijheid van 0° C. zijn de osmotische drukkingen van dergelijke oplossingen van rietsuiker gemiddeld 1.08 maal, van glucose gemiddeld 1.05 maal grooter dan het geval

zou zijn, indien de wet van BOYLE-VAN 'T HOFF voor deze oplossingen gold.

- 4°. In de nabijheid van 5° C. geven rietsuikeroplossingen van 0.1 tot 1 gewichtsnormale concentratie eveneens osmotische drukkingen, welke ongeveer 5%, hooger zijn dan degene, die uit bovengenoemde wet zijn te berekenen.

Ter illustratie van het voorafgaande mogen enkele cijfers, aan MORSE c.s. ontleend, hier worden weergegeven.

In de nabijheid van 20° C. werd gevonden:

TABEL 1.

Gewichts-normale concentratie.	A. SACCHAROSE.			B. GLUCOSE.		
	Temperatur.	Gemeten osmotische drukking. in atmosf.	Theoretische gasdrukking.	Temperatur.	Gemeten osmotische drukking. in atmosf.	Theoretische gasdrukking.
0.1	24°.06	2.51	2.42	24°.10	2.39	2.42
»	24°.23	2.55	2.43	25°.10	2.42	2.43
0.2	20°.90	4.72	4.79	24°.10	4.76	4.85
»	21°.77	4.81	4.80	24°.93	4.77	4.86
0.3	21°.67	7.27	7.21	22°.20	7.12	7.22
»	19°.88	7.20	7.16	23°.48	7.17	7.25
0.4	21°.63	9.64	9.61	26°.90	9.70	9.78
»	22°.15	9.69	9.63	26°.60	9.65	9.77
0.5	22°.62	12.06	12.06	21°.86	12.07	12.03
»	23°.70	12.23	12.10	24°.17	12.00	12.12
0.6	24°.38	14.74	14.55	22°.57	14.56	14.46
»	24°.10	14.77	14.54	22°.30	14.29	14.45
0.7	23°.64	16.95	16.94	22°.26	16.82	16.85
»	23°.90	16.96	16.93	22°.70	16.75	16.88
0.8	23°.60	19.30	19.35	23°.00	19.27	19.31
»	23°.69	19.39	19.36	23°.64	19.25	19.35
0.9	24°.79	21.82	21.86	23°.80	21.64	21.80
»	24°.76	21.91	21.86	23°.10	21.63	21.74
1.0	23°.56	24.42	24.19	22°.20	24.12	24.08
»	24°.58	23.98	24.28	22°.10	24.03	24.07

In de nabijheid van 0° C. werd gevonden:

TABEL 2.

Gewichts- normale concentratie.	C. SACCHAROSE.			D. GLUCOSE.		
	Tempe- ratuur.	Gemeten osmoti- sche drukking. in atmosf.	Theo- retische gas- drukking.	Tempe- ratuur.	Gemeten osmoti- sche drukking. in atmosf.	Theo- retische gas- drukking.
0.1	0°.24	2.40	2.23	0°.26	2.40	2.23
0.2	0°.26	4.76	4.46	0°.13	4.67	4.45
0.3	0°.22	7.03	6.69	0°.22	7.04	6.68
0.4	0°.24	9.28	8.92	0°.17	9.34	8.91
0.5	0°.21	11.61	11.14	0°.21	11.69	11.14
0.6	0°.22	13.99	13.37	0°.10	14.12	13.36
0.7	0°.21	16.51	15.60	0°.07	16.43	15.59
0.8	0°.22	18.99	17.83	0°.13	18.86	17.82
0.9	0°.27	21.60	20.06	0°.16	21.39	20.05
1.0	0°.25	24.00	22.28	0°.17	23.75	22.28

In de laatste tabel is elk getal het gemiddelde resultaat van twee of meer proeven. Het gemiddelde verlies in draaiingsvermogen van de oplossing gedurende de proef bedroeg voor A, B, C en D respectievelijk 2.8 %, 1.49 %, 1.47 % en 0.90 %. Dit verlies mocht bij de proeven met glucose geheel worden toegeschreven aan verdunning der oplossing; bij die met saccharose kwam een gedeelte op rekening der inversie.

BERKELEY en HARTLEY ¹⁾ hebben van de „electro-

¹⁾ EARL OF BERKELEY and E. G. J. HARTLEY, A method of measuring directly high osmotic pressures. — Proc. Roy. Soc. 73, 436 (1904).

lytische methode" voor het vervaardigen van half-doorlatende neerslagmembranen gebruik gemaakt om osmotische drukkingen te meten volgens het beginsel, aangegeven door TAMMANN. Hun osmometer (zie fig. 7) bestond uit eene porceleinen buis A, omgeven door een koperen cylinder B. De openingen tusschen beide deelen werden afgesloten door vast aangeschroefde

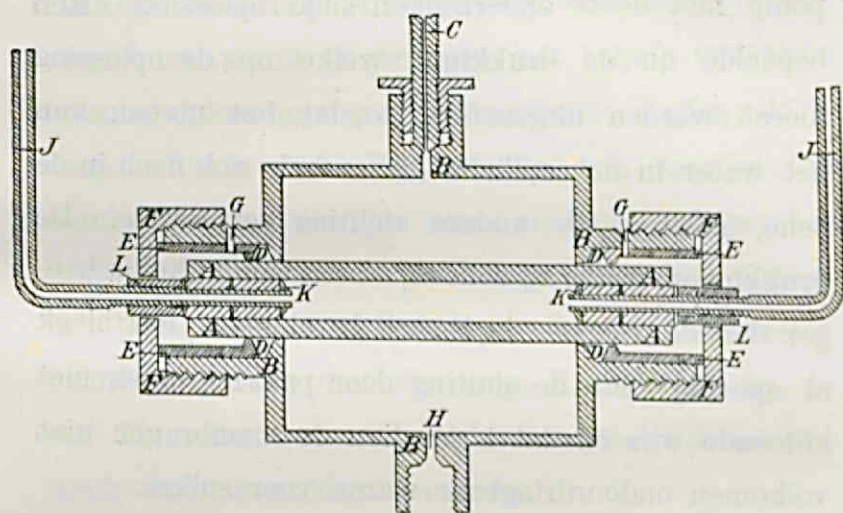


FIG. 7.

pakkingringen D. Aan beide uiteinden van de porceleinen buis was eene koperen buis gemonteerd, waarvan de eene afgesloten werd door eene glazen kraan, de andere overging in eene capillaire glazen buis met schaalverdeeling. In den metalen cylinder bevonden zich twee openingen, waarvan de eene verbonden was met eene perspomp, voorzien van een manometer, de andere door eene schroef

gesloten kon worden en voor het vullen diende.

Het neerslag van ferrocyaan koper werd eerst op de porceleinen buis aangebracht door diffusie en vervolgens versterkt volgens de methode van MORSE en HORN. De porceleinen buis met de daaraan verbonden koperen en glazen verlengstukken werden gevuld met water, de metalen cylinder en de pers-pomp met de te onderzoeken suikeroplossing. Men bepaalde nu de drukking, welke op de oplossing moest worden uitgeoefend, opdat het niveau van het water in de capillaire glazen buis zich noch in de eene, noch in de andere richting verplaatste. De drukkingen, welke zij vonden, waren aanmerkelijk hooger dan de volgens de theorie berekende. Het bleek al spoedig, dat de sluiting door pakkingringen niet afdoende was en dat bovendien de membranen niet volkomen ondoordringbaar waren voor suiker.

Ten slotte deelt FLUSIN ¹⁾ nog enkele gegevens mede omtrent de osmotische drukking, welke saccharose, amygdaline, antipyrine en ureum in waterige oplossing op ferrocyaan kopermembranen te weeg brengen. De uitkomsten voor de drie eerstgenoemde stoffen kwamen de theoretische zeer nabij;

¹⁾ G. FLUSIN, Du rôle chimique de la membrane dans les phénomènes osmotiques. — Grenoble 1907, pag. 146—149.

ureum diffundeerde in hooge mate door de membraan.

Behalve in de op zichzelf staande proef van **RAOULT** vervulde in alle tot hiertoe genoemde onderzoekingen water de rol van oplosmiddel. Nu had **TAMMANN** ¹⁾ reeds geconstateerd, dat aethylalcohol, in water opgelost, door eene membraan van ferrocyaan koper wordt doorgelaten. **BARLOW** ²⁾ vatte de gedachte van **TAMMANN** weer op en beproefde osmotische drukkingen tot stand te brengen met behulp van alcoholische oplossingen van verschillende stoffen, doch slaagde hierin niet. Hij wendde zich daarom tot membranen van dierlijke blaas en van getah percha. Deze werden geklemd tusschen de verbrede randen van twee metalen cylinders, welke een osmometer vormden analoog met dien van **RAOULT** (zie fig. 4, pag. 22). Een geperforeerd zinken plaatje diende tot steun tegen eenzijdige drukking.

Het bleek, dat oplossingen van lithiumchloride, methyloxalaat en campher in absoluten alcohol op deze membranen eene osmotische drukking uitoefenen, welke echter verre beneden de theoretische drukking blijft. Daar **BARLOW** niet heeft nagegaan, in hoeverre

¹⁾ G. TAMMANN, Ueber Osmose durch Niederschlagsmembranen. — Wied. Ann., N. F. **34**, 299 (1888).

²⁾ P. S. BARLOW, The osmotic pressures of alcoholic solutions. — Philos. Magaz. [6] **11**, 595 (1906).

zijne membranen semipermeabel waren, mogen we zijne uitkomsten niet als werkelijke evenwichts-drukkingen beschouwen.

Ook KAHLENBERG ¹⁾ trachtte, door meerdere variatie te brengen in de keuze van membraan en oplosmiddel, nieuwe gegevens te verzamelen, welke zouden kunnen bijdragen tot de oplossing van het vraagstuk der osmotische drukking.

Zijn onderzoek wenschen we in een volgend hoofdstuk meer in bijzonderheden te behandelen. Doch alvorens hiertoe over te gaan, willen we trachten eene vraag te beantwoorden, welke onder het samenstellen van dit overzicht bij ons is opgekomen, nl. hoe is het te verklaren, dat, ondanks de algemeene belangstelling, welke na 1885 aan de ontdekking van TRAUBE en de metingen van PFEFFER van de zijde der chemici ten deel viel, zoo weinigen hunner zich aan nieuwe proefnemingen in die richting hebben gewaagd, terwijl bovendien de geschriften van hen, die dat wel deden, zoo vaak den indruk wekken, als hadden de schrijvers na het falen van hunne

¹⁾ L. KAHLENBERG, On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observations concerning dialysis. — Trans. of the Wisconsin Academy of Sciences, Arts and Letters **15**, 209 (1906). Ook Journ. of physical Chemistry **10**, 141 (1906).

eerste pogingen den moed opgegeven. Het antwoord moet o.i. aldus luiden: Nadat VAN 'T HOFF zijne theorie der verdunde oplossingen had gepubliceerd, verwachtte men, dat de osmotische drukking een machtig hulpmiddel zou worden voor het bepalen van moleculairgewichten, dissociatiecoëfficiënten, enz. in gevallen, waarin om de eene of andere reden vriespuntsverlaging, kookpuntsverhooging en andere met de osmotische drukking evenredige grootheden ons in den steek laten. Al spoedig bleek echter, dat men zich hier met eene ijdele hoop had geveleid. De experimenteele bezwaren, verbonden aan het meten van de osmotische drukking, waren van dien aard, dat aan de ontwikkeling van eene „osmoscopie” nevens de bestaande cryoscopie en ebullioscopie in de naaste toekomst niet kon worden gedacht. Doch daarmede verviel tevens de voornaamste prikkel voor den chemicus om zich met dergelijke onderzoekingen bezig te houden. Immers, aan het bestaan van eene osmotische drukking kon op grond der reeds bekende feiten niet meer worden getwijfeld. Wat bovendien de positie van het *begrip* osmotische drukking in de theorie der verdunde oplossingen betreft, deze mocht, vooral in verband met alle overige op pag. 4 en 5 genoemde begrippen, voldoende verzekerd worden geacht.

De verdere studie van het *verschijnsel* der osmotische drukking mocht dus zonder gevaar voor eene vertraging in de ontwikkeling der physische chemie worden overgelaten aan hem, voor wien de kennis van dat verschijnsel van het allergrootste gewicht is, nl. aan den plantenphysioloog. Doch aan den anderen kant kost het den botanicus wel eenige zelfverloochening, de hem eigen biologische werkmethode prijs te geven, zoodat hij al spoedig geneigd is de studie der osmotische drukking weer aan den chemicus over te dragen, wellicht in de onderstelling, dat deze voor dit onderzoek met beter hulpmiddelen is toegerust.

TWEEDE HOOFDSTUK.

KRITISCHE BESCHOUWINGEN OVER DE ONDERZOEKINGEN VAN KAHLENBERG. ¹⁾

Bij zijn onderzoek over osmose en osmotische drukking heeft KAHLENBERG een tweeledig doel voor oogen gehad: 1^o zich een dieper inzicht te verschaffen in de natuur dezer verschijnselen in het algemeen, 2^o na te gaan, of de osmotische drukking van verdunde oplossingen werkelijk de gaswetten volgt. Om de eerste helft van deze voorzeker niet gemakkelijke taak te volbrengen, voert hij een groot aantal kwalitatieve proeven uit, waarin membranen van allerlei herkomst ten opzichte van haar doorlatingsvermogen voor verschillende oplosmiddelen en daarin opgeloste stoffen worden onderzocht. De waarnemingen, uitgevoerd met de meeste dezer combinaties, kunnen gevoegelijk buiten bespreking worden gelaten, daar zij

¹⁾ Transactions of the Wisconsin Academy **15**, 209 (1906);
Journal of physical Chemistry **10**, 141 (1906).

geen aanleiding hebben gegeven tot verder quantitatief onderzoek. Met enkele is dit echter wel het geval, nl. met die, waarin caoutchouc als membraan en pyridine als oplosmiddel fungeeren. We dienen dus deze proeven wat nader te beschouwen.

