

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

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

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

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

Nr. 40. Amsterdam, 3 October 1908. 5^e Jaargang.

INHOUD: DR. J. J. VAN LAAR, Over reactiesnelheden. — Boekaankondiging. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Correspondentie.

Over reactiesnelheden ¹⁾

(slot)

DOOR

J. J. VAN LAAR.

5. Kinetische beteekenis der oneindig groote aanvangssnelheid.

Voor wij er toe overgaan iets te zeggen aangaande den aard der temperatuurfunctie in C (en ook in h), eerst nog een enkel woord over de *kinetische* beteekenis van enkele der in het voorgaande stukje besproken zaken.

Vooreerst dan de uit de theorie volgende *oneindig groote beginsnelheid* (niet „versnelling”). Welke is daarvan de kinetische verklaring?

Stel u voor, dat het mogelijk ware de beide gassen H_2 en I_2 met elkaar te mengen zóó, dat door wederzijdsche diffusie den statistischen evenwichtstoestand werd bereikt (d. w. z. behoorlijke snelheidsverdeeling der verschillende moleculen, enz.) *zonder dat nog eenige reactie intreedt*, en dat wij nu kunnen gadeslaan wat er zal gebeuren.

In dien diffusie-evenwichtstoestand nu — en de theorie onderstelt dat wij daarvan uitgaan [immers wij maken bij die theorie gebruik van de *thermodynamische potentialen* der verschillende componenten met de daarin eerst *na* diffusieevenwicht optredende termen

¹⁾ 1^e stuk in dit Weekblad van 12 Sept. 1908, p. 698—705.

RT log. (1 - x) en RT log. x] - zal een door de verschillende waarschijnlijkheden bepaald aantal moleculen op elken gegeven afstand van elkaar aanwezig zijn, derhalve ook een zeker (eindig) aantal in elkaars onmiddellijke nabijheid (althans binnen elkaars wel uiterst geringe, doch altijd eindige attractiesfeer), zoodat zij reeds *dadelijk* een molecuulpaar HI vormen, zonder daar toe *eenigen* tijd vereischt wordt. Er heeft dus onmiddellijk molecuulvorming plaats, en wel in den tijd 0, d.w.z. de initiaalreactiesnelheid is altijd oneindig groot.¹⁾

Hebben deze weinige moleculen HI zich dus *dadelijk* gevormd, dan zal het thans een zeker kort, maar nu toch *eindig* tijdsdeel duren, dat wederom eenige molecuulparen H₂ en I₂, door herstelling van den door de molecuulvorming verbroken diffusie-evenwichtstoestand, zoo dicht bij elkaar komen, dat er opnieuw HI-vorming kan plaats hebben. Gemakkelijk is het in te zien, dat hierbij de oneindig groote initiaal-snelheid *continu* in de eindige, maar in den beginne toch altijd nog groote reactiesnelheid overgaat. Want hoe meer HI er gevormd wordt, hoe langer het zal duren eer weer H₂ + I₂ tot molecuulvorming HI komt - nu niet door de afname van het *volstrekte* aantal aanwezige moleculen H₂ en I₂, waarmede in formule (1) de factor c₁ rekening houdt - maar door de afname van de *relatieve* waarschijnlijkheid van het voorkomen eener *gunstige* constellatie H₂ + I₂ (d. w. z. van molecuulparen H₂ en I₂, die met niet te groote snelheden bij elkaar komen, zoodat vorming van HI *mogelijk* is), en waarmede de thermodynamische functie μ₁ - μ₂ rekening houdt. Die afname der relatieve waarschijnlijkheid komt natuurlijk daarvandaan, dat er nu ook HI-moleculen in de statistische verdeelingsgroepeerings mede doen, en door de mogelijkheid van (H₂ + HI) en (I₂ + HI) de kans van (H₂ + I₂) gedrukt wordt, hetgeen in het logaritmischen deel van μ₁ - μ₂, n.l. RT log. $\frac{c_1}{c_2}$,²⁾ tot uitdrukking komt.

6. Dit is dus heel iets anders dan de oude aanname van een *konstante* reactiesnelheid K₁ en een eveneens *konstante* snelheid K₂ der „tegenreactie“. Eerst thans zal het duidelijk worden hoe absurd deze

1) Bij de *diffusie* in het *luchtledige* kan men zich voorstellen, dat bij het wegtrekken van den scheidingswand er *terstond* moleculen zullen aanwezig zijn aan de andere zijde van den wand.

2) In het algemeen RT log. $\frac{c_1^{\nu_1}}{c_2^{\nu_2}}$, maar ter vereenvoudiging van de schrijfwijze laten wij de exponenten ν₁ en ν₂ in het vervolg weg.

vroegere onderstelling was. Zelfs werd daarbij stilzwijgend ondersteld, dat bij *evenwicht* (d. w. z. chemisch evenwicht $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$) de reactiesnelheden *nog altijd dezelfde* K_1 en K_2 zouden zijn! Stel u voor, dat bij evenwicht als wanneer de thermodynamische potentialen gelijk geworden zijn, en er een alzijdig statistisch-thermodynamisch evenwicht is ingetreden, dat alsdan de (relatieve) drang tot molecuulvorming HI, door K_1 aangegeven, nog even groot zou zijn als in den beginne, toen de thermodynamische potentialen nog zeer veel verschilden! En — wat nog veel absurder is — dat in den beginne reeds de tegenreactie met dezelfde snelheid K_2 , met denzelfden relatieven drang dus — *tegen den draad in* n. b. — zou plaats hebben als wanneer die tegenreactie *werkelijk*, d. w. z. als zoodanig, plaats vindt, n. l. wanneer wij aan de *andere* zijde van den evenwichtstoestand zijn.

Nogmaals, die tegenreactie *als zoodanig* heeft tijdens de hoofdreactie in het geheel niet plaats. Wel zullen er tijdens de reactie telkens moleculen HI uiteenvallen, maar *dit* aantal is niet langs eenvoudigen weg te bepalen. Daartegenover staan altijd zooveel meerdere moleculen $H_2 + I_2$, die tot HI worden, dat *tenslotte* de HI-vorming de overhand houdt. En alleen de grootte van dit *batig saldo* is *thermodynamisch* aantegeven.