Het toestelletje, waarvan KAHLBERG zich bij deze kwalitatieve experimenten bediende, bestond uit eene trechterbuis, waarvan het wijde gedeelte was afgesloten door de te onderzoeken membraan. Van de beide vloeistoffen, welker osmotisch gedragten opzichte van deze membraan zou worden nagegaan, bevond de eene zich in den trechter, de andere in een glas, waarin de trechter werd geplaatst. Uit het stijgen of dalen van de vloeistof in het nauwe gedeelte van den trechter kon worden nagegaan, in welke richting de osmose hoofdzakelijk plaats had: een osmometer dus in zijn eenvoudigsten vorm.

Tot de stoffen, welke, in pyridine opgelost, in dezen osmometer werden onderzocht, behoorden zilvernitraat, lithiumchloride en rietsuiker. Het bleek nu, dat al deze oplossingen in staat waren de pyridine uit het buitenvat door de caoutchouc membraan heen tot zich te trekken, m. a. w. eene osmotische drukking te veroorzaken, terwijl van de opgeloste stoffen zelve slechts sporen naar buiten diffundeerden. Caoutchouc mag dus praktisch als een semipermeabele

wand worden beschouwd voor oplossingen van zilver-nitraat, lithiumchloride of rietsuiker in pyridine.

Om het overzicht der resultaten eenigszins te vergemakkelijken, heb ik gemeend ze in eene tabel te moeten bijeenbrengen.

TABEL 3.

Nummer der proef.	Opgeloste stof.	Concen- tratie.	Tempe- ratuur.	Osmotische drukking.
19	Ag NO ₃ .	0.1 n.	17° C.	28.5 cm.
20	id.	0.05 n.	17°	0.5 cm.
21	id.	n.	— 16°	15.6 cm.
22	id.	n.	20°	14.95 atm.
23	rietsuiker.	0.02 n.	—	22.7 cm.
25	id.	0.0035 n.	22° 5	5 cm.
26	id.	0.125 n.	0°	1.9 cm.
27	id.	0.25 n.	— 16°	17.5 cm.
28	Li Cl.	verzadigd.	---	drukking niet aangegeven.

Behalve bij proef 22 werden de drukkingen gemeten in centimeters van de oplossing zelve en werd de membraan aan weerszijden door lapjes van mousseline gesteund. Bij proef 22 werden, tot meerderen steun, tusschen de membraan en de mousselinelapjes dunne geperforeerde stalen plaatjes aangebracht, terwijl de drukking werd gemeten in een gesloten, met kwik

gevulden manometer, welke zijdelings aan de trechterbuis was aangeblazen. Deze buis werd na het vullen van den toestel aan het bovineinde dichtgesmolten.

Al aanstonds dient hier te worden opgemerkt, dat door het in aanraking brengen van eene oplossing van zilvernitraat met metallisch kwik, zooals dat bij de zooeven genoemde proef het geval was, eene fout werd begaan. Immers in de electromotorische reeks der metalen neemt zilver eene lagere plaats in dan kwik en wordt dus door dit laatste metaal uit zijne oplossingen neergeslagen.

Reeds aan de in bovenstaand tabellarisch overzicht vereenigde *qualitatieve* proeven meent KAHLENBERG *voldoende bewijskracht* te mogen toekennen voor de stelling, dat de gaswetten hier niet gelden! „Though experiments 19 to 22 are only quasi quantitative in character, they are already quite sufficient to show that here the osmotic pressure does not follow the gas laws at all.”

Wij gaan thans over tot het bespreken van het quantitatieve gedeelte van KAHLENBERGS onderzoek. Aan de hand der daarbij verkregen resultaten zal het ons niet moeilijk vallen aan te toonen, hoe zwak de grond is, waarop de op pag. 4 geciteerde conclusie is gevestigd.

De hier gebezigde osmometer (zie fig. 8) week

slechts weinig af van dien, welke bij proef 22 dienst deed; alleen de gesloten manometer was ver-

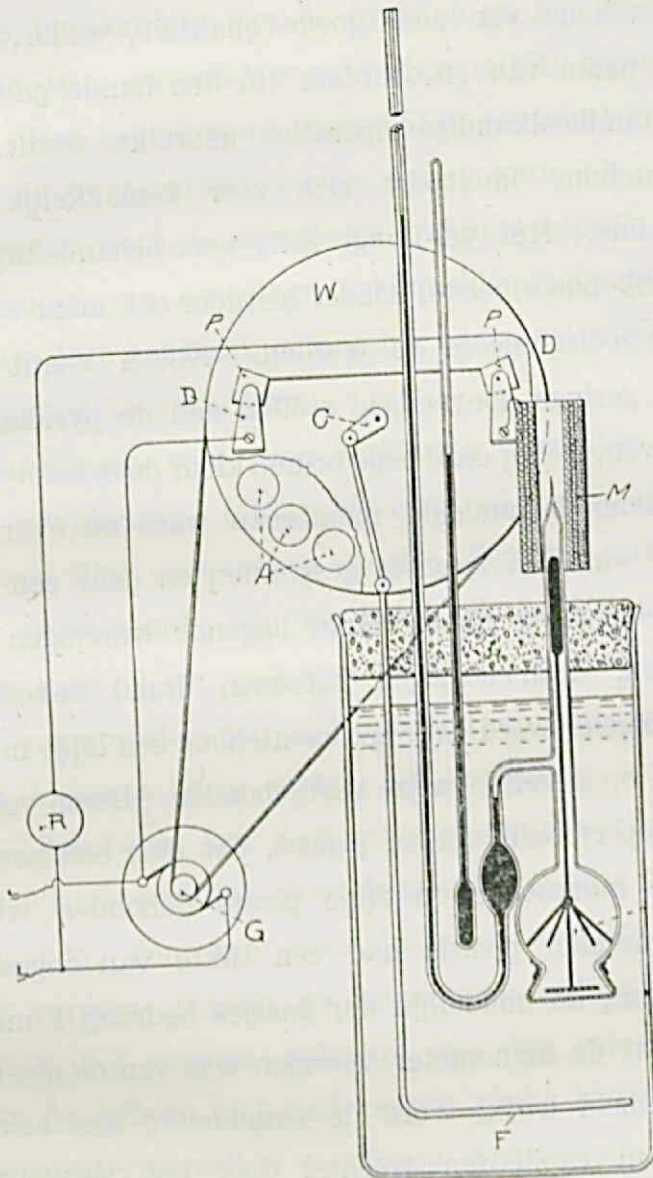


FIG. 8.

vangen door eene open capillaire buis, waarvan de

inwendige diameter ongeveer 0.5 mm. bedroeg.

De membranen bestonden uit dun, ge vulcaniseerd caoutchouc van zeer goede qualiteit, welke, onder den naam van „rubberdam” in den handel gebracht, bij tandheelkundige operaties gebruikt wordt. Dit caoutchouc imbibeert zich zeer gemakkelijk met pyridine. Het verdraagt zelfs eene behandeling met de kokende vloeistof zonder hierdoor ook maar eenigszins gedisgregeerd te worden. Alleen wordt eene zeer geringe hoeveelheid stoffen aan de pyridine afgegeven, welke deze eene bruine kleur doen aannemen. De aldus behandelde membraan werd nu over den mond van den trechter gespannen en door een aantal regelmatig naast elkaar liggende windingen van dunnen, doch stevigen katoenen draad bevestigd. Vervolgens werd over het caoutchouc een lapje mouseline op dezelfde wijze vastgebonden. Hierop volgde een geperforeerd stalen plaatje, dat door een tweede stukje mousseline op zijne plaats gehouden werd. Het metalen plaatje had een dikte van ongeveer 0.5 mm.; de middellijn der gaatjes bedroeg 1 mm.

Nadat de manometer voorzien was van de noodige hoeveelheid kwik, werd de osmometer met behulp van een capillairen trechter door het vernauwde bovengedeelte gevuld met de te onderzoeken oplossing en vervolgens dichtgesmolten. De toestel werd nu

geplaatst in een bekerglas, gevuld met het zuivere oplosmiddel. Dit glas werd door eene kurk afgesloten, om de verdamping van de pyridine en het binnendringen van waterdamp zooveel mogelijk tegen te gaan. Het geheel werd opgesteld in een sousterrain, waar de temperatuur slechts weinig varieerde. Op deze wijze werd de osmotische drukking bepaald van oplossingen van rietsuiker, lithiumchloride en zilvernitraat, doch het bleek onmogelijk overeenstemmende uitkomsten te verkrijgen.

KAHLENBERG wist geen verklaring te vinden voor deze afwijkingen, totdat hij eens bij toeval tegen een van zijne osmometers stootte. Een paar minuten later constateerde hij, dat het kwik in den manometer ruim 2 cm. gestegen was. Hij herhaalde nu deze manipulatie van tijd tot tijd en nam telkens eene kleine stijging waar. De verklaring van dit verschijnsel was aan KAHLENBERG terstond volkomen duidelijk: de pyridine, door de membraan naar binnendringende, zou aan hare binnenoppervlakte eene laag vormen, waarin de concentratie geringer was, dan in het overige gedeelte van den osmometer. Daar de diffusie niet snel genoeg plaats had om dit concentratieverschil te vereffenen, zou de manometer eene te lage drukking hebben aangewezen. Het stooten tegen den toestel zou nu datgene bewerkt

hebben, waartoe de diffusie niet in staat was, nl. eene snellere menging der verschillend geconcentreerde lagen. KAHLENBERG trekt dan ook zonder aarzelen zijne conclusie: „*In all direct measurements of osmotic pressures which have for their aim the determination of the maximum pressure attainable in a given case, it is consequently necessary to stir the interior contents of the osmotic cell continually while the measurement is being made, in order that the concentration of the contents of the cell may remain uniform and a layer of maximum concentration be kept in immediate contact with the inner side of the septum.*”

Doch dit acht hij nog niet voldoende. Ook aan de buitenoppervlakte der membraan zou een dergelijk verschijnsel plaats vinden. Immers, geen enkele membraan is, strikt genomen, volkomen semipermeabel. Steeds wordt een weinig van de opgeloste stof doorgelaten, welke door diffusie alleen niet snel genoeg over de geheele buitenvloeistof verdeeld zou worden. Aan de buitenoppervlakte van de membraan zou zich op die wijze eene geconcentreerde laag vormen, zoodat dus ook in de buitenvloeistof dient te worden geroerd.

Alle vroegere metingen van de osmotische drukking, waarbij op dit alles niet acht is geslagen, worden daarmee van onwaarde verklaard: „*I would like to*

emphasize here once more then that it is very essential to stir the contents of the osmotic cell and also the outer liquid continuously in any attempt to measure directly the maximum osmotic pressure that may be produced in a given case; and that since in all past experiments this has been entirely neglected, the results of such experiments can not be considered as final and conclusive."

KAHLENBERG brengt nu wijziging in zijn toestel. De osmometer (zie fig. 8) wordt van binnen voorzien van een roerder. Deze bestaat uit een geperforeerd, dun ijzeren plaatje, bevestigd aan een ijzerdraad, welks bovineinde een staafje van week ijzer draagt. Om het bovineinde van den osmometer wordt eene solenoïde *M* geplaatst. De elektrische stroom in *M* wordt afwisselend gesloten en verbroken door twee contacten *P D*, bevestigd op eene draaiende ebonieten schijf *W*, waardoor de roerder binnen den osmometer op en neer wordt bewogen. Om te voorkomen, dat de membraan door den roerder zou worden beschadigd, zijn aan de as van den roerder vier uitstaande ijzerdraadjes gesoldeerd, welke hem op eenen kleinen afstand van de membraan houden. Op de as van de ebonieten schijf is tevens een excentriek *G* aangebracht, dat een roerder *F* in het buitenvat op en neer beweegt. Het buitenvat is afgesloten door eene kurk, waarin zich openingen bevinden voor het

boveneinde van den osmometer, een thermometer, den manometer en den roerder *F*.

En thans de resultaten. Ter wille van de overzichtelijkheid hebben wij deze weer, evenals bij het kwalitatieve onderzoek, tabellarisch gerangschikt.

TABEL 4.
Proeven zonder roeren.

Nummer der proef.	Opgeloste stof.	Concen- tratie.	Tempe- ratuur.	Osmotische drukking in cm. kwik.
53a	rietsuiker.	0.25 <i>n</i>	17° 5 0° 16° 4 17° 5	186.2 125 159.5 186.0
53b	id.	id.	17° 5 16° 4 16° 0	155.6 166.4 166.7
53c	id.	id.	17° 5	107.4
54a	id.	0.125 <i>n</i>	17° 5 0° 0° 14° 5 17° 5 18°	62.4 0.2 0.6 (8 uur later) 48.8 62.0 43.6
54b	id.	id.	17° 5 14° 5 18° 0	52.8 42.5 46.3
55	id.	$\frac{0.25 \text{ } n^1)}{0.125 \text{ } n}$	16° 8	137.5
56a ²⁾	id.	0.25 <i>n</i>	22° 0	43.0
56b ²⁾	id.	id.	22° 0	39.5

¹⁾ In den osmometer bevond zich eene 0.25 normale, in het buitenvat eene 0.125 normale oplossing.

²⁾ Voor deze proeven werden membranen van dik caoutchouc gebruikt.

TABEL 5.

Proeven met roeren.

Nummer der proef	Opgeloste stof.	Concen- tratie.	Tempe- ratuur.	Osmotische drukking in cm. kwik.
57	Li Cl	0.125 <i>n</i>	19° 0	51.2
58	id.	id.	21° 96	54.9
			2° 0	9.0
			21° 4	56.1
			1° 6	2.9
			20° 5	53.0
			36° 0	101.0
			58° 7	128.3
59	rietsuiker.	0.125 <i>n</i>	25° 5	51.9
			20°	98.3
60	id.	id.	22° 15	95.5
			2° 0	± 0
			46°	114.2

Wij willen thans nagaan, in hoeverre de op pp. 4, 50 en 51 geciteerde conclusies, door KAHLENBERG uit deze waarnemingen getrokken, gerechtvaardigd zijn en zullen daartoe eerst de volgende vraag trachten te beantwoorden: Blijkt uit bovenstaande cijfers de noodzakelijkheid van het roeren binnen den osmometer?

Berekenen we tot dit doel de afwijkingen van het gemiddelde bij parallelproeven.

TABEL 6.

Nummer der proef.	Wijze van uitvoering.	Maximale drukking.	Gemiddelde drukking.	Afwijking van het gemiddelde.
I	53a zonderroeren	186.0	153.4	21 %
	53b " "	166.7		9 %
	53c " "	107.4		— 30 %
II	54a zonderroeren	62.4	57.6	8 %
	54b " "	52.8		
III	56a zonderroeren	43.0	41.2	4 %
	56b " "	39.5		
IV	57 met roeren	51.2	53.0	3.5 %
	58 " "	54.9		
V	59 met roeren	98.3	96.9	1.5 %
	60 " "	95.5		
VI	54a zonderroeren	62.4	77.2	— 19 %
	54b " "	52.8		— 32 %
	59 met roeren	98.3		27 %
	60 " "	95.5		24 %

Uit het bovenstaande schema blijkt: 1^o. dat deze afwijkingen, bij parallelproeven ¹⁾ uitgevoerd zonder roeren (III) niet grooter behoeven te zijn, dan bij

¹⁾ Hoewel de temperatuur bij de proeven, waarvan de uitkomsten hier vergeleken worden, in sommige gevallen niet volkomen dezelfde was, was het verschil gering genoeg om bij bovenstaande beschouwingen buiten rekening te mogen worden gelaten.

parallelproeven met roeren (IV), zoodat de invloed van het roeren hier in het geheel niet bewezen is; 2°. dat de afwijkingen, tusschen vergelijkbare proeven uitgevoerd met roeren eenerzijds en zonder roeren anderzijds (VI), niet grooter zijn, dan die, welke kunnen voorkomen bij proeven, welke alle uitgevoerd zijn zonder roeren (I), zoodat het van weinig consequentie getuigt, deze afwijkingen, gelijk KAHLENBERG doet, in de twee gevallen aan tegenovergestelde oorzaken toe te schrijven, nl. in I aan eene onvoldoende menging der verschillende vloeistoffen in den osmometer, in VI aan eene door het roeren verbeterde menging.

Eigenlijk is hiermede tevens reeds voldoende aangetoond, hoe weinig recht KAHLENBERG had, de uitkomsten van de vier proeven 57—60 (want deze alleen mogen volgens zijne eigen aangehaalde woorden als beslissend worden beschouwd) een voldoende argument te achten voor de bewering, dat de gaswetten niet zouden gelden voor verdunde oplossingen. Hij schijnt, zij het dan ook onbewust, de zwakheid zijner argumentatie zelf gevoeld te hebben. Immers, ondanks zijne categorische verklaring omtrent de waarde van alle vroegere, zonder roeren uitgevoerde metingen, aarzelt hij niet herhaaldelijk ¹⁾ zelfs kwalitatieve

¹⁾ Loc. cit. pp. 255 en 266 resp. 190 en 202.

proeven als nos. 20 en 25 (zie tabel 3) ter versterking van zijn betoog aan te voeren

Er is echter nog een verschijnsel, dat er op wijst, dat we in de drukkingen, door KAHLENBERG gemeten, geene evenwichtsdrukkingen mogen zien, en waarop deze o.i. te weinig de aandacht heeft gevestigd, nl. het afnemen van de drukking, nadat deze haar maximum heeft bereikt. Zoo daalt bijv. in proef 54a (zie tabel 4) de drukking in vijf dagen van 62.0 cm. tot 43.6 cm., d.i. 18.4 cm. Dat deze daling niet het gevolg is van concentratie-vermindering tengevolge van exosmose, volgt uit het feit, dat slechts sporen suiker in de buitenvloeistof werden aangetroffen.

Den invloed van de temperatuur op de osmotische drukking trachtte KAHLENBERG na te gaan, door het buitenvat in smeltend ijs te plaatsen, nadat de osmotische drukking bij kamertemperatuur een maximum had bereikt. In drie van de vier gevallen daalt de kwik in den manometer nagenoeg tot nul. KAHLENBERG, aannemende, dat in die gevallen de oplossing bij 0° werkelijk geene osmotische drukking geeft, concludeert tot het niet geldig zijn van de wet van GAY-LUSSAC voor verdunde oplossingen. Wanneer we echter letten op den duur van deze afkoelingsproeven, dan zijn we wel genoodzaakt aan de juistheid dier conclusie te twijfelen. Nemen wij

weer als voorbeeld proef 54a (zie tabel 4). Het maximum, 62.4 cm. bij $17^{\circ}.5$ C., werd bereikt in 6 dagen. Daarna begon het afkoelingsproces. Na 2 uur had de kwikkolom eene hoogte van 3 mm. bereikt. Met KAHLBERG veronderstellende, dat dit ten naastenbij de osmotische drukking der gegeven oplossing bij 0° is, zouden we genoodzaakt zijn aan te nemen, dat, waar bij kamertemperatuur 6 dagen noodig waren om door osmose tot den evenwichtsstand te komen, hiervoor in omgekeerden zin en bij eene 20° lagere temperatuur slechts 2 uren noodig zouden zijn. Het is duidelijk, dat de osmometer hier in hoofdzaak als thermometer heeft gewerkt, en wel in nog veel sterker mate, dan door het kwik in den manometer werd aangegeven. Immers, het volume van den capillairén manometer bedroeg ongeveer 0.2 cc. per M. buislengte, de inhoud van den eigenlijken osmometer 46 cc. De uitzettingscoëfficiënt van pyridine in aanmerking genomen, zal de inkrimping zich niet beperkt hebben tot het volume van bovenvermelde kwikkolom van 62.4 cm. hoogte. Doch eene daling van het kwik onder nul zal hierbij niet worden waargenomen. De dunne caoutchoucmembraan toch werd slechts gesteund tegen eene drukking van binnen naar buiten. Bij de geringste overdrukking in omgekeerden zin pilde

zij naar binnen uit en deed zodoende de inhouds-vermindering van den osmometer gelijken tred houden met de inkrumping van de oplossing. Hadde dus KAHLENBERG op dat oogenblik *in* zijnen osmometer gezien, dan zou hij hebben waargenomen, dat de caoutchouc naar binnen bol stond. Het is nu tevens begrijpelijk, waarom de kwik in den manometer bij nagenoeg *alle* afkoelingsproeven *juist* tot nul daalde. Het verdere verloop van proef 54a maakt deze verklaring nog meer aannemelijk. Na 8 uren was de kwik in den manometer reeds tot 6 mm. gestegen; de endosmose begon dus de overhand te verkrijgen op de thermometrische inkrumping. Hadde KAHLENBERG de lage temperatuur nog eenige dagen gehandhaafd, dan zou hij waargenomen hebben, dat de bolle membraan weer vlak was geworden en er eene positieve drukking was ontstaan.

Tot zoover KAHLENBERGS experimenteel onderzoek. Wat zijn standpunt tegenover VAN 'T HOFFS theorie der verdunde oplossingen betreft, kan niet worden, ontkend, dat hij, als tegenstander van die theorie, althans voor zoover de osmotische drukking daarin eene rol speelt, den eenigen juisten weg inslaat om deze theorie te bestrijden, nl. het meten van die drukking. Hij wenscht zich dus blijkbaar niet aan te sluiten bij hen, van wie hij in zijne inleiding het

volgende zegt, als hij de verschillende richtingen kenschetst, waarin het werk van voor- en tegenstanders zich beweegt: „Quite a different direction in the investigation of osmotic phenomena has been taken by those, who have held VAN 'T HOFFS conception of the nature of osmotic pressure to be untenable. These men have continually brought forward experiments, of a qualitative nature to be sure, showing that the hypothesis of VAN 'T HOFF can not be held and that no special stress is to be laid upon direct measurements of osmotic pressure, which they have consequently not attempted to make.”

En het is o.i. zeer terecht, dat KAHLENBERG zich niet met deze tegenstanders vereenzelvigd. Zij toch, die zich tot taak stellen VAN 'T HOFFS opvatting over de *natuur* der osmotische drukking aan te vallen, vechten tegen windmolens. VAN 'T HOFF heeft nooit eene bepaalde opvatting daaromtrent op den voorgrond geplaatst. In tegendeel wordt hij nooit moede er op te wijzen, dat zijne theorie geheel onafhankelijk is van de wijze, waarop de osmotische drukking tot stand komt en uitsluitend de *grootte* dier drukking voor hare ontwikkeling van belang is. Zoo bijv. in zijn antwoord aan LOTHAR MEYER ¹⁾: „Wiederum

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 9,485 (1892).

haben wir die im Grund zwecklose Frage: Was übt den osmotischen Druck aus? Wirklich, wie schon betont, ich kümmerge mich schliesslich nur um dessen Grösse; da er sich dem Gasdruck gleich gezeigt hat, ist man geneigt an einen ähnlichen Mechanismus, wie bei Gasen, beim Zustandekommen zu denken. Wen dies aber auf falsche Wege führt, der lasse den Gedanken an Mechanismus einfach fort."

Of ook in zijne „Vorlesungen ²⁾":

„Es sei betont, dass jede Vorstellung, die man sich über den Mechanismus des Entstehens vom osmotischen Drucke oder der Wirkung der semipermeablen Membran macht, ohne Einfluss auf die weitere Entwicklung ist. Die Frage also, ob der Druck vom gelösten Körper herrührt, kann ganz ausser Spiel bleiben; ebenso diejenige, ob derselbe auf Stoss oder Anziehung begründet ist. Auch die Wirkung der Membran, sei es als Sieb, sei es durch vorübergehende Absorption, ist einerlei."

Op het *meten der drukking* moet dus het pogen zoowel van voor- als tegenstanders dier theorie gericht zijn. Het lijkt ons daarom eene groote verdienste van KAHLENBERGS onderzoek, dat hij door het ontdekken der waarde van caoutchouc als

²⁾ J. H. VAN 'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1899. II Heft, p. 24.

semipermeabele membraan eene nieuwe mogelijkheid heeft geopend om daartoe te geraken. Wel is waar, is caoutchouc voor de onderzochte stoffen rietsuiker, lithiumchloride en zilvernitraat niet volkomen ondoorlatend, doch de hoeveelheden, welke doorgelaten worden (zij bedroegen in de proeven 57—60 resp. 0.0130 en 0.0267 gr. LiCl en 0,1149 en 0.2205 gr. rietsuiker) zijn niet van dien aard, dat zij het verkrijgen van belangrijke gegevens in den weg zouden staan. Bovendien, waar de ontdekking eener ideale semipermeabele membraan wellicht nog zeer lang eene utopie zal blijven, bestaat er alle reden, de membranen, welke dat ideaal min of meer nabij komen, dankbaar te aanvaarden. En dat des te eerder, waar metingen, met dergelijke membranen uitgevoerd, als toets voor de theorie der osmotische drukking volkomen bruikbaar zijn, mits men de concentratie aan weerszijden der membraan kent op het oogenblik, waarop de maximale drukking wordt afgelezen.

Hiermede wordt tevens alle grond ontnomen aan de bewering van QUINCKE ¹⁾, dat de onbestaanbaarheid

¹⁾ G. QUINCKE, Ueber unsichtbare Flüssigkeitsschichten und die Oberflächenspannung flüssiger Niederschläge bei Niederschlagsmembranen, Zellen, Colloiden und Gallerten. — Drudes Ann. 7,631 (1902).

van eene semipermeabele membraan de osmotische drukking doet vallen. Hij zegt letterlijk: „Ich bestreite, dass eine halbdurchlässige Membran existirt. Damit fällt aber auch der osmotische Druck, dessen Theorie die Existenz einer halbdurchlässigen Membran voraussetzt“. Alsof ooit eenige theorie ter wereld in staat zou zijn een waargenomen verschijnsel, en dit is toch ongetwijfeld de osmotische drukking, te doen vallen! En zelfs doet het feit, dat eene volkomen semipermeabele membraan nog niet tot de werkelijkheid behoort, niets af tot de waarde van de *theorie* der osmotische drukking. Men zou met hetzelfde recht het kringproces van CARNOT en in het algemeen de geheele thermodynamica, voor zoover deze van adiabatische processen gebruik maakt, van onwaarde kunnen verklaren, omdat een voor warmte volkomen ondoordringbare wand niet te verwezenlijken is. Zoo-doende zoude men er toe komen het bestaan van de stoommachine te ontkennen.

DERDE HOOFDSTUK.

PREPARATEN, TOESTELLEN EN METHODEN.

Het lag voor de hand bij het begin van ons onderzoek eene keuze te doen tusschen de drie stoffen, welke KAHLENBERG voor zijne quantitatieve bepalingen had gebezigd, nl. rietsuiker, lithiumchloride en zilvernitraat. Van deze drie stoffen meenden wij zilvernitraat reeds terstond te moeten uitsluiten en wel uit hoofde van hetgeen op pag. 46 is gezegd over het electromotorisch gedrag van kwik tegenover zilverzouten in oplossing. Van de beide overblijvende stoffen gaven wij ten slotte de voorkeur aan rietsuiker, en wel op grond van de volgende overwegingen.

Vooreerst is bij eene stof als lithiumchloride in opgelosten toestand de mogelijkheid van eene electrolytische splitsing der moleculen niet buitengesloten en had dus aan het meten der osmotische drukking een onderzoek over het geleidingsvermogen van oplossingen van dat zout in pyridine moeten vooraf-

gaan, aangezien de literatuur ons hieromtrent geene voldoende gegevens verstrekt.¹⁾

Verder was het noodig, bij de te kiezen stof over eene goede methode te beschikken ter bepaling van hare concentratie in oplossingen, waarbij pyridine als oplosmiddel fungeert.