Hieruit volgt dus, dat *tijdens* de hoofdreactie de z. g. tegenreactie wel nooit proefondervindelijk zal zijn aan te toonen — tenzij men de moleculen kon merken, door ze b. v. te kleuren en door een of ander toekomstig ultramicroscoop kon nagaan. Maar dit alles is natuurlijk slechts fictie, evenzeer als het onmogelijk zal zijn de enkele bij de *diffusie* tegen den draad ingaande zoutmoleculen te tellen, tenzij men weer in het bezit was van bovengenoemd toekomstinstrument.

7. Temperatuurinvloed.

En thans het een en ander over den aard der temperatuurfunctie.

Het is bekend, dat bij elke gasreactie de grootheid $-\nu_1\mu'_1 + \nu_2\mu'_2 = -RT \log. C$ ¹⁾ kan worden voorgesteld door de GIBBS'sche uitdrukking ²⁾

$$-\nu_1\mu'_1 + \nu_2\mu'_2 = -RT \left[a + (b + \Theta) \log. T - \frac{q_0}{RT} - \Theta \log. p \right] \dots \dots (3)$$

1) Door $-\nu_1\mu'_1 + \nu_2\mu'_2 = -RT \log. C$ te stellen, volgt uit $-\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 = 0$ bij evenwicht, d. w. z. $(-\nu_1\mu'_1 + \nu_2\mu'_2) + RT \log. \frac{c_2^{\nu_2}}{c_1^{\nu_1}} = 0$, behoorlijk $\frac{c_2^{\nu_2}}{c_1^{\nu_1}} = C$.

2) Zie o. a. mijne Sechs Vorträge, p. 64–68 en formule (4) aldaar.

Hierin is de konstante a gegeven door:

$$a = -\frac{1}{R} \sum \left\{ \nu_1 [k_1 - (s_1)_0 + R - R \log. R] \right\},$$

waar k_1, k_2 etc. de specifieke warmten bij konstant, oneindig groot volume der componenten, en $(s_1)_0, (s_2)_0$ enz. de entropieconstanten zijn. Deze konstante a moet bij elke reactie proefondervindelijk worden bepaald, omdat wij niets aangaande de waarden der entropieconstanten weten. Verder is

$$b = \frac{1}{R} \sum (\nu_1 k_1) ; \Theta = \sum (\nu_1).$$

Bij onze reactie ($H_2 + I_2 = 2 HI$) is b dus $= 0$ en ook $\Theta = 0$, omdat 2 tweeatomige moleculen weer 2 tweeatomige moleculen vormen, en herleidt zich (3) tot

$$\log. C = a - \frac{q_0}{RT}.$$

Maar bij andere reacties blijven de termen met $\log. T$ en $\log. p$ bestaan. Zoo is b.v. bij $2 I = I_2$ $b = \frac{1}{2} (-2 \times 3 + 1 \times 5) = -\frac{1}{2}$, daar k_1 bij $I = 3$ en k_2 bij $I_2 = 5$ is en $R = 2$, terwijl $\Theta = -2 + 1 = -1$ zal zijn, derhalve wordt:

$$\log. C = \left(a - \frac{3}{2} \log. T - \frac{q_0}{RT} \right) + \log. p.$$

Enz. enz. De meest algemeene gedaante van $\log. C$ zal dus zijn een drietermige vorm met een konstante, een term met $\log. T$ en eindelijk den term met $\frac{q_0}{RT}$, waarin $q_0 = -\nu_1 (e_1)_0 + \nu_2 (e_2)_0$ is. Wij vinden dus, (3) in (1) of (2) substitueerende:

$$s = \frac{dx}{dt} = hRT \left[a + (b + \Theta) \log. T - \frac{q_0}{RT} \Theta \log. p + \log. \frac{c_1^{\nu_1}}{c_2^{\nu_2}} \right] \cdot c_1^n, \quad (4)$$

waarin n bepaald wordt door het aantal moleculen, dat bij het eerste systeem telkens aan de reactie deelneemt. Dit is dus 2 bij $H_2 + I_2 = 2 HI$.

Gaan wij nu in deze uitdrukking den factor tusschen [], dien we door F zullen aanduiden, zoodat de *reactieconstante* K door

$$K = hRT \times F$$

wordt voorgesteld, eens na wat den temperatuurinvloed betreft. Daar

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{q_0 + (b + \Theta) RT}{RT^2} = \frac{q}{RT^2}$$

is, zoo zal het van het teeken van q afhangen, of F met T toeneemt of afneemt. Nu is b.v. bij de reactie



$q_0 = -2 (e_1)_0 + (e_2)_0$ blijkbaar negatief, daar bij dissociatie $I_2 \rightleftharpoons 2 I$

bij elke temperatuur warmte *geabsorbeerd* wordt. Verder is $bR = \Sigma (\nu_1 k_1)$ van den term bRT — die betrekking heeft op de toename van q door de verandering der specifieke warmte bij den overgang van 1 mol. I_2 in 2 atomen I — eveneens negatief, daar $-2k_1 + k_2 = -6 + 5 = -1$ is (zie boven). En eindelijk is ΘR van den term ΘRT — die betrekking heeft op den uitwendigen arbeid — ook negatief, daar $(-1 + 2)2 = -2$ is. De reactiewarmte q is dus aldoor *negatief*, en dientengevolge zal F met T *afnemen*, een resultaat, waartoe wij reeds in ons eerste stukje (zie blz. 704 of blz. 7 der separaten) waren gekomen. Immers bij hogere temperatuur zal in de vergelijking $c_{I_2} : c_{2I}^2 = C$ het eerste lid met toename van T hoe langer hoe meer tot 0 naderen, aangezien het evenwicht zich dan hoe langer hoe meer naar de zijde van $2I$ verschuift.