KAHLENBERG verdampte de pyridine na afloop der proef, nam het residu in water op en bepaalde daarin resp. lithiumchloride door het chloor neer te slaan in den vorm van chloorzilver, suiker, na inversie met zoutzuur, door reductie van FEHLINGS proefvocht. Deze methoden van analyse kunnen echter alleen toegepast worden aan het einde van een experiment, terwijl het toch wenschelijk was, zooals later zal blijken, de concentratie van de opgeloste stof, althans in de *buitenvloeistof*, ook tijdens de proef te kunnen vaststellen. Hiertoe nu leent rietsuiker zich bijzonder goed door het rotatievermogen van hare oplossingen (zie pag. 71). Met behulp van den polarimeter kan het gehalte aan rietsuiker van de vloeistof binnen en buiten den osmometer zonder eenige voorbereiding onmiddellijk worden vastgesteld.

¹⁾ ST. V. LASZCZYNSKI en ST. V. GORSKI, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 290 (1897—1898); A. T. LINCOLN, Journ. of phys. Chem. **3**, 457 (1899).

1. *De gebruikte preparaten.*

De rietsuiker, welke wij voor onze proeven gebruikten, werd op de volgende wijze gezuiverd. 1 KG. kandijsuiker uit den handel werd bij kookhitte in 500 gram gedestilleerd water opgelost. De gefiltreerde, warme oplossing werd in eene porceleinen schaal met 2 KG. absoluten alcohol vermengd; bij afkoeling, onder voortdurend roeren, scheidt de suiker zich als een kristalmeel af. Deze massa werd nu op een zuigfilter scherp afgezogen, ter verwijdering van invertsuiker eerst met alcohol van 70 %, vervolgens met absoluten alcohol uitgewasschen en, na door verwarming tot ongeveer 60° gedroogd te zijn, in een vacuumexsiccator boven zwavelzuur bewaard. Het aldus verkregen preparaat vertoonde met versch FEHLINGS-proefvocht niet het geringste spoor van reductie. Eene oplossing van 10 gram van deze suiker in 100 gram water gaf voor het soortelijk draaiingsvermogen bij 16° C., gemeten met een polarimeter van LAURENT (buislengte 5 dm.)

$$\left[\alpha \right]_D^{16^\circ} = 66^\circ.53.$$

Vergelijken we deze waarde met die, welke volgt uit de door LANDOLT ¹⁾ gegeven formule

¹⁾ H. LANDOLT, Ueber polaristrobometrisch-chemische Analyse. — Berl. Ber. **21**, 191 (1888).

$$\left[\alpha \right]_D^{20^\circ} = 66^\circ.67 - 0.0095 c$$

waarin c het aantal grammen rietsuiker in 100 cc. oplossing voorstelt:

$$\left[\alpha \right]_D^{20^\circ} = 66^\circ.67 - 0^\circ.095 = 66^\circ.57$$

dan blijkt, dat we de door ons gebruikte rietsuiker als zeer zuiver mogen beschouwen.

De zuivere pyridine uit den handel werd eenige dagen boven kaliumhydroxyde in staafvorm gedroogd en daarna afgedestilleerd door een fractioneeropzet, gevuld met glaskralen. De destillatiekolf was geplaatst op een zandbad. De fractie, welke tusschen 115° en 117° overging, werd opnieuw gedroogd, nu boven kaliumhydroxyde, dat door verhitting in een ijzeren kroes van alle water beroofd was. Daarna werd de pyridine op een waterbad direct van het droogmiddel bij verminderde drukking afgedestilleerd; om het stooten van de vloeistof bij het destilleeren onder verminderde drukking te voorkomen, werd een over zwavelzuur gedroogde luchtstroom door eene capillair uitgetrokken glazen buis in uiterst kleine belletjes door de vloeistof gezogen en werden bovendien eenige porceleinen kogeltjes in de destilleerkolf gebracht. Ten slotte werd de aldus gezuiverde pyridine, onder zorgvuldige uitsluiting van de vochtigheid der lucht, uit den ontvanger in eene bewaarflesch overgeheveld.

2. *De membranen.*

Geleid door den wensch om membranen van zeer zuiver caoutchouc te bezigen, werd getracht deze membranen zelf te vervaardigen. Hiertoe werd van een stuk caoutchouc, dat zich bevond in de verzameling van het Botanisch Instituut te Brussel en waarvan met zekerheid bekend was, dat het bestond uit het zuivere ingedikte melksap, een gedeelte fijn-gesneden en in zoo weinig mogelijk benzol opgelost. De siroopdikke oplossing werd op eene glasplaat uitgegoten en het oplosmiddel eerst bij kamertemperatuur, daarna bij verwarming tot ongeveer 35° verdampt. De aldus verkregen membranen bleken zeer onregelmatig van dikte te zijn; bovendien waren ze zeer slecht bestand tegen de inwerking van pyridine. We zagen dus van verdere pogingen in die richting af en gebruikten voor al onze proeven gevulcaniseerd caoutchouc in bladvorm, zooals dit in den handel verkrijgbaar is.

Wij experimenteerden achtereenvolgens met zg. „feuille anglaise”, ter dikte van ongeveer 0.5 mm., afkomstig uit verschillende magazijnen van caoutchouc-artikelen te Brussel, met een soortgelijk caoutchouc, dat ons geleverd werd door de firma PARQUI, HAGEN en Co. te Rotterdam en met zg.

„cofferdam”, eene caoutchoucsoort van zeer goede qualiteit, die in rollen van ongeveer 15 cm. breedte voor tandheelkundig gebruik in den handel voorkomt. (De onze was afkomstig van de firma Poulson te Hamburg).

Van deze caoutchoucsoorten beantwoordde de laatstgenoemde het best aan ons doel. Ze was dunner dan de andere (de dikte bedroeg ongeveer 0.3 mm.) en lichter van kleur. Ook in het gedrag tegenover pyridine bestond een aanmerkelijk verschil. Terwijl het caoutchouc, dat wij ons te Brussel verschaften en dat afkomstig van de Rotterdamsche firma, in pyridine gebracht, eene vrij aanzienlijke hoeveelheid bruin gekleurde stoffen aan deze vloeistof afgaven en het noodig was het uittrekken meerdere malen te herhalen, alvorens de vloeistof ongekleurd bleef, was het voldoende de „cofferdam” gedurende 24 uren met eene ruime hoeveelheid pyridine te behandelen, om alle in deze vloeistof oplosbare stoffen te verwijderen. Bovendien verdroeg alleen dit fabrikaat de inwerking van pyridine bij kookhitte; alle andere soorten werden door de kokende vloeistof min of meer gedisgregeerd. Alle beslissende proeven werden dan ook uitgevoerd met membranen van „cofferdam” en, voor zoover geen nadere aanwijzing gegeven is, zijn alle hierna te vermelden uitkomsten met dergelijke membranen verkregen.

Ten slotte zond prof. KAHLENBERG ons op ons verzoek een stuk caoutchouc, afkomstig van dezelfde fabriek, die hem ook het materiaal voor zijne onderzoekingen had geleverd; het kwam, niet alleen wat dikte en uiterlijk aanzien, maar ook wat zijn gedrag tegenover pyridine betreft, volkomen met de door ons gebezigde „cofferdam” overeen. Het is ons aangenaam prof. KAHLENBERG hier onzen vriendelijken dank te betuigen voor de welwillende wijze, waarop hij ons in staat stelde onze waarnemingen direct met de zijne te vergelijken.

3. *Bereiding der oplossingen.*

Rietsuiker lost bij gewone temperatuur zeer moeilijk in pyridine op. Veel sneller heeft het oplossen plaats bij hogere temperatuur. Zoo geeft WILCOX ¹⁾ aan, dat, om 8 gram suiker op te lossen in 120 gram pyridine, het noodig was de pyridine tot het kookpunt te verwarmen. KAHLENBERG geeft niet aan, op welke wijze hij zijne oplossingen heeft bereid, doch, daar WILCOX zijn onderzoek onder KAHLENBERGS auspiciën heeft uitgevoerd, veronderstellen wij, dat ook deze laatste door verwarming de suiker tot oplossing heeft gebracht.

¹⁾ G. M. WILCOX, The optical rotatory power of cane sugar when dissolved in pyridine. — Journ. of phys. Chemistry **5**, 387 (1901).

Nu is echter bij het verhitten van suiker met eene vloeistof, welke, zooals pyridine, een basisch karakter draagt, de kans op ontleding, al is deze ook nog zoo gering, nooit geheel buitengesloten. Ook kunnen sporen water, welke ondanks het zorgvuldig drogen van de pyridine boven gesmolten kaliumhydroxyde zoo goed als zeker nog aanwezig zijn, bij verhoogde temperatuur allicht eenige inversie veroorzaken. Wij gaven er daarom de voorkeur aan, het oplossen bij kamertemperatuur te doen plaats hebben. Hiertoe behoeften wij slechts de suiker in den uiterst fijn verdeelden toestand, waarin ze door precipitatie met alcohol was gebracht, gedurende 12 tot 24 uren met pyridine te schudden. Op deze wijze konden oplosingen worden verkregen, welke ruim 7.5 % suiker bevatten.

Om eene oplossing van bepaalde concentratie te bereiden, werd eene afgewogen hoeveelheid suiker in eene maatkolf gebracht, welke daarna voor ongeveer drie vierden met het oplosmiddel werd gevuld. De kolf, gesloten door eene zorgvuldig ingeslepen glazen stop, werd nu op een door een heetelucht-motor gedreven schudtoestel bevestigd. Nadat de suiker volkomen was opgelost, werd de maatkolf bij de daarop aangegeven temperatuur (15 ° C.) met het oplosmiddel bijgevuld.

4. Bepaling van de concentratie van rietsuiker in pyridine.

Zooals gezegd, werd voor het onderzoek van de pyridine op haar gehalte aan rietsuiker gebruik gemaakt van den polarimeter. Het draaiingsvermogen van oplossingen van saccharose in pyridine is onderzocht geworden door WILCOX ¹⁾. Hij ging uit van eene oplossing, welke 6.25 procent suiker bevatte en bereidde hieruit door verdunning oplossingen van resp. 4, 2 en 1 procent. Het bleek hem, dat het soortelijk draaiingsvermogen van rietsuiker, opgelost in pyridine, afnam bij toenemende concentratie van de oplossing.

TABEL. 7.

Gr. suiker in 100 gr. oplossing.	Dichtheid van de oplossing.	$[\alpha]_D^{25^\circ}$
1	0.9805	86°.7
2	0.9829	85°.9
4	0.9912	84°.7
6.25 ²⁾	1.0010	83°.6

¹⁾ G. M. Wilcox, loc.-cit.

²⁾ De schrijver zegt van de laatste oplossing (6.25 %), dat ze, hoewel ten naastebij verzadigd, tot beneden 0° kan worden afgekoeld, zonder dat er suiker uitkristalliseert. Ofschoon deze opgave, wat de oplosbaarheid van suiker in pyridine betreft, niet geheel juist is — wij verkregen door

Verder onderzocht hij den invloed van de temperatuur op het draaiingsvermogen en vond, dat dit met het stijgen van de temperatuur afnam. Zoo was bijv. van eene 6.25 procents oplossing

$$\left[\alpha \right]_D^{10^\circ} = 85^\circ.6,$$

$$\left[\alpha \right]_D^{25^\circ} = 83^\circ.8.$$

Om de juistheid van WILCOX' gegevens te beoordeelen, bepaalden wij het soortelijk draaiingsvermogen van rietsuiker, opgelost in pyridine, met behulp van oplossingen, welke resp. 5, 2.5, 1.25 en 0.625 gram opgeloste stof op 100 cc. oplossing bevatten. De oplossing van 5 % werd volgens de op pag. 70 aangegeven methode door schudden bereid en daaruit werden door verdunning, telkens met een gelijk volume van het oplosmiddel, de oplossingen van lagere concentratie verkregen. Zoodoende werd het bepalen van het soortelijk gewicht der oplossingen

krachtig schudden bij gewone temperatuur oplossingen, welke ruim 7.5 % suiker bevatten — mogen we er toch wel uit opmaken, dat hier zeer gemakkelijk oververzadigde oplossingen worden gevormd. Dit wordt bevestigd door proef 27 van KAHLENBERG (zie tabel 3), waarbij eene 0.25 *n* oplossing, d. i. dus eene oplossing, welke 8.55 % suiker bevatte, tot — 16° C. wordt afgekoeld, terwijl van een uitkristalliseeren van de opgeloste stof niets wordt vermeld.

overbodig gemaakt. De resultaten van deze waarnemingen, welke bij 14° C. werden uitgevoerd, zijn neergelegd in de volgende tabel.

TABEL 8.

Gr. suiker in 100 cc. opl.	$[\alpha]_D^{14}$
0.625	90°.4
1.250	89°.0
2.50	87°.6
5.0	96°.3

Nemen we in aanmerking, dat de cijfers van deze tabel gevonden werden bij eene 11° lagere temperatuur dan die van tabel 7, dan blijkt er eene goede overeenkomst te bestaan met de waarnemingen van WILCOX.

Om nu de concentratie van eene oplossing van suiker in pyridine te bepalen, was het slechts noodig het draaiingsvermogen vast te stellen van oplossingen van verschillende concentratie. Door interpolatie kon dan de concentratie van de te onderzoeken oplossing met voldoende nauwkeurigheid worden gevonden. Wij gingen hiertoe uit van eene 0.1*n* oplossing, welke dus 3.422 gram suiker in 100 cc. oplossing bevat. Door verdunning met telkens een gelijk volume oplosmiddel werden hieruit oplossingen

van lagere concentratie verkregen. Voor eene buislengte van 5 dm. werd gevonden bij 15° C.

TABEL 9.

Concentratie.	$\alpha_D^{15^\circ}$	$[\alpha_D]^{15^\circ}$
$n : 10$	14°.89	87°.1
$n : 20$	7°.57	88°.6
$n : 40$	3°.81	89°.9
$n : 80$	1°.96	91°.2
$n : 160$	1°.02	92°.8
$n : 320$	0°.52	94°.5
$n : 640$	0°.26	96°.1
$n : 1280$	0°.15	98°.0

5. De gebruikte toestellen.

Al onze proeven werden bij 25° C. uitgevoerd. De osmometers werden daartoe geplaatst in thermostaten, gevuld met water, die door toluol-gasregulatoren volgens OSTWALD op constante temperatuur werden gehouden. Het roeren geschiedde door middel van een heeteluchtmotor. De temperatuurschommelingen bedroegen in geen enkel geval meer dan 0°.01 C. Bij de bespreking van de verschillende experimenten zullen, zoo noodig, nog meerdere bijzonderheden worden medegedeeld over de voorzorgen welke

genomen werden, om eene constante temperatuur in alle deelen van den toestel te waarborgen.

De osmometers, welke wij voor onze eerste proeven gebruikten, waren geconstrueerd naar het voorbeeld van dien van KAHLENBERG (zie fig. 8, p. 47). Zij bestonden, evenals deze, geheel uit glas. In verschillende opzichten echter weken zij niet onbelangrijk van KAHLENBERGS osmometer af. Vooreerst was aan den trechter in plaats van de bolvorm eene meer cilindrische gedaante gegeven. Hierdoor werd het volume van den osmometer, dat bij KAHLENBERG 46 cc. bedroeg, op ongeveer 100 cc. gebracht, hetgeen, met het oog op de verdunning der oplossing in den osmometer door het binnendringende oplosmiddel, een wezenlijk voordeel was.

De caoutchoucmembraan werd eerst gedurende 24 uren met eene ruime hoeveelheid pyridine uitgetrokken, waarna deze werd ververscht. In de nieuwe vloeistof bleef de membraan nog ongeveer een uur, waarna ze, geheel doortrokken van pyridine ¹⁾, over

¹⁾ Het is volstrekt noodig, dat de membraan op het oogenblik, waarop zij op den osmometer gebonden wordt, volkomen met pyridine geïmbibeerd zij. Door de imbibitie toch wordt het oppervlak van de membraan meer dan twee maal zoo groot. Wordt zij dus in drogen toestand bevestigd, dan vormen zich gedurende de proef een aantal plooiën, welke vaak tot beschadiging aanleiding geven.

de trechteropening werd gelegd. Het vastbinden geschiedde door een groot aantal windingen van dun touw, welke eene breedte van ongeveer 1 cm. achter den omgelegden rand van den trechter besloegen. Vervolgens werd op de membraan een geperforeerd ijzeren plaatje gelegd tusschen twee lapjes van dun linnen, welke op dezelfde wijze, als de membraan zelve met dun touw werden vastgebonden. Verder was in den opstijgenden tak van den manometer, een weinig lager dan de verwijding in den afdalenden tak, eene driewegkraan aangebracht met eene ongeveer 10 cm. lange zijbuis, welke zoo dicht mogelijk bij de kraan verticaal naar boven was omgebogen. De kraan werd met behulp van dun koperdraad vastgebonden, zoodat een uitglijden onder de grootst voorkomende kwikdrukking onmogelijk was, terwijl zij in hare draaiende beweging volkomen werd vrijgelaten. Door deze wijziging werd het ledigen en weer vullen van den osmometer, en dus het uitvoeren van eene reeks proeven met eene zelfde membraan, zeer vereenvoudigd.

Het vullen geschiedde op de volgende wijze: De suikeroplossing werd gebracht in een waschfleschje, dat door een stukje caoutchoucslang met de zijbuis van de driewegkraan was verbonden. Nadat door deze kraan de communicatie van den opstijgenden

manometertak met het overige deel van den toestel was opgeheven, werd door middel van een kleinen handblaasbalg de vloeistof in de trechterbuis geperst en deze gevuld tot aan de plaats, waar zij met den manometer verbonden is. Vervolgens werd het waschfleschje verwijderd en, eveneens door de zijbuis, kwik ingeschonken, totdat de boring van de kraan blijvend gevuld was. Daarna werd, door de kraan 90° te draaien, de communicatie met de opstijgende manometerbuis weer hersteld en nog zooveel kwik bijgeschonken, als noodig was, om het niveau hiervan in het midden van de verwijding te brengen. In de manometerbuis stond het kwik dan boven de kraan. De suikeroplossing, welke zich eerst in de verwijding bevond, was intusschen door het kwik gedeeltelijk verdrongen en vulde het bovenste gedeelte van de trechterbuis geheel op. Door nu de driewegkraan 180° te draaien, werd de zijbuis van den manometer geïsoleerd.

De gevulde osmometer werd vervolgens geplaatst in een glazen cylinder, welke 1 liter pyridine bevatte en van te voren in de thermostaat op 25° C. was gebracht. De vloeistof welke door de uitzetting ten gevolge van deze temperatuurverhooging uit de capillaire punt van de trechterbuis stroomde, werd in hydrophile watten opgezogen, om te voor-

komen, dat de pyridine in het buitenvat met suiker verontreinigd werd. Ten slotte werd de capillaire punt met een spits gasvlammetje dichtgesmolten.

De glazen cylinder, waarin zich de zuivere pyridine bevond, werd afgesloten door eene glasplaat ¹⁾, welke op den rand van den cylinder passend was geslepen. In deze glasplaat waren drie gaten geboord, resp. voor het boven einde van den osmometer, voor de manometerbuis en voor een glazen roerder volgens WITT, welke de buitenvloeistof in beweging hield. De plaat was over twee gaten in twee ongelijke helften gesneden, om het opleggen te vergemakkelijken.

Het roeren binnen den osmometer geschiedde op de wijze, door KAHLENBERG aangegeven, met behulp van eene solenoïde, welke bij afwisselend sluiten en verbreken van den electrischen stroom een weekijzeren staafje, verbonden met een geperforeerd ijzeren plaatje, op en neer bewoog. De inwendige diameter van de manometerbuis bedroeg ongeveer 0.5 mm.; de capillaire neerdrukking was bij alle gebruikte buizen ongeveer 15 mm.

De osmotische drukking werd gevonden door het verschil in hoogte van de kwikspiegels in beide

¹⁾ Kurk is hier te vermijden, daar dit materiaal door pyridinedamp sterk wordt aangetast en tot eene harde massa verschrompelt.

manometertakken 1°. te vermeerderen met de capillaire neerdrukking, 2°. te verminderen met de drukking van de pyridine in het buitenvat, gerekend van het kwikniveau in den wijden manometertak tot aan den vloeistofspiegel.

Met dezen toestel werden nu een groot aantal proeven uitgevoerd met oplossingen van rietsuiker in pyridine, waarvan de concentratie resp. $0.1n$, $0.05n$ en $0.025n$ bedroeg. Hierbij werden steeds twee volkomen identieke proeven tegelijk ingezet. Het bleek echter te eenenmale onmogelijk tot overeenstemmende resultaten te komen.

Zonder met zekerheid eene oorzaak daarvoor te kunnen aanwijzen, viel het niet te ontkennen, dat aan den toestel, zooals die in het voorgaande is beschreven, verschillende gebreken waren verbonden. Zoo verloor de membraan onder het opbinden steeds een gedeelte van de pyridine, waarmede ze was doortrokken. Deze verdamping was, al naar den tijd, welken het opbinden duurde, en de temperatuur van de omgeving nu eens meer, dan weer minder sterk. Daardoor bevond zich dus de membraan bij verschillende proeven in een verschillenden toestand van spanning. Verder gaf, vooral bij aanzienlijke drukkingen, het weefsel, waardoor het geperforeerde plaatje en dus ook de membraan werden vastgehouden, steeds min of meer

mede. Hiervan waren kleine volumeveranderingen van den osmometer het gevolg, die bij verschillende proeven natuurlijk niet altijd gelijk waren.

Ook was de temperatuur niet in alle deelen van den toestel dezelfde. Een gedeelte toch stak boven het water van de thermostaat uit en was dus blootgesteld aan de temperatuursveranderingen van de omgeving. Deze onregelmatigheid in de temperatuur werd nog versterkt door de intermitterende warmteontwikkeling in de solenoïde. Verder werden de gaten in de glasplaat, die den cylinder afsloot, door de buizen, welke door die gaten heengingen, niet volkomen opgevuld, zoodat smalle, ringvormige openingen vrij bleven. Het binnendringen van waterdamp uit de met dien damp verzadigde ruimte boven het wateroppervlak in het buitenvat van den osmometer was dus niet geheel uitgesloten. Ten slotte werd de roerder binnen den osmometer door het sluiten en verbreken van den electrischen stroom in de solenoïde slechts over een zeer kleinen afstand (hoogstens 1 cm.) op en neer bewogen.

Wij trachtten daarom een toestel te construeeren, waarbij al deze bezwaren waren vermeden en waarbij dus aan de volgende eischen werd voldaan:

- 1°. De membraan moest door eenvoudige handgrepen in enkele secunden bevestigd kunnen worden.

Zij moest den osmometer volkomen afsluiten en ook bij de grootste voorkomende drukkingen in het geheel niet van vorm veranderen.

2°. De toestel moest hermetisch gesloten en geheel onder water gedompeld kunnen worden.

3°. De electromagnetische roerder moest over een aanzienlijken afstand binnen den osmometer op en neer bewogen kunnen worden.

4°. Moesten zoowel het hoogteverschil tusschen de beide kwikspiegels, als de hoogte van de pyridine in het buitenvat boven het breede kwik-niveau op eenvoudige wijze en met voldoende nauwkeurigheid kunnen worden afgelezen.

De toestel, die naar wij meenen, aan al deze eischen volkomen voldoet, is met groote zaakkennis vervaardigd door den mechanicus van het van 't Hoff-Laboratorium, den heer J. W. DE GROOT.

In fig. 9 (zie uitslaande plaat) is de toestel weer-gegeven, zooals hij gebruikt werd voor proeven, waarbij niet binnen den osmometer werd geroerd; in fig. 10 vindt men de voornaamste onderdeelen daarvan in mediane doorsnede. Fig. 11 toont de bijzonderheden van de opstelling voor de proeven, waarbij langs electromagnetischen weg binnen den osmometer werd geroerd.

De eigenlijke osmometer bestaat uit een cylinder-

vormig ijzeren vat *A*, waarvan de inwendige diameter 40 mm., de inwendige hoogte 80 mm. en dus de inhoud 100.5 cc. bedraagt. De zijwanden zijn 3 mm., de bovenwand 5 mm. dik. De rand van dezen cylinder is versterkt in den vorm van een ring, waarvan zoowel de breedte als de hoogte 10 mm. bedragen. Het geheel is uit één stuk metaal op de draaibank vervaardigd. In dezen versterkten rand zijn, zoo na mogelijk aan de buitenzijde, drie dunne stalen schroeven op onderling gelijke afstanden aangebracht. Met behulp van deze schroeven, welke van stalen moeren zijn voorzien, kunnen een ijzeren plaatje *N* en een ijzeren ring *O* met groote kracht tegen den wand van den cylinder worden vastgeklemd. Zoowel het plaatje als de ring zijn daartoe van drie insnijdingen voorzien, welke met de schroeven *P* overeenkomen. Het plaatje, ongeveer 0.5 mm. dik, is aan weerszijden zorgvuldig vlak afgedraaid en, met uitzondering van eene strook langs den rand ter breedte van 10 mm., van een groot aantal gaatjes voorzien. De middellijn der gaatjes bedraagt 1 mm. De afmetingen van den ring zijn gelijk aan die van den versterkten rand van den cylinder, nl. de hoogte en de breedte beide 10 mm.

In den zijwand van den cylinder bevindt zich eene

opening U , waarin een ijzeren buisje is vastgeschroefd¹⁾, dat naar binnen tot op een paar millimeter afstand van de figuras van den cylinder reikt (zie fig. 10). In dit ijzeren buisje is met loodglitglycerine²⁾ eene tweemaal omgebogen glazen buis B gekit, welke op haar beurt door tusschenkomst van een slijpstuk C de capillaire manometerbuis D draagt. Aan weerszijden van het slijpstuk bevinden zich twee glazen haakjes, welke dienen om de beide deelen van het slijpstuk onbeweeglijk in elkaar te klemmen.

In den bovenwand van den cylinder A is een korte tubus, ter wijdte van 2.5 mm., geschroefd¹⁾, welke door een rechthoekig schroefdopje M kan worden afgesloten. Door een stukje lood in M wordt eene hermetische sluiting verzekerd. Ten slotte is in den bovenwand van den cylinder een ijzeren staaf L geschroefd¹⁾, welke in loodrechten stand in eene opening van het deksel is vastgesoldeerd.

Als buitenvat dient een glazen cylinder E_1 , aan welks bovenrand eene cirkelvormige goot F_1 van plaatijzer is vastgekit. Als kitmiddel is ook hier

¹⁾ De schroefdraad wordt door soldeeren gedicht.

²⁾ Zuiver loodglit werd met zooveel glycerine samengewreven, als noodig is om eene nauwelijks meer vloeibare massa te vormen. Deze kit, eenmaal hard geworden, wordt door pyridine onaangetast gelaten.

loodglitglycerine gebezigd. De afmetingen van den cylinder zijn: hoogte 20 cm.; middellijn 10 cm., die van de goot: diepte en breedte beide 1 cm. Het plaatijzeren deksel F heeft een omgelegden rand, welke in de goot F_1 past.

Behalve de opening voor L bevinden zich in dit deksel nog drie openingen, waarop ijzeren tubussen H_1 , H_2 en H_3 zijn gesoldeerd. In den tubus H_3 is een chloorcalciumbuisje T gekit. De tubus H_2 laat de manometerbuis door en moet dus nauwkeurig loodrecht boven het slijpstuk C zijn aangebracht.