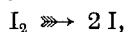
De vergelijking (4) kan men dus bij $2I \rightleftharpoons I_2$, wanneer $w_0 = -q_0$ de (positieve) *dissociatiewarmte* bij $T = 0$ voorstelt, aldus schrijven:

$$K_{2I \rightleftharpoons I_2} = hRT \left[a - \frac{3}{2} \log. T + \frac{w_0}{RT} + \log. p + \log. \frac{c_{2I}^2}{c_{I_2}} \right], \quad (4a)$$

terwijl

$$\frac{\partial F}{\partial T} = - \frac{w_0 + 3T}{2T^2} = - \frac{w}{2T^2}$$

is. Maar bij de tegengestelde reactie, wanneer men zich bij de gegeven temperatuur aan de andere zijde van het evenwicht bevindt, n.l.



zal men klaarblijkelijk hebben, daar nu bij de verschillende sommaties Σ alles in tegengestelde richting moet genomen worden:

$$K'_{I_2 \rightleftharpoons 2I} = h'RT \left[-a + \frac{3}{2} \log. T - \frac{w_0}{RT} - \log. p + \log. \frac{c_{I_2}}{c_{2I}^2} \right], \quad (4b)$$

terwijl thans

$$\frac{\partial F'}{\partial T} = \frac{w_0 + 3T}{2T^2} = \frac{w}{2T^2}$$

is. Hier is derhalve het stuk $-a + \frac{3}{2} \log. T - \frac{w_0}{RT} - \log. p$ juist het tegengestelde van hetzelfde stuk bij de reactie $2I \rightleftharpoons I_2$, althans bij dezelfde temperatuur (en druk), maar $\log. c_{I_2} : c_{2I}^2$ is *niet* het tegengestelde van $\log. (c_{2I}^2 : c_{I_2})$, omdat bij de eerste reactie in den aanvang c_{I_2} klein is en c_{2I} groot, derhalve $c_{2I}^2 : c_{I_2}$ groot, terwijl bij de tweede reactie in den aanvang c_{I_2} groot en c_{2I} klein zal zijn, en dus $c_{I_2} : c_{2I}^2$ eveneens groot¹⁾. Eerst bij evenwicht zou $\log. (c_0)_{I_2} : (c_0)_{2I}^2 = -\log. (c_0)_{2I}^2 : (c_0)_{I_2}$ zijn, maar dan zijn F en F' beide $= 0$.

1) Wij vestigen er de aandacht op, dat bij de tegengestelde reactie de figuur op blz. 704 een dergelijk verloop t. o. v. de grootheid K' zal vertoonen, behalve dat het quasi-horizontale stuk bij reacties, waar het evenwicht

Thans zal F' met T *toenemen*, en wel met hetzelfde bedrag als waarmede F met T afnam. Ook deze toename is duidelijk, wijl in de vergelijking $c_{2I}^2 : c_{I_2} = C'$ bij temperatuursverhoging c_{2I} grooter wordt en c_{I_2} kleiner (zie boven).

Brengt men nu den voorfactor RT in rekening, dan zal de reactie-konstante K bij de eerste reactie $2I \rightleftharpoons I_2$, niettegenstaande $\frac{\partial F}{\partial T}$ negatief is, toch toenemen, althans aanvankelijk. Want daar men schrijven kan :

$$K_{2I \rightleftharpoons I_2} = h \left[w_0 + RT \left\{ a + \log. p - \frac{1}{2} \log. T + \log. \frac{c_{2I}^2}{c_{I_2}} \right\} \right] \\ = h \left[w_0 + RT f \right],$$

zal een toename of afname van K met T geheel afhankelijk zijn van het teeken van f . Nu is in den aanvang der reactie $c_{2I}^2 : c_{I_2}$ zeer groot (tot ∞), derhalve f zeker positief. Er zal derhalve *toename* zijn van K met T . Maar daar bij evenwicht $w_0 + RTf = 0$ wordt, terwijl w_0 altijd positief is, zoo *moet* F alsdan negatief zijn, en K zal dus — afgezien van den factor h — wanneer de reactie den evenwichtstoestand nadert, zeker met T *afnemen*.

Daar $\frac{\partial F'}{\partial T}$ positief is, zoo zal K' bij de reactie $I_2 \rightleftharpoons 2I$ *steeds toenemen* bij stijgende temperatuur.

Nu zullen evenwel de factoren h en h' ook nog T bevatten. Behalve dat het bruto aantal botsingen (zie § 9) evenredig is met $T^{1/2}$, zal ook de inwendige wrijving, vooral bij vloeistoffen, door de temperatuur beïnvloed worden, en wel in *positieven* zin. De grootheden h en h' zullen dus steeds met de temperatuur *toenemen*. Daardoor zal K bij hogere temperatuur beginnen af te nemen met T (n.l. bij de reactie $2I \rightleftharpoons I_2$) dan wanneer de factor h niet wordt medegerekend. Het is n.l. gemakkelijk in te zien, dat ten slotte toch altijd K met T zal afnemen.

Wij zien alzoo, dat de temperatuurinvloed een vrij ingewikkelde kwestie is, en niet altijd met zekerheid kan worden aangegeven, tenminste bij reacties, die met *warmteontwikkeling* gepaard gaan ($2I \rightleftharpoons I_2$).

sterk naar eene zijde is verschoven, thans bijna geheel zal verdwijnen. Wat de reactie $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ betreft, zoo zal bij de tegengestelde reactie $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ de tabel op blz. 703 als volgt moeten worden gewijzigd :

$$\begin{array}{l|l} c_{H_2 + I_2} = 0 & \text{factor} = -12 + \infty = \infty \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ = 0,000001 & -12 + 12 = 0. \end{array}$$

De afname van den factor daalt hier blijkbaar rapide van ∞ tot 0, zonder noemenswaardig horizontaal stuk.

Maar bij reacties, die onder *warmteabsorptie* verlopen ($I_2 \rightleftharpoons 2 I$) zal de reactieconstante (evenals bij de zooeven genoemde soort reacties bij het begin der reactie) *altijd* met T toenemen.

8. Varianten der ontwikkelde theorie.

De kern der ontwikkelde theorie is gelegen in vergelijking (1) op blz. 701. Daarin wordt s evenredig gesteld aan het verschil der potentialen $\mu_1 - \mu_2$. Dit is in overeenstemming met wat ook bij de diffusie, de warmtegeleiding, de elektrische stroomgeleiding, de stroomingsnelheid van vloeistoffen, enz. gedaan wordt.