De tubus H_1 heeft een bijzonderen vorm: hij is dubbelwandig en dient als kwikbak voor het verkrijgen van eene luchtdichte afsluiting rondom den roerder, welke de vloeistof in het buitenvat in beweging houdt. Deze roerder bestaat uit twee deelen: De eigenlijke (glazen) roerder volgens WITT, S_2 , draagt een daarop vastgekit ijzeren verbindingsstuk. Hierin kan door eene zijdelingsche schroef de ijzeren staaf S_1 worden vastgeklemd. Aan deze staaf is een ijzeren kapje gesoldeerd, dat in het cirkelvormige kwikbakje H_1 past. Verder draagt zij de riemschijf S .

Aan den toestel bevinden zich drie schaalverdelingen:

1°. Langs de eigenlijke manometerbuis D wordt

eene, in millimeters verdeelde, 2 M. lange palmhouten lat vastgebonden, welke met het onderreinde op het deksel F rust. (Deze meetlat is niet in de figuur weergegeven).

2°. Op de cylindervormige verwijding van den afdalenden manometertak B is over eene lengte van 2 cm. eene millimeterverdeeling geëtst.

3°. Aan de buitenzijde van den cylinder E_1 is eene verdeelde porceleinen schaal V met zegellak bevestigd.

Ten slotte is op de buis D een ring geëtst, 50 cm. boven het horizontale vlak, waarin het nulpunt op de verwijding van B ligt.

Nadat de toestel op eene nog nader te beschrijven wijze gevuld is, wordt de goot F_1 met kwik volgegooten. Zoodoende is het mogelijk het buitenvat met het deksel in het water van de thermostaat onder te dompelen, zonder dat er gevaar bestaat, dat ook slechts het geringste spoor water naar binnen dringt. Het chloorcalciumbuisje T brengt het buitenvat, onder afsluiting van vochtigheid, in open verbinding met de buitenlucht.

Om den hier beschreven toestel voor electromagnetisch roeren binnen den osmometer geschikt te maken, zijn verschillende wijzigingen noodzakelijk. Vooreerst wordt de staaf L vervangen door een

ijzeren tubus H_4 , waarin met loodglit-glycerine eene glazen buis J is gekit. De inwendige roerder bestaat uit een weekijzeren staafje K_1 , door een ijzerdraad K_2 aan een geperforeerd ijzeren plaatje K_3 verbonden. Dit plaatje bevindt zich in het gedeelte van den cylinder A onder den zijdelingschen tubus U ; het kan zich zodoende over eene lengte van 4 cm. op en neer bewegen. Daartoe is om de glazen buis J , waarin zich het staafje K_1 bevindt, eene solenoïde G aangebracht. Zij kan door eene inrichting, welke in fig. 11 eenigszins schematisch is weergegeven, langs de buis J op en neer worden bewogen. Om te voorkomen, dat het koord, waaraan de solenoïde is opgehangen, bij het ronddraaien van het excentriek W uit het schijfje X zou loopen, is dit schijfje draaibaar om eene verticale as Y , welke in het vlak van het rechthoekig omgebogen koord ligt.

Door de windingen van de solenoïde wordt uit een drietal accumulatoren een continue stroom van ongeveer 1.5 ampère gezonden, welke voldoende bleek te zijn om den roerder de op- en neergaande beweging van de draadklos te doen volgen. De hoogte van die klos wordt zoo geregeld, dat, als zij tot haar laagsten stand afdaalt, het plaatje van den roerder nog op 1 à 2 mm. afstand van de membraan is.

Ter wille van de constantheid der temperatuur

moet de buis J met de draadklos G in de thermostaat geheel worden ondergedompeld. Hierdoor wordt echter eene andere afsluiting van het deksel op het buitenvat noodzakelijk, daar de kwiklaag van nog geen centimeter dikte in de goot F_1 niet in staat is aan de drukking eener waterkolom van ongeveer 25 cm. (d.i. de hoogte van de buis J) weerstand te bieden. Er wordt daarom slechts zooveel kwik in de goot F_1 gebracht, als noodig is om eene luchtdichte sluiting tot stand te brengen. Vervolgens wordt op het kwik een gesmolten mengsel van gelijke deelenk hars en gele was gegoten, totdat de goot daarmede geheel is gevuld; eventueele luchtblaasjes worden door verwarming met een spits gasvlammetje verwijderd. Het kwik beschermt het hars-was-mengsel tegen de oplossende werking van den pyridinedamp.

Verder dienen de chloorcalciumbuis T , het ringvormige kwikbakje H_1 en de tubus H_2 tot boven het niveau aa van het water in de thermostaat te worden verlengd. Op het chloorcalciumbuisje wordt, met eene goed sluitende caoutchouc stop, een glazen buis T_1 geplaatst. In den tubus H_2 wordt eene glazen buis Z gekit, wijd genoeg, om het slijpstuk met de beide glazen haakjes aan het onder einde van de capillair D door te laten; zij wordt aan de bovenzijde door eene doorboorde caoutchouc stop gesloten.

Ten slotte wordt in het kwikbakje H_1 eene ijzeren buis S_3 gekit, aan welker bovineinde een glazen manteltje met zegellak is bevestigd. Dit manteltje vormt den buitenwand van het cirkelvormige kwikbakje, waarin het kapje past, dat nu boven aan de ijzeren staaf S_1 gesoldeerd is.

De aldus gewijzigde toestel kan dagen lang tot aan de punt van de glazen buis J onder water gedompeld blijven, zonder dat ook slechts het geringste spoor water wordt doorgelaten.

Ten einde de draadklos G tegen de inwerking van het water te beschutten, worden de afzonderlijke, met zijde omsponnen windingen met schellak geïsoleerd, terwijl het geheel eerst met eene laag CAILLETET-lak, daarna met eene laag paraffine overtrokken wordt.

Twee dergelijke toestellen waren geplaatst in eene rechthoekige thermostaat, waarvan de vier zijwanden geheel uit glas bestonden. Beide solenoïden waren aan hetzelfde excentriek W bevestigd en achter elkaar in denzelfden electrischen stroomloop geschakeld. De roerder in den thermostaat bestond uit eene driebladige schroef, welke door eene heetelucht-motor werd rondgedraaid. Op de as dier schroef waren drie schijven aangebracht, welke de beweging naar het excentriek W en de schijven S van de beide roerders volgens WITT overbrachten.

Het bevestigen der caoutchoucmembraan moet, zooals gezegd is, zeer vlug in zijn werk gaan. Daartoe wordt de membraan, nadat ze op de op pag. 75 beschreven wijze met pyridine is uitgetrokken, snel in eene glazen kristalliseerschaal, met vlakken bodem en gevuld met pyridine, overgebracht. Op de membraan wordt een dun ijzeren plaatje gelegd, waarin zich, bij wijze van mal, drie gaten bevinden, welke juist overeenkomen met de drie schroeven *P*. Op dit model worden nu, met behulp van eene kurkboor van ongeveer 3 mm. wijdte, drie gaatjes in de membraan uitgestoken, waarna straalsgewijze insnijdingen, eveneens van 3 mm. wijdte, van den rand van het caoutchouc tot aan de drie gaatjes worden gemaakt. Dit alles geschiedt, terwijl de membraan zich in de pyridine bevindt. Nu wordt de membraan snel over de opening van den osmometer gelegd (welke daartoe onderstboven in een statief is vastgeklemd), eerst het geperforeerde plaatje *N*¹⁾, daarna de ring *O* er op geschoven en de moeren op de drie schroeven *P*

¹⁾ Aan de zijde van het plaatje, welke naar de membraan is toegekeerd, is een rond lapje van dun, sterk linnen bevestigd, dat alle gaatjes volkomen bedekte, doch den osmometerand vrij liet. Daardoor werd op afdoende wijze voorkomen, dat de membraan door de gaatjes naar buiten merkbaar zou uitzakken en zodoende het volume van den osmometer zou vergrooten.

met behulp van eene tang zoo vast mogelijk aangedraaid; het overtollige caoutchouc wordt rondom weggeknipt. Na eenige oefening was het mogelijk den tijd, welke verloopt tusschen het oogenblik, waarop de membraan uit de pyridine wordt genomen en het vastzetten van de schroefmoeren, tot 20 seconden te beperken. We mogen dus aannemen, dat de membranen steeds in volkomen denzelfden toestand, wat den graad van imbibitie betreft, op den osmometer bevestigd werden.

Bij het vullen van dezen laatste is het van belang, dat op het moment, waarop het sluiten plaats heeft, de temperatuur zoo weinig mogelijk van 25°C . verschilt. Anders toch zet reeds terstond na het plaatsen van den toestel in de thermostaat de vloeistof vrij sterk uit, zoodat dan het verloop van de osmose niet, of moeilijk, kan worden nagegaan. De wijze van vulling verschilt daarom een weinig, al naar dat bij de in te zetten proef binnen den osmometer geroerd zal worden, of niet. In het laatste geval wordt de oplossing gebracht in eene soort trechterbuis, welke van boven door eene doorboorde caoutchouc stop met een chloorcalciumbuisje kan worden afgesloten. De buis van dezen trechter is ongeveer 60 cm. lang en draagt aan het ondereinde, door tusschenkomst van een eind gummislang, een

glazen buisje, waarvan de capillair uitgetrokken punt in de opening van den tubus *M* past; de gummislang kan worden gesloten door eene schroefklemkraan. Het eigenlijke reservoir van den trechter is omgeven door een glazen mantel in den vorm van eene omgekeerde flesch zonder bodem. Door dezen mantel met warm water te vullen wordt de temperatuur der oplossing zoodanig geregeld, dat op het oogenblik, waarop de osmometer gesloten wordt, de temperatuur der vloeistof zeer weinig van 25° C. verschilt. Door de lange trechterbuis werd eene groote uitstroomings-snelheid van de oplossing verkregen en zodoende de afkoeling van de vloeistof gedurende het vullen zooveel mogelijk beperkt. Na eenige voorproeven bleek, dat bij eene kamertemperatuur van 15° C. de temperatuur der oplossing 34° C. moest bedragen.

Het in elkaar zetten van den toestel verloopt nu verder als volgt. Nadat de membraan is bevestigd, wordt de buis *B* tot aan den rand van het slijpstuk *C* met zuiver, gedestilleerd kwik gevuld. In het wijde gedeelte van *B* staat het kwik dan iets hooger dan het nulpunt van de schaal. Vervolgens wordt de manometerbuis *D*, waarvan het slijpstuk van een weinig vet ¹⁾ is voorzien, stevig op de buis *B* be-

¹⁾ Het hiervoor gebruikte kraanvet mag niet te week zijn; een mengsel van gelijke deelen vaseline en was voldeed goed.

vestigd, door met dun, maar sterk touw de haakjes aan weerszijden van het slijpstuk aan elkaar te verbinden; eene caoutchouc stop, reeds van te voren rondom buis D geschoven, sluit den tubus H_2 af.

Daarna worden de beide deelen S_1 en S_2 van den roerder aan elkaar geschroefd.

Nadat nu de osmometer onder de boven omschreven voorzorgen tot aan den rand van den tubus M met de oplossing is gevuld, wordt die tubus terstond hermetisch dicht geschroefd en het geheel in het buitenvat geplaatst. Hierin bevindt zich 1 L. pyridine, welke van te voren in de thermostaat op 25°C . is gebracht; het vat is gedurende dien tijd door een glazen deksel, van gelijken vorm als het ijzeren deksel F , en een weinig kwik afgesloten geweest.

Bij het onderdompelen van den osmometer vormt het plaatje N met den ring O eene klok, welke met lucht gevuld blijft. Om deze lucht te doen ontwijken, zijn in de bovenzijde van den ring O drie gleuven R gevijld in de richting van den straal. Door nu den osmometer een paar maal, met de noodige voorzichtigheid wel is waar, maar toch krachtig, in de pyridine op en neer te bewegen, kan men zonder moeite de lucht onder het plaatje wegpersen.

Het deksel F wordt zoo geplaatst, dat de schaal V zich bevindt tegenover de bocht van B ; de goot

F_1 en de dubbelwandige tubus H_1 worden met kwik gevuld en het geheel in de thermostaat geplaatst. Deze kan twee dergelijke toestellen bevatten en is, om het aflezen van de schaal V en van het kwik-niveau in B mogelijk te maken, voorzien van twee glazen ruiten, tegenover elkaar in den zijwand aangebracht.

Met enkele wijzigingen is deze beschrijving ook van toepassing op het inzetten van de proeven, waarbij electromagnetisch werd geroerd. Natuurlijk moet, alvorens de membraan te bevestigen, de roerder K in den osmometer worden gebracht. Verder behoeft de oplossing vóór het vullen niet op eene hoogere temperatuur te worden verwarmd. Op den tubus M wordt eene gewone trechterbuis met een stuk gummislang bevestigd en de oplossing snel ingegoten. De lucht ontwijkt door de buis J . Zoodra deze buis geheel gevuld is, wordt de punt dichtgesmolten en daarna de tubus M dichtgeschroefd. Vervolgens wordt de punt van J weer geopend, de osmometer in het buitenvat gebracht, het deksel met kwik en het hars-was-mengsel afgesloten, het geheel in de thermostaat geplaatst (zoodanig, dat de openende punt van J boven water uitsteekt) en de roerder S in beweging gebracht. Door de uitzetting tengevolge van de temperatuursverhooging vloeit

een weinig oplossing uit de buis *J*. Zoodra de osmometer met de zich daarin bevindende oplossing de temperatuur van de thermostaat heeft aangenomen, wordt de punt van *J* weer dichtgesmolten en de toestel, nu geheel, ondergedompeld.

De osmotische drukking wordt gevonden uit de volgende gegevens:

- 1°. de hoogte van het kwik in de manometerbuis *D*, gemeten van het vaste nulpunt op die buis, = *q* cm.
- 2°. de hoogte van het kwik in den korten manometertak, gemeten op de daarop aangebrachte verdeeling, = *r* cm.
- 3°. den afstand van de beide nulpunten, = 50 cm.
- 4°. de hoogte der pyridine in het buitenvat, gemeten van den kwikspiegel in *B*; deze hoogte wordt op de schaal *V* afgelezen en herleid tot cm. kwik (waarbij voor het soortelijk gewicht van pyridine bij 25° C. 0.97¹⁾ werd genomen); = *s* cm.
- 5°. de capillaire neerdrukking van het kwik in de buis *D*, = *t* cm.