Overall wordt de „*Intensiteit*” van het „*Gebeurende*”, de „*snelheid*”, waarmede het „*niet-omkeerbaar*” proces zich afwikkelt totdat de evenwichtstoestand is bereikt, voorgesteld door een zelfde symbolische formulering, die zijn eenvoudigste uitdrukking vindt in de algemeen geldende wet van *Ohm*:

$$I = \frac{E}{W} = \lambda E,$$

d. w. z. de intensiteit van den „*stroom*”, d. i. de hoeveelheid in 1" door een doorsnede vloeiende „*hoeveelheid electriciteit*”, is evenredig met het eindige potentiaalverschil $V_1 - V_2 = E$ en met het geleidingsvermogen (het reciproke van den weerstand) λ .

Bij de *warmtegeleiding* wordt $E = V_1 - V_2$ vervangen door het *temperatuursverschil* $T_1 - T_2$, en de factor λ door het „*warmtegeleidingsvermogen*” k . Hier treedt de *temperatuur* als „*potentiaal*” op, en wordt de „*intensiteit*” van den warmtestroom bepaald door de in 1" door een doorsnede vloeiende warmtehoeveelheid.

Bij de *stroomingssnelheid* van *vloeistoffen* treedt de *druk* op als potentiaal, en zal de snelheid evenredig zijn aan het drukverval $p_1 - p_2$ en aan de „*fluiditeit*” der stroomende materie.

Bij de *diffusie* komt de *thermodynamische potentiaal* op den voorgrond, en de „*bewegelijkheid*” h als evenredigheidsfactor.

Bij de *reactiesnelheid* eindelijk laten wij de zelfde thermodynamische functie als bepalende grootte optreden, en wordt wederom een evenredigheidsfactor h , de „*bewegelijkheid*”, ingevoerd.

Tot zoover is er dus niets vreemds aan onze theorie, die op *chemisch* gebied een bescheiden proeve beoogt tot de bestudeering van een nog geheel onontgonnen onderzoekingsgebied: de *Thermodynamica* van het *Wordende*.

Maar men zou kunnen vragen: Mag men wel de reactiesnelheid *evenredig* stellen aan $\mu_1 - \mu_2$ in gevallen, waarin dit verschil zeer

groot, ja, bij den aanvang der reactie zelfs oneindig groot kan zijn? Geldt de wet van OHM eigenlijk in volle strengheid niet alleen voor oneindig kleine potentiaalverschillen

$$-\frac{\partial V}{\partial x} dx, -\frac{\partial T}{\partial x} dx, -\frac{\partial p}{\partial x} dx, -\frac{\partial \mu}{\partial x} dx?$$

Hierop antwoorden wij, dat bij *eindige* potentiaalverschillen tusschen de twee zijden van een oneindig dunne grenslaag, men altijd door integratie door die als „zeer dun” gedachte laag tot uitdrukkingen als $V_1 - V_2$, $T_1 - T_2$, $p_1 - p_2$ en ook $\mu_1 - \mu_2$ (bij de diffusie) kan geraken. Men denke slechts — afgezien van de geldigheid der formule

$$I = \frac{V_1 - V_2}{W} \text{ b.v., wanneer de elektrische weerstand in een draad}$$

overal hetzelfde is — aan de theorie der electromotorische krachten tusschen metaal en vloeistof, aan de theorie der diffusiepotentiaalverschillen, enz., enz. Dit is dus geen bezwaar.

Men moet overigens bij de theorie der reactiesnelheden niet uit het oog verliezen, dat de *kleinste* hoeveelheid, die in werking kan komen, een *enkel molecuul* is; en dat dus $\mu_1 - \mu_2$ zelfs voor een molecuul, b.v. als I_2 en als $2I$, *altijd eindig* zal wezen (bij $t=0$ zelfs oneindig groot). Men heeft hier slechts te vragen, welk verlies (negatieve winst) aan thermodynamisch potentiaal of „vrije energie” (wanneer men het volume als onafhankelijk veranderlijke invoert inplaats van p) is er te behalen, als 1 mol. I_2 zich omzet in 2 atomen I of omgekeerd. *Daarvan alleen* zal de intensiteit der reactiesnelheid afhankelijk wezen; dit verlies $\mu_1 - \mu_2$ bepaalt telkens op elk oogenblik (de *tijd* treedt hier in de plaats van den weg x) de *aandrang* tot reactie in ééne richting.

Er bestaat echter een ernstiger bezwaar. En dat is het volgende.

Volgens formule (4) heeft thans (afgescheiden van den term $\log \frac{c_1}{c_2}$ en van dien met $\log p$, die bij konstanten druk bij de konstante a kan gevoegd worden) niet $\log K$ den geijkten vorm $\alpha + \beta \log T - \frac{\gamma}{T}$

(KooY) of $\alpha - \frac{\gamma}{T}$ (VAN 'T HOFF), maar bezit $\frac{K}{hRT}$ dier vorm. Immers bij ons is:

$$K = hRT \left[a + (b + \Theta) \log T - \frac{q_0}{RT} \right] ; s = Kc_1^n,$$

waarin a bij sommige reacties van den druk afhangt, en tengevolge van den term met $c_1 : c_2$ ook van de concentraties der beide systemen. De temperatuurinvloed zou dus bij ons *anders* zijn dan de algemeene geconstateerde.

Zien wij een oogenblik af van den bij gewone temperatuur weinig

invloed uitoefenenden term met $\log. T$, dan komt het verschil hoofdzakelijk hier op neer, dat bij ons zou gelden:

$$K = h (aRT - q_0),$$

terwijl de gewoonlijk aangenomen vorm is:

$$K = e^{\alpha - \frac{\gamma}{T}} = \alpha' e^{-\frac{\gamma}{T}}.$$

Toch weten wij nog te weinig af van den factor h , dan dat een beslissende uitspraak op dit oogenblik gerechtvaardigd zou zijn (zie ook § 9).

De beschouwingen van BOLTZMANN en VAN DER WAALS ¹⁾ op geheel ander gebied schijnen er op te wijzen, dat niet evenredigheid met

$\mu_1 - \mu_2$ zelf, maar met $e^{\frac{\mu_1}{RT}}$ te eener zijde en $e^{\frac{\mu_2}{RT}}$ te anderzijde zou bestaan. Maar VAN DER WAALS schijnt in het geciteerde stuk de beide tegelijk voorkomende processen (nl. verdamping en condensatie) te beschouwen, niet in verband met de verdampings- of condensatiesnelheid zoolang er nog *geen* evenwicht is, maar hoofdzakelijk in verband met het *evenwicht*.

Daarbij komt, dat bij VAN DER WAALS de temperatuurfunctie uit het resultaat verdwijnt, daar damp en vloeistof twee fasen zijn van *dezelfde* stof (zie speciaal bl. 209).

Het resultaat der beschouwingen van VAN DER WAALS (bl. 209) is dan ook alleen, dat bij *evenwicht* $\mu_1 = \mu_2$ hetzelfde uitdrukt als $N_1 = N_2$, wanneer N het aantal moleculen is, dat van de eene phase naar de andere in 1" overgaat.

Ook Dr. F. M. JAEGER te Groningen stelt zich de vraag ²⁾ of K_1 niet is voor te stellen door een vorm van de gedaante $e^{\frac{\mu_1}{RT}}$, waardoor $RT \log. K_1 = \mu_1$ zou worden, en derhalve de temperatuurfunctie de vereischte gedaante zou verkrijgen. Maar hiertegen bestaat — afgezien van den ontbrekenden factor h , die toch ook een temperatuurfunctie is — een zeer groot bezwaar. Wel zou zodoende de *vorm* der genoemde functie te recht komen, maar de temperatuursinvloed zou bij *beide* reacties juist in de *verkeerde* richting vallen! Immers dan ware:

$$\log. K_1 = \frac{\mu_1}{RT} = a_1 + \frac{(e_1)_0}{RT},$$

wanneer de term met $\log. T$ weer wordt weggelaten. En daar $(e_1)_0$

¹⁾ Zie o.a. K. A. v. W. (4), Deel 3, blz. 205–219 (1895): Over de kinetische beteekenis van den thermodynamischen potentiaal.

²⁾ In een brief, dien ik 3 Sept. van hem ontving, toen mijn eerste stukje reeds was gedrukt.

een essentieel *positieve* grootheid is, zou $\log. K_1$ met T *afnemen* in plaats van toenemen. En hetzelfde geldt t. o. van de tegengestelde reactie, waar

$$\log. K_2 = \frac{\mu_2}{RT} = a_2 + \frac{(e_2)_0}{RT}$$

zou wezen, zoodat ook K_2 met de temperatuur zou afnemen.

Alleen de onderstelling, dat de reactie niet afhangt van $\frac{\mu_1}{RT}$ of van $\frac{\mu_2}{RT}$ alleen, maar van $\frac{\mu_1 - \mu_2}{RT}$, maakt, dat in plaats van de afzonderlijke termen $\frac{(e_1)_0}{RT}$ en $\frac{(e_2)_0}{RT}$ den term $\frac{(e_1)_0}{RT} - \frac{(e_2)_0}{RT}$, d.w.z. $-\frac{-(e_1) + (e_2)_0}{RT} = -\frac{Q_0}{RT}$ optreedt, zoodat dan bij alle reacties, die met warmteabsorptie gepaard gaan, de temperatuur de snelheid zal vergrooten, daarentegen verkleinen bij die reacties, welke met warmteontwikkeling gepaard gaan.

Brengt men evenwel den factor h in rekening, dan wordt — mits h met de *eerste* macht van T evenredig is — in alle bovengenoemde onderstellingen $\log. K$ voorgesteld doōr een uitdrukking van de gedaante $\gamma + \alpha T$, die wel niet den gewenschten vorm bezit, maar nu toch met T *kan* toenemen, wanneer n.l. α positief is.

Maar er is een ander groot bezwaar tegen de aannamen

$$K_1 = h_1 e^{\frac{\mu_1}{RT}}; K_2 = h_2 e^{\frac{\mu_2}{RT}}; K = h e^{\frac{\mu_1 - \mu_2}{RT}}$$

Doordat n.l. $\mu_1 = \mu'_1 + RT \log. c_1$, enz., zou thans b.v. K_1 , (d.w.z. de reactiekonstante) reeds *evenredig* zijn met c_1 , en men zou hebben:

$$s_1 = K_1 c_1 = (K'_1 c_1) \times c_1,$$

d.w.z. een dubbele evenredigheid met c_1 !

Hetzelfde geldt natuurlijk t. o. van s_2 en c_2 , terwijl het resultaat

$$s = K c_1 = \left(K' \frac{c_1}{c_2} \right) c_1,$$

wanneer men de functie $e^{\frac{\mu_1 - \mu_2}{RT}}$ gebruikt, al even absurd is. Immers de functie $\frac{c_1}{c_2}$ in plaats van $\log. \frac{c_1}{c_2}$ is veel te geprononceerd; het nagenoeg horizontale stuk der reactiesnelheid zou dan n.l. geheel komen te vervallen.

Men zou dit weliswaar in het reine kunnen brengen, door de concentraties geheel uit te schakelen, en b.v. te schrijven:

$$K = h e^{\frac{\mu'_1 - \mu'_2}{RT}},$$

maar dan zou de juist in onze theorie zoo typisch optredende loga-

rithmische afhankelijkheid der reactieconstante van $\frac{c_1}{c_2}$ geheel wegval-
len. De à priori verwacht wordende afhankelijkheid van K van de
concentratie van het tweede systeem, vooral in het allereerste begin-
stadium (zeer groote initiaalsnelheid) zou alsdan geheel uitblijven.

In elk geval verdient — in welke combinatie dan ook — de functie
 $\mu_1 - \mu_2$ de voorkeur boven de functies μ_1 en μ_2 afzonderlijk, daar het
toch minstens genomen zeer vreemd moet voorkomen, dat de reactie-
snelheid alleen bepaald zou zijn door den thermodynamischen potentiaal
van het oorspronkelijk systeem, en dat het *geheel en al onverschillig*
zou zijn, welke de waarde van den potentiaal is van het uit dit
systeem gevormde stelsel. Veel meer wijst alles er op, ook de boven
aangehaalde analogieën, dat men te maken heeft met een functie van
 $\mu_1 - \mu_2$ en niet van μ_1 en μ_2 afzonderlijk.

En wat de *vorm* dier functie betreft, op grond van het boven uit-
eengezette blijven wij voorloopig den eenvoudigen vorm $\mu_1 - \mu_2$, en

niet $e^{\frac{\mu_1 - \mu_2}{RT}}$ of $e^{\frac{\mu'_1 - \mu'_2}{RT}}$, ¹⁾ den meest waarschijnlijken achten, als
voerende tot de geringste tegenstrijdigheden.