Hieruit volgt voor de osmotische drukking

$$p = 50 + q - r - s + t.$$

¹⁾ G. M. WILCOX, l. c. p. 589.

Bij de vier apparaten, waarover wij beschikten, bedroegen de beide laatste correcties:

TABEL 10.

	I.	II.	III.	IV.
s (in cm.)	0.9	0.9	1.0	0.9
t (in cm.)	1.4	1.5	1.4	1.3

Van deze vier osmometers waren de beide laatste, III en IV, voor electromagnetisch roeren ingericht. Met deze toestellen werd nu de osmotische drukking bepaald van oplossingen van rietsuiker in pyridine, waarvan de concentraties resp. $0.1n$, $0.05n$ en $0.025n$ bedroegen. Zoodra de drukking haar maximum had bereikt, werd met den polarimeter het gehalte aan suiker van de buitenvloeistof bepaald, en dit werd, zoo noodig, herhaald op het oogenblik, waarop de proef werd afgebroken. Dan werd tevens de concentratie van de oplossing in den osmometer vastgesteld.

Verder werd na afloop van iedere proef nagegaan, of de membraan intact was en de toestel nergens lekte. Te dien einde werd de osmometer, na geheel geledigd te zijn, op nieuw van kwik voorzien en de manometerbuis D er aan bevestigd, met inachtneming van dezelfde voorzorgen, als bij het inzetten eener proef. Daarna werd de toestel in een bekerglas met pyridine

geplaatst, terwijl er ook nu op gelet werd de lucht uit de ruimte, door den ring *O* ingesloten, te verdrijven. Op den tubus *M* werd met een stukje dikwandige gummislang eene glazen kraan bevestigd en het kwik in den manometer door middel van eene fletspomp tot ongeveer 150 cm. opgeperst. Alleen dan wanneer het kwik gedurende minstens een uur niet van stand veranderde, werd aangenomen, dat de osmometer tijdens de betreffende proef werkelijk gesloten was geweest.

Alle proeven werden steeds in duplo uitgevoerd: die, waarbij niet electromagnetisch geroerd werd, met de toestellen I en II; die, waarbij dat wel plaats had, met de toestellen III en IV.

VIERDE HOOFDSTUK.

METINGEN.

Eene opsomming der uitkomsten van alle proeven, door ons uitgevoerd gedurende de twee jaren, die het onderzoek in beslag nam, zou het overzicht der resultaten zeer bezwaarlijk maken. Wij hebben er daarom de voorkeur aan gegeven in enkele tabellen die gegevens samen te voegen, welke noodig zijn voor het beantwoorden van de volgende vragen:

- 1°. Welke is de osmotische drukking van oplossingen van rietsuiker in pyridine bij verschillende concentraties?
- 2°. Is de grootte dier drukking verschillend, al naar dat er in de oplossing binnen den osmometer geroerd wordt of niet?

De volgende tabel geeft de resultaten van eene reeks proeven, die ter beantwoording der eerste vraag werden uitgevoerd met de osmometers I en II.

TABEL 11.

c	p		α		α'	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
0.025	10.3	6.2	3°.51	3°.60	0°.04	0°.02
—	17.9	12.3	3°.46	3°.53	0°.01	0°.03
0.05	34.7	41.2	7°.28	7°.35	0°.04	0°.03
—	35.3	22.5	7°.14	7°.22	0°.05	0°.05
0.10	82.3	67.1	14°.53	14°.40	0°.05	0°.06
—	50.8	71.9	14°.62	14°.45	0°.04	0°.06

In deze tabel zijn:

c de concentratie der oplossing, waarmede de osmometer gevuld wordt;

p de maximale osmotische drukking, die wordt bereikt;

α en α' het draaiingsvermogen resp. van de oplossing in den osmometer en van de buitenvloeistof (buislengte 50 cm) op het oogenblik waarop de drukking p wordt bereikt.

We zien, dat ondanks alle voorzorgen, welke in acht werden genomen, geene voldoende overeenstemmende uitkomsten bij parallelproeven werden verkregen. Alle drukkingen bleven verre beneden die, welke theoretisch te berekenen zijn, nl. bij 25° C.

TABEL 12.

Concentratie.	Theor. Osmot. drukking.
0.025 <i>n</i>	23.9 cm.
0.05 <i>n</i>	46.2 "
0.1 <i>n</i>	184.7 "

Voor een gedeelte is dit zonder twijfel toe te schrijven aan de concentratievermindering van de oplossing ten gevolge van exosmose der opgeloste stof. De grootte van deze concentratievermindering kan worden nagegaan met behulp van tabel 9.

De vermindering van het draaiingsvermogen in bovenstaande proeven bedraagt:

TABEL 13.

Concentratie.	Vermindering van het draaiingsvermogen.	
	I.	II.
0.025 <i>n</i>	0°.30	0°.21
—	0°.35	0°.28
0.05 <i>n</i>	0°.29	0°.22
—	0°.43	0°.35
0.1 <i>n</i>	0°.36	0°.49
—	0°.27	0°.44

Nu is het volume van de buitenvloeistof (1000 cc.) het tienvoudige van dat van de oplossing in den

osmometer (100 cc.). Indien het soortelijk draaiingsvermogen van oplossingen van suiker in pyridine onafhankelijk ware van de concentratie, zou dus het draaiingsvermogen van de buitenvloeistof, met 10 vermenigvuldigd, juist gelijk moeten zijn aan de vermindering van het draaiingsvermogen van de oplossing. Daar echter het soortelijk draaiingsvermogen met toenemende concentratie een weinig afneemt, zal het bovengenoemde tienvoud een weinig grooter moeten uitvallen. Dit blijkt, althans wat de orde van grootheid betreft, inderdaad het geval te zijn. Eene betere overeenkomst konden we hier moeilijk verwachten, daar de waargenomen draaiingen van de buitenvloeistof de gevoeligheidsgrens van den polarimeter naderden.

We mogen dus de concentratievermindering van de oplossing met zekerheid toeschrijven aan diffusie van de suiker door de membraan. Een blik op de tabellen 11, 12 en 13 doet ons echter inzien, dat dit concentratieverlies lang niet groot genoeg is, om de verschillen tusschen de waargenomen osmotische drukking en hare theoretische waarde te kunnen verklaren.

Gaan we thans over tot de bespreking van de tweede der door ons op p. 97 gestelde vragen, nl. of de verschillen tusschen de uitkomsten van parallel-

proeven en ook de afwijkingen der gemeten drukkingen in het algemeen van de theoretisch berekende waarden geweten moeten worden aan eene gebrekkige menging van verschillend geconcentreerde lagen aan weersijden van de membraan, m. a. w. of proeven, waarbij binnen den osmometer krachtig werd geroerd, meer overeenstemmende en ook hoogere uitkomsten geven. Alvorens echter de resultaten mede te deelen van de experimenten, welke uitgevoerd zijn om dit punt tot opheldering te brengen, is het wellicht nuttig zich af te vragen of a priori eene dergelijke onderstelling, in aanmerking genomen de omstandigheden, waaronder geëxperimenteerd werd, eenige waarschijnlijkheid in zich bevat. Daartoe dienen we te weten, hoeveel pyridine gedurende eene proef door de membraan naar binnen dringt. Nu bestond de geheele wand van den osmometer, met inbegrip van den manometer, op ééne uitzondering na, uit ijzer, glas en kitmiddel, welke materialen onder de grootste voorkomende drukking geacht mochten worden volkomen onbuigzaam te zijn. Die uitzondering vormde het caoutchouc, voor zoover het de gaatjes in het ijzeren plaatje, dat de membraan ondersteunde, afsloot. De middellijn dezer gaatjes bedroeg echter slechts 1 mm.; bovendien waren ze bedekt door het vrij dicht ineengeweven linnen, waarvan de poriën

tusschen de draden zeker niet meer dan 0.1 mm². groot waren. De volumevermeerdering ten gevolge van een uitzakken van het caoutchouc door deze kleine openingen, hoewel natuurlijk niet gelijk nul zijnde, mag zonder eenigen twijfel buiten rekening blijven. De eenige meetbare volumetoename is dus gelijk aan het volume van het kwik, dat in de capillaire manometerbuis opstijgt. Dit volume bedraagt voor eene buis van 0.5 mm. middellijn bij eene drukking van 100 cm. zeer nabij 0.2 cc. Nu is de middellijn van de membraan 4 cm., de oppervlakte dus 12.56 cm². Bedenken wij verder, dat de maximale drukking meestal na ongeveer 48 uren bereikt werd, dan vinden wij, dat per uur en per cm². gemiddeld $\frac{1}{3}$ mm³. pyridine door de membraan naar binnen treedt. Het is nu moeilijk aan te nemen, dat bij 25° C. en waar het hier de vermenging geldt van het zuivere oplosmiddel met de daarboven staande, soortelijk zwaardere oplossing, de diffusie niet in staat zou zijn deze menging tot stand te brengen.

Doch een experimenteel bewijs is, in het algemeen, te verkiezen boven eene aprioristische beschouwing. Laten wij dus de cijfers aan het woord. Uit de talrijke, door ons verzamelde gegevens eene greep doende, hebben wij in de onderstaande tabel de volkomen vergelijkbare resultaten bijeengebracht,

welke verkregen werden, eenerzijds met onze eigen „cofferdam”-membranen, anderzijds met membranen van het caoutchouc, dat wij van Prof. KAHLENBERG mochten ontvangen. Met beide caoutchoucsoorten werd geëxperimenteerd, zoowel met als zonder electro-magnetisch roeren. De concentratie was bij al deze proeven dezelfde, nl. 0.1*n*.

TABEL 14.

Membraan.	Maximale osmotische drukking in cm. kwik.	
	zonder roeren.	met roeren.
Eigen	47.8	63.2
	71.7	50.1
KAHLENBERG	65.4	75.6
	54.2	46.4

Het behoeft geen betoog, dat deze uitkomsten niet het recht geven te besluiten tot het bestaan van eenigen invloed van het electromagnetisch roeren binnen den osmometer op de bereikte maximale osmotische drukking. Analoge metingen, uitgevoerd met oplossingen van andere concentraties, leidden tot dezelfde conclusie.

Hoewel het eigenlijk van zelf spreekt, willen wij

toch nog even opmerken, dat aan geen van de bovenstaande cijfers de beteekenis van eene definitieve einddrukking mag worden gehecht. Ook hebben wij ons wel gewacht voor de nog al eens voorkomende zelfmisleiding, dat we, door het gemiddelde van eene reeks zoozeer uiteenlopende waarnemingen te bepalen, tot eene waarde zouden komen, welke met eene kleine waarschijnlijke fout zou zijn behept.

VIJFDE HOOFDSTUK.

DE INVLOED VAN HET WATER.

Reeds hetgeen wij in het voorgaande hoofdstuk hebben medegedeeld, dwingt ons te erkennen, dat, trots de talrijke voorzorgen, welke wij namen om tot reproduceerbare bepalingen te geraken, er nog onbekende factoren zijn, welke die reproduceerbaarheid in den weg staan.

Er is echter nog een verschijnsel, dat daarop wijst en waarvan wij opzettelijk tot dusver gewacht hebben melding te maken, nl. het afnemen van de osmotische drukking, nadat deze een maximum heeft bereikt. De snelheid, waarmede deze daling plaats grijpt, is bij verschillende proeven tamelijk uiteenlopend; in het algemeen is zij des te grooter, naarmate het kwik sneller is opgestegen. Zij is echter steeds klein, vergeleken bij de snelheid, waarmede de osmotische drukking zich ontwikkelt. Eene niet al te onwaarschijnlijke onderstelling was, dat dit dalen

een gevolg zou zijn van de eene of andere verandering in de membraan. Metingen, uitgevoerd met eene zelfde membraan, toonden echter aan, dat we hier een verkeerd spoor volgden. Zoo gaven drie proeven met eenzelfde osmometer, waarvan de membraan onveranderd werd gelaten, doch de oplossing en de buitenvloeistof telkens werden hernieuwd, voor eene concentratie van $0.05n$ achtereenvolgens drukkingen van 38.4, 25.1 en 41.7 cm. kwik.

Ook proeven, uitgevoerd met eene zelfde membraan, doch met oplossingen van verschillende concentratie, deden ons het onjuiste van onze onderstelling inzien. Nadat met eene $0.05n$ oplossing eene drukking bereikt was van 48.3 cm. kwik en deze in 5 dagen tot ongeveer de helft was gedaald, werd de buitenvloeistof ververscht en de osmometer met eene $0.1n$ oplossing eerst uitgespoeld en vervolgens gevuld. Na 52 uren werd eene maximale drukking van 72.4 cm. waargenomen.

Dat het genoemde verschijnsel ook niet toegeschreven mag worden aan eene concentratieafname van de oplossing ten gevolge van het diffundeeren van suiker door de membraan, bleek uit het suikergehalte van de buitenvloeistof, nadat de drukking tot nul was gedaald. Als voorbeeld diene eene proef met eene $0.1n$ oplossing, waarbij, nadat in 39 uren

een maximum van 83.6 cm. kwik was bereikt, deze drukking na 22 dagen tot nul was gedaald. Op het oogenblik, waarop het dalen van de drukking begon, werd een weinig van de buitenvloeistof afgeheveld, op haar draaiingsvermogen onderzocht en weer in het buitenvat teruggebracht.

Verder werd, nadat de proef was afgebroken, zoowel van de binnen- als van de buitenvloeistof het suikergehalte bepaald. Wij vonden voor het draaiingsvermogen bij 16° C. (buislengte 5 dm.):

TABEL 15.

	Binnenvloeistof.	Buitenvloeistof.
Bij het begin der proef.	13°.77	0°
Bij maximum drukking.	—	0°.07
Bij drukking nul.	12°.53	0°.26

Hoewel de oplossing in den osmometer slechts ongeveer 15 % van hare suiker had verloren en hare concentratie dus nog 0.0425*n* bedroeg, was van eene osmotische drukking niets meer waar te nemen.