9. De grootheid h . Invloed van het medium. Vrije atomen.

Reeds meermalen spraken wij van de grootheid h , de „bewegelijk-
heid”. Men kan er in het algemeen van zeggen, dat zij met de tem-
peratuur toeneemt, en bovendien in nauw verband staat tot de
„fluiditeit” van het medium.

De grootheid h zal hoofdzakelijk bepaald worden door het aantal
bruto botsingen der reageerende moleculen onderling in 1" voor de
eenheid van concentratie. [Bij z.g. monomoleculaire reacties vervalt
dit natuurlijk]. De factor c_1^2 herleidt het genoemde aantal botsingen
van de eenheid van concentratie tot de concentratie c_1 ; de waar-
schijnlijkheidsfactor $\mu_1 - \mu_2$ herleidt dit aantal bruto-botsingen tot
netto-botsingen, d. w. z. tot „gunstige” botsingen.

Het aantal bruto-botsingen nu zal op directe wijze van de temperatuur
afhangen, maar ook op indirecte wijze, door de fluiditeit van het
medium, vooral bij *vloeistoffen*, waar de factor h een groote rol zal
spelen.

De temperatuurfunctie in $\mu_1 - \mu_2$ zal bij vloeistoffen in hoofdzaak
dezelfde gedaante hebben als bij gassen; alleen komen er dan bij

1) welke trouwens geen van beide = 0 zouden worden bij evenwicht,
wanneer $\mu_1 = \mu_2$ is.

$a + (b + \Theta) \log. T - \frac{q_0}{RT}$ nog termen met T , T^2 enz. bij, waarvan de coëfficiënten evenwel meest geringe waarde zullen hebben. De druk-invloed, niet alleen t.o.v. den term c_1^n (c_1 is b.v. de hoeveelheid Gr. mol. per Liter onder den druk van 1 atm.), maar ook t.o.v. $\mu_1 - \mu_2$ zal bij vloeistoffen bijna geheel verdwijnen.

Wat nu de temperatuurfunctie in h betreft, zoo kunnen wij alleen met eenige zekerheid zeggen, dat het aantal bruto botsingen evenredig zal zijn aan de gemiddelde snelheid der moleculen, dus met $T^{1/2}$. Maar de fluiditeit van het medium zal (bij vloeistoffen) ook met T toenemen. Theoretisch is daaromtrent nog weinig te zeggen. In mijn Lehrbuch der Elektrochemie deed ik op blz. 75—77 een poging de weglengte l te berekenen, maar daar de afmetingen der moleculen, die ook temperatuurfuncties zijn, in het resultaat voorkomen, zoo is de temperatuurinvloed nog moeilijk theoretisch vast te stellen.

Ik wil echter te dezer plaatse op nog een andere omstandigheid wijzen, die de theorie der reactiesnelheden bemoeilijkt. Het is n.l. vrij zeker, dat de gedeeltelijke splitsing der reageerende moleculen in atomen bij veel reacties een groote rol speelt. Want hoe anders te verklaren, dat de ontleding van b.v. PH_3 en AsH_3 zich als *mono-moleculaire* reacties doen kennen? Ik wil zelfs verder gaan, en geloof dat bijna alle reacties plaats vinden door bemiddeling der afzonderlijke *atomen*.

Wanneer er knalgas tot water wordt (bij de gewone temperatuur), gaat de reactie alleen *daarom* zoo langzaam, wijl er bij lage temperaturen zoo uiterst weinig moleculen H_2 en O_2 in atomen gesplitst zijn, want alleen uit die *atomen* H en O wordt H_2O gevormd.

Heeft men dus een middel om dat aantal vrije atomen te verhoogen, dan versnelt men tevens in ovenredige mate de reactiesnelheid. Fijn verdeeld platina oefent een dissocieerenden invloed uit op de door haar geabsorbeerde gassen, en van daar de plotselinge enorme stijging der reactiesnelheid door de aanwezigheid van platinaspons. Maar ook gewone temperatuursverhooging kan het zelfde resultaat doen bereiken. En de afhankelijkheid van den *dissociatiegraad* van de *temperatuur*, welke nu *direct* in s (door c_1^n) ingaat, wordt door de reeds in § 7 besproken GIBBS'sche uitdrukking, n.l. (zie ook vergelijking (4) op blz. 68 van mijn „Sechs Verträge“):

$$\Pi c_1^{\nu_1} = a T^{b + \theta} e^{-\frac{q_0}{RT}} p^{-\theta}$$

voorgesteld, waarin de grootheden c , ν , b , Θ en q_0 thans op het be-

schouwde dissocieerende molecuul betrekking hebben. En nu wordt — afgezien van de overige temperatuurfuncties in h en $\mu_1 - \mu_2$ — de reactiesnelheid behoorlijk van de proefondervindelijk bepaalde temperatuurfunctie afhankelijk.

Wij zouden dus ten slotte met twee hoofdfactoren te maken hebben, wat de grootte der reactiekonstante betreft. In de eerste plaats met het aantal moleculen of *vrije* atomen; in de tweede plaats met den factor $\mu_1 - \mu_2$. Al zijn er nog zooveel vrije atomen H en O in een knalgasmengsel, en de temperatuur is zóó hoog, dat het evenwicht praktisch geheel aan de zijde van het stelsel $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{O}_2$ ligt, zoodat wanneer zich de vereischte geringe hoeveelheid H_2O gevormd heeft, $\mu_1 = \mu_2$ is — de reactiekonstante zal = 0 blijven. En al is aan den anderen kant $\mu_1 - \mu_2$ ook nog zoo groot, zooals bij een knalgasmengsel bij de gewone temperatuur, en er zijn geen vrije atomen genoeg — de reactiesnelheid zal wederom = 0 blijven, zooals BERTHELOT dan ook ondervonden heeft, die in dertig jaar tijd geen vorming van H_2O uit knalgas bij de gewone temperatuur kon constateeren.

Beide factoren werken dus samen, en het is de fout der oude theorie alleen te hebben gelet op het aantal bruto-botsingen, evenredig met c_1 , zonder dit aantal door den waarschijnlijkheidsfactor $\mu_1 - \mu_2$ tot gunstige „netto”-botsingen te reduceeren.