Toch is het mogelijk eenen factor aan te wijzen, welke zonder eenigen twijfel een belangrijken invloed op de grootte der osmotische drukking van oplossingen van suiker in pyridine oefent en die wellicht ook kan aangeven, in welke richting de oorzaak van het

afnemen der drukking moet worden gezocht. Deze factor is de aanwezigheid van water.

Reeds in het eerste gedeelte van ons onderzoek, waarbij nog niet gewerkt werd onder eene zoo zorgvuldige uitsluiting van water, als later het geval was, merkten wij op, dat, wanneer op het oogenblik, waarop de daling van de drukking een aanvang nam, de buitenvloeistof werd afgeheveld en vervangen door versehe pyridine, welke van te voren op 25° C. was gebracht, eene nieuwe stijging intrad. Er was dus in de buitenvloeistof eene verandering opgetreden, welke zoo goed als zeker bestond in eene opneming van waterdamp.

Om deze onderstelling nader te toetsen, hebben we het zooeven genoemde experiment herhaald met den toestel, afgebeeld in fig. 9. (zie uitslaande plaat). Twee dergelijke toestellen werden gevuld met eene $0.05n$ oplossing en in de thermostaat geplaatst, zoodat het buitenvat tot aan de goot F_1 door water was omgeven. Bij een der toestellen rustte het deksel in de goot en werd met kwik afgesloten, bij den anderen werd het deksel op ongeveer 1 cm. afstand van de goot gehouden door de staaf L in eene klem te bevestigen. Toen in beide osmometers de drukking een maximum had bereikt en het dalen een aanvang had genomen, werd in beide apparaten

de buitenvloeistof afgeheveld en door versche pyridine van 25° C. vervangen. Het bleek nu, dat in den osmometer, waarvan het buitenvat open was, eene nieuwe stijging van de drukking intrad; op den anderen osmometer had die bewerking geen invloed: het dalen van het kwik bleef doorgaan. Het hernieuwen van de buitenvloeistof in den open toestel werd herhaald. Toen het stijgen van het kwik in den open toestel weer had opgehouden, werd de buitenvloeistof op nieuw ververscht, waarna weer eene stijging van de drukking plaats had, en dit kon nog een derden keer met succes worden herhaald. Eene vierde hernieuwing van de buitenvloeistof echter werd niet meer door een toenemen van de drukking gevolgd; er bleek eene definitieve daling te zijn ingetreden. In den osmometer met gesloten buitenvat bereikte de drukking een maximum van 35.5 cm.; de opeenvolgende maxima in den osmometer met open buitenvat waren 61.4, 114.7, 133.2 en 136.3 cm.

Dit experiment werd een aantal malen, ook met andere concentraties, herhaald en steeds met volkomen analoge uitkomsten. Een zeer opmerkelijk en bij al deze proeven regelmatig terugkeerend verschijnsel was, dat het eerste maximum bij den open toestel steeds aanzienlijk hooger was, dan bij den gesloten toestel. Wij hebben hier dus met twee

oogenschiijnlijk volkomen tegenstrijdige feiten te doen, nl. eenerzijds eene verhooging van de drukking, wanneer waterdamp in het buitenvat kan treden, anderzijds het ontstaan van eene nog hoogere drukking, wanneer de waterhoudende pyridine in het buitenvat door zuivere pyridine wordt vervangen.

Ten einde in dit raadselachtig gedrag van het water eenig inzicht te krijgen, zijn we op de volgende wijze te werk gegaan. Vooreerst voerden we eene reeks proeven uit met suikeroplossingen van verschillende concentraties, waarbij aan de buitenvloeistof eene bekende hoeveelheid water werd toegevoegd, nadat de maximale drukking bereikt was. Het resultaat was zeer verrassend. Onmiddellijk na het toevoegen van het water trad eene snelle stijging in, welke eenige minuten aanhield en terstond gevolgd werd door eene even snelle daling van het kwik tot nul toe. Zoo was bijv. de maximale drukking eener 0.1*n* oplossing 62.4 cm. kwik. Nadat bij de liter buitenvloeistof 18 gram water gevoegd was (de concentratie was dus ongeveer normaal), steeg het kwik in 7 minuten tot 83.6 cm. en daalde daarna in ongeveer een half uur tot nul.

Verder hebben we vergelijkende proeven uitgevoerd met osmometers, welke gevuld waren eenerzijds met oplossingen van suiker in pyridine, anderzijds

met dezelfde oplossingen, waaraan bovendien nog eene bekende hoeveelheid water was toegevoegd. De laatste oplossingen bleken zeer veel hogere drukkingen te geven. Als voorbeeld diene eene reeks waarnemingen, uitgevoerd met eene $0.1n$ oplossing van rietsuiker, waaraan al of niet 0.5 grammolecule water per liter was toegevoegd.

TABEL 16.

	$0.1n$ suiker.	$0.1n$ suiker + $0.5n$ H_2O .
1	46.3 cm. kwik.	151.4 cm. kwik.
2	72.6 " "	140.6 " "
3	47.8 " "	157.4 " "
4	60.9 " "	134.0 " "

Het lag dus nu voor de hand nog na te gaan, of water alleen, in pyridine opgelost, eene osmotische drukking veroorzaakt. Wij experimenteerden achtereenvolgens met $0.1n$, $0.5n$ en $1n$ oplossingen van water in pyridine, doch bij geene van alle was ook slechts de geringste drukking te constateeren. We komen dus tot de conclusie, dat de aanwezigheid van water in eene oplossing van suiker in pyridine de osmotische drukking dier oplossing aanzienlijk verhoogt, doch dat deze invloed niet zonder meer mag worden toegeschreven aan eene eigen osmotische drukking

van het water zelf. Wanneer we dit resultaat combineeren met de verschijnselen, zooals zij zich voordoen, wanneer water door de buitenvloeistof wordt opgenomen of daaraan opzettelijk wordt toegevoegd, dan krijgen we den indruk, dat de suikeroplossing in staat is het water, dat zich in de buitenvloeistof bevindt, door de membraan heen tot zich te trekken en daarmede op eene nog onverklaarbare wijze hare osmotische drukking te verhoogen, doch dat eene overmaat van water in de buitenvloeistof deze werking kan opheffen.

Het komt ons voor, dat, om een beter inzicht in deze moeilijk te verklaren verschijnselen te krijgen, wij bij eene voortzetting van het onderzoek in de eerste plaats onze aandacht zouden moeten wijden aan het onttrekken ook van de *laatste* sporen water aan de pyridine. Immers, dat de door ons gebezigde pyridine, ondanks de zorgvuldige droging, waaraan zij werd onderworpen, nog eene, zij het dan ook zeer geringe, hoeveelheid water bevatte, mag wel als vaststaande worden aangenomen. Reeds de onstandvastigheid van haar kookpunt (115° tot 117° C.) wijst op eene dergelijke onzuiverheid. Doch aan het bereiden van groote hoeveelheden absoluut watervrije pyridine (voor iedere proef gebruikten wij ongeveer 1.5 L.) zijn groote moeilijkheden verbonden en voor

zoover wij weten, bestaat daarvoor nog geene goede methode. Bovendien zou men, om den invloed van het water op de osmotische drukking van oplossingen van rietsuiker en andere stoffen in pyridine ook quantitatief te kunnen nagaan, in het bezit moeten zijn van een middel, om het watergehalte van dit oplosmiddel nauwkeurig te bepalen.

OVERZICHT DER RESULTATEN.

1. Daar eene monographie over directe metingen van de osmotische drukking niet bestond en de daarop betrekking hebbende mededeelingen in de literatuur zeer verspreid voorkomen, is een overzicht gegeven van hetgeen tot dusver op dit gebied is bereikt.
2. De onderzoekingen van KAHLENBERG met caoutchoucmembranen, die hem geleid hadden tot de conclusie, dat de gaswetten voor verdunde oplossingen niet zouden gelden, werden aan eene kritische beschouwing onderworpen. Wij kwamen daarbij tot de gevolgtrekking, dat hij, op grond van zijn experimenteel materiaal, niet het recht had, die wetten onjuist te achten.
3. Een nieuwe osmometer werd geconstrueerd, waarbij de fouten, welke KAHLENBERGS proeven aankleefden, werden vermeden.

4. Met dien toestel werd de osmotische drukking gemeten, welke oplossingen van rietsuiker in pyridine op caoutchoucmembranen uitoefenen. Bij deze bepalingen bleek, dat de einddrukking, welke bereikt werd, niet afhangt van het al of niet roeren binnen den eigenlijken osmometer.
 5. Verder werd aangetoond, dat de aanwezigheid van water, hetzij in de oplossing, hetzij in de buitenvloeistof, een grooten invloed heeft op de gemeten osmotische drukking. De richting, waarin deze invloed zich doet gelden, hangt af van de verhouding tusschen het watergehalte der vloeistoffen aan weerszijden van de membraan.
-

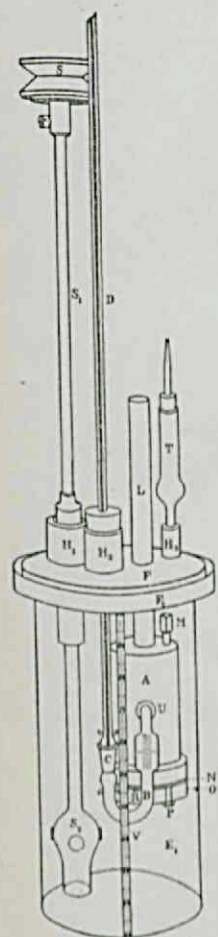


FIG. 9.

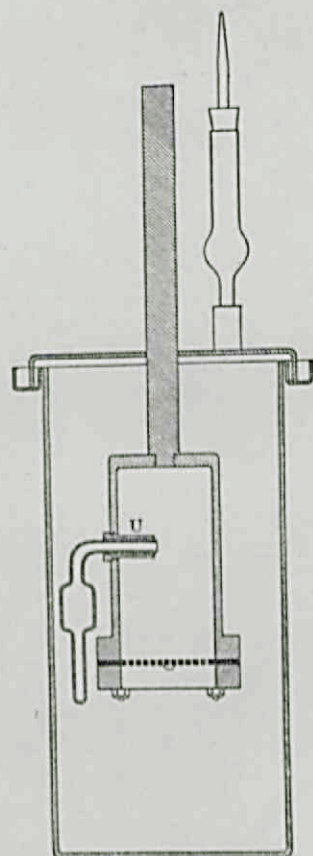


FIG. 10.

Schaal 1 : 3.6.

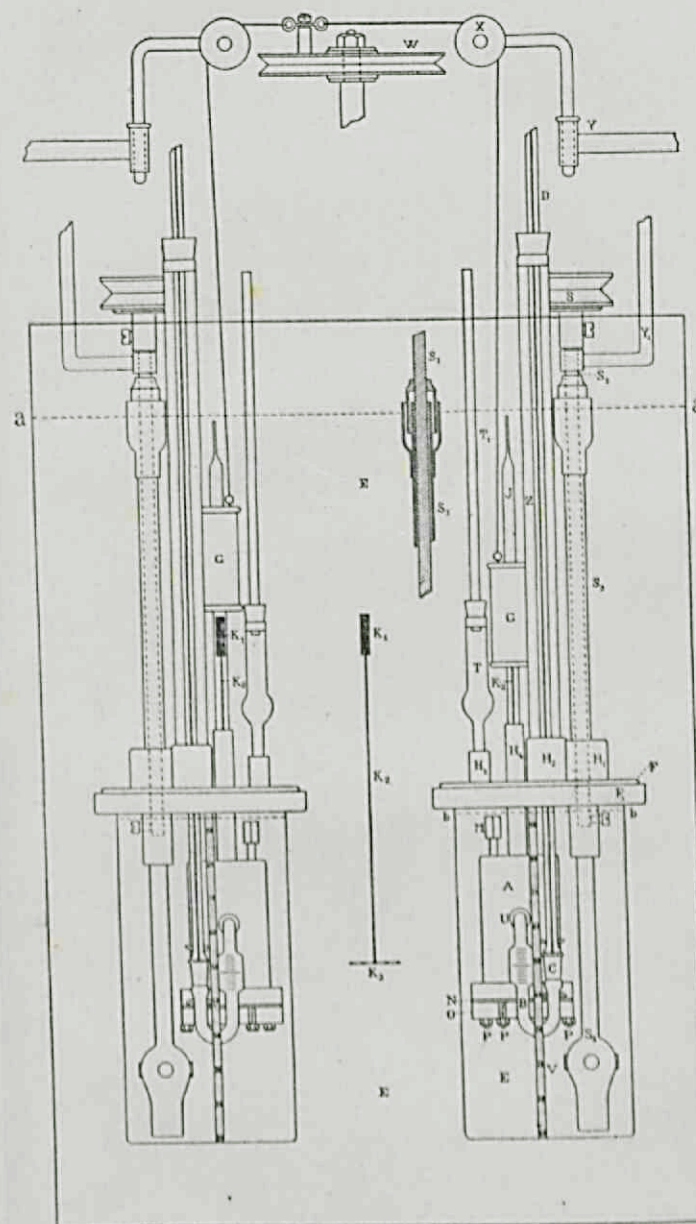


FIG. 11.

Del. J. W. DE GROOT.

STELLINGEN.

I.

De hypothese van DAFERT ¹⁾, dat de perchloraten en jodaten, welke aangetroffen worden in sommige Chileensche salpeterbeddingen, hun ontstaan zouden danken aan de oxydatie van chloriden en jodiden door vrij in de atmosfeer voorkomende hoogere stikstofoxyden, wordt door geen enkel feit gesteund.

II.

Het voorkomen van cyaanwaterstof in de bladeren van *Phaseolus lunatus* in twee bindingsvormen, die zich door verschillende stabiliteit onderscheiden, is niet afdoende bewezen.

¹⁾ Monatshefte für Chemie 29, 235 (1908).