Ik heb over dit onderwerp vele jaren geleden in eenige collegereuren uitvoerig gesproken, en bepaal mij thans tot deze enkele aanduiding.

10. Invloed der wanden.

Bij gasreacties oefenen de wanden een even grooten storenden invloed uit als bij gaselementen de aard en grootte der electroden. Het verschijnsel is dan ook geheel gelijksoortig. De grootte en aard der electroden oefent een belangrijken invloed uit op het tot stand komen van den voor het evenwicht vereischten verzadigingstoestand. ¹⁾

Eenzoo de wanden van het vat, waarin de een of andere gasreactie zich afspeelt, waarbij vaste of vloeibare stoffen gevormd worden. Hoe grooter de wand, hoe grooter de snelheid (COHEN — VAN 'T HOFF, blz. 46: Polymerisatie van het Cyanzuur); de reeds met cyamelid bedekte wand geeft de grootste snelheid (ibid blz. 47); nieuwe apparaten geven grootere snelheid dan reeds gebruikte (vorming van waterdamp uit knalgas, ibid. blz. 49); daarentegen geven bij de ontleding van PH_3 nieuwe vaten een geringere snelheid dan oude vaten (ibid. blz. 52).

1) Vergel. o.a. mijn Lehrbuch der Elektrochemie, p. 273—274.

De verklaring moet m.i. gezocht worden in het sneller of langzamer bereiken van den noodigen stationairen „verzadigingstoestand” der wanden. Het duidelijkst komt dit uit bij bedekte en onbedekte wanden (b.v. met cyamelid).

Is die wand nog onbedekt, dan zal de *neerslag* van het gevormde vaste cyamelid onvolkomen zijn: de gasmassa is op gelijke wijze „oververzadigd” aan dampvormig cyamelid als een oververzadigde zoutoplossing, waaruit het zout nog niet neerslaat. Gevolg: een betrekkelijk te groote concentratie c_2 van het nieuwe systeem, waardoor de in onze theorie optredende term $\log. \frac{c_1}{c_2}$, die de groote initiaalsnelheid veroorzaakt, een betrekkelijk te geringe waarde krijgt.

Is daarentegen de wand bedekt, dan werkt deze als het geënte kristal in de oververzadigde zoutoplossing en de neerslag van b.v. cyamelid op den wand zal van nu af aan ongestoord geschieden. De concentratie c_2 van het dampvormig cyamelid neemt sterk af, en de breuk $\frac{c_1}{c_2}$ wordt grooter. Thans heeft zich het evenwicht tusschen damp en vaste phase ingesteld, en de reactie gaat bij steeds verminderde waarde van c_1 met *onveranderde* waarde van n_2 tot het eind toe door, omdat de dampdruk p_2 van het vaste cyamelid van nu af aan door het ingetreden evenwicht vast-damp onveranderd blijft. Is *al* het cyanzuur (praktisch) verdwenen, dan blijft er altijd nog een weinig damp van dezelfde dichtheid n_2 in evenwicht met het vaste beslag op den wand in de ruimte van het vat.

Bij den neerslag van den waterdamp heeft men geheel het zelfde. Men denke slechts aan den bekenden invloed der wanden bij condensatieverschijnsels (condensatiekernen e. d.) en het gemakkelijk intreden van oververzadigde toestanden, of aan de kookvertraging bij vaten met gepolijste wanden. Enz. Enz.

De zoo groote invloed der wanden wordt dus hoofdzakelijk door den zelfden term $\log. \frac{c_1}{c_2}$ verklaard, die de groote (in den beginne oneindig groote) initiaalsnelheid op zoo ongedwongen wijze verklaarde. Vooral bij die vaste stoffen, waar de dampspanning bij de temperatuur der proef *gering* is, zal de invloed der wanden het grootst zijn. Want dan zal de waarde der breuk $\frac{c_1}{c_2}$ door de geringe waarde van c_2 bij de instelling van het evenwicht het meest toenemen, wanneer de neerslag uit de gasmassa bij bedekte wanden geregeld kan plaats hebben.

Een dergelijke invloed als bedekte wanden, oefenen bij condensatie van dampen uit de reageerende massa ook grootere wanden of ruwere wanden uit. Maar allicht zal in elk bijzonder geval de werking eenigszins anders zijn.

11. Storingen in het algemeen.

Er zijn bij reacties nog vele storingsoorzaken, die voor elk bijzonder geval afzonderlijk te onderzoeken zijn. Nevenreacties, katalytische invloeden, autokatalyse, versnelling door warmteontwikkeling, etc. etc., het zijn alle zoovele storende oorzaken. Maar daarmee heeft de *algemeene* theorie der reactiesnelheden natuurlijk niets te maken, en zullen wij er ons dus niet mede bezighouden.

12. Recente proeven van Trautz en Volkmann.

In verband met het behandelde wil ik er even op wijzen, dat de zeer onlangs gepubliceerde proeven van TRAUTZ en VOLKMANN ¹⁾ aangaande esterverzeeping door alkaliën in water wijzen op een *maximum*, dat dikwijls in den temperatuurcoëfficiënt $\frac{K_t + 10}{K_t}$ optreedt. Dit maximum wordt door hen verklaard uit den temperatuurcoëfficiënt van de *inwendige wrijving* van het water (l. c. p. 88). Hier speelt dus blijkbaar de factor *h* — de bewegelijkheid, die met de fluïditeit van het medium in verband staat — een rol.

Verder vonden zij een *ongewoon* groote initiaalsnelheid bij methylacetaat, in overeenstemming met de relatief hooge waarde, door REICHER bij den zelfden ester gevonden (l. c. p. 77). Zeer duidelijk is dan ook de toename der „konstante” met de concentratie van het reageerend mengsel (alweer de factor *h*: invloed van het medium). Deze toename stijgt met de temperatuur.

In de door TR. en V. bestudeerde gevallen wordt $\log. K$, wat de afhankelijkheid van *T* betreft, voorgesteld door $\log. K = \alpha + \delta T$ ²⁾, d. w. z. ($T = 273 + t$):

$$K = e^{\alpha + \delta T} = \alpha' e^{\delta T}$$

In deze temperatuurfunctie ontbreekt de term $-\frac{\gamma}{T}$, terwijl daarentegen (verg. met hetgeen wij in § 9 aangaande *vloeistoffen* hebben opgemerkt) een term met *T* is opgetreden; d. w. z. in plaats van $\log. K = \alpha - \frac{\gamma}{T}$ is $\log. K = \alpha + \delta T$ geworden.

1) Z. f. physik. Ch. 64, p. 53–88.

2) Zie ook COHEN-VAN 'T HOFF, blz. 132–133.

De boven neergeschreven vorm voor K geeft voor den temperatuur-coëfficiënt:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = e^{10^{\delta}},$$

zoodat een maximum in dezen coëfficiënt door de „konstante” α' wordt bepaald. Is α' konstant, dan volgt uit bovenstaande uitdrukking, dat voor elke 10° (in het algemeen n°) waarmede de temperatuur verhoogd wordt, de reactiesnelheid met een standvastig bedrag wordt *vermenigvuldigd*. Deze bekende en reeds door VAN 'T HOFF uitgesproken wet is dus alleen dan streng geldig, wanneer in de formule voor $\log. K$ de termen met $\log. T$ en $\frac{\gamma}{T}$ ontbreken.

13. Integratie der differentiaalvergelijkingen in het beginstadium.

In de praktijk zal natuurlijk de oneindig groote snelheid bij $c_2 = 0$ nooit worden waargenomen, omdat reeds *onmiddellijk* bij den aanvang der proef een uiterst geringe hoeveelheid van het tweede systeem gevormd wordt. Waargenomen zal dus alleen kunnen worden een abnormaal groote aanvangssnelheid, en gedurende bijna het geheele verloop der reactie een slechts weinig afnemende reactiekonstante (zie de figuur in het eerste stukje) — indien de reactie tenminste praktisch naar een van den aanvangstoestand betrekkelijk ver verwijderden eindtoestand verloopt. ¹⁾ *Geheel horizontaal* verloopt de konstante K natuurlijk in geen enkel geval, omdat in onze theorie in K ook tevens de tegengestelde reactie *begrepen* is en deze natuurlijk hoe langer hoe sterker haar invloed zal doen gevoelen. Voor dit quasi-horizontale gedeelte nu kan in de meeste gevallen de gewone integratie worden toegepast, waarbij dus $\log. \frac{c_1}{c_2}$ tegenover $\log. C$ als konstant wordt beschouwd — maar in den *aanvang* der reactie zal de integratie dienen te geschieden met inachtneming van genoemden term.

Stellen wij voor de eenvoudigheid $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 1$, dan hebben wij dus te integreeren (verg. formule (2)):

$$\frac{dx}{dt} = hRT \left[\log. C + \log. \frac{1-x}{x} \right] (1-x),$$

of ook, de temperatuurfunctie $hRT \log. C = \lambda$ stellende:

¹⁾ Ook de *verzeeping* van *esters* met *alkaliën* maakt hierop geen uitzondering, daar tengevolge der vorming van *acetaat* de reactie praktisch geheel ten einde toe verloopt. Trouwens reeds *overmaat van water* (met of zonder alkali of zuur) doet de bekende grens van $\frac{1}{3}$ (welke alleen met *aequivalente* hoeveelheden water bereikt wordt) tot dicht bij 1 verschuiven.

$$\frac{dx}{dt} = \lambda \left[1 + \frac{1}{\log. C} \log. \frac{1-x}{x} \right] (1-x),$$

waaruit volgt met $\frac{1}{\log. C} = c$:

$$\frac{dx}{(1-x) \left(1 + c \log. \frac{1-x}{x} \right)} = \lambda dt.$$

Is nu x dicht bij 0, dan wordt dit benaderd:

$$\frac{dx}{1 - c \log. x} = \lambda dt,$$

en het is deze vergelijking, die we thans hebben te integreeren.

Stel $-\log. x = y$, dan wordt $x = e^{-y}$, $dx = -e^{-y}$, en wij verkrijgen:

$$\frac{-e^{-y} dy}{1 + cy} = \lambda dt.$$

De algemeene integraal van het eerste lid is, naar wij weten, niet door een eindigen vorm weer te geven. Door herhaald partieel integreeren kan men echter schrijven:

$$\begin{aligned} \int \frac{-e^{-y} dy}{1 + cy} &= \frac{e^{-y}}{1 + cy} + c \int \frac{e^{-y} dy}{(1 + cy)^2} \\ &= \frac{e^{-y}}{1 + cy} - \frac{c e^{-y}}{(1 + cy)^2} - 2c^2 \int \frac{e^{-y} dy}{(1 + cy)^3} \\ &= \frac{e^{-y}}{1 + cy} - \frac{c e^{-y}}{(1 + cy)^2} + \frac{2c^2 e^{-y}}{(1 + cy)^3} + 6c^3 \int \frac{e^{-y} dy}{(1 + cy)^4} \\ &\text{enz.} \end{aligned}$$

Derhalve wordt:

$$\int \frac{-e^{-y} dy}{1 + cy} = \frac{e^{-y}}{1 + cy} \left[1 - \frac{c}{1 + cy} + \frac{2c^2}{(1 + cy)^2} - \frac{6c^3}{(1 + cy)^3} + \dots \right]$$

Nu is bij reacties, die praktisch bijna volledig naar ééne zijde verlopen, $\log. C$ zeer groot, derhalve c zeer klein. Verder is in den beginne $y = -\log. x$ niet groot. Is b.v. $\log. C = 6$, dan is $c = 1/6$, terwijl $-\log. x$ van ∞ tot 3 loopt, wanneer x van 0 tot 0.001 toeneemt. De grootheid cy gaat derhalve van ∞ tot $1/2$, d. w. z. $1 + cy$ van ∞ tot $1 1/2$, zoodat $\frac{c}{1 + cy}$ tusschen 0 en $1/9$ ligt. Wij kunnen dus bij eerste benadering alleen den eersten term behouden en alzoo na integratie schrijven:

$$\frac{e^{-y}}{1 + cy} = \lambda t,$$

$$\text{d. w. z.} \quad \frac{x}{1 - c \log. x} = \lambda t, \dots \dots \dots (5)$$

waar tevens reeds de grenzen 0 en x , resp. 0 en t zijn in acht genomen.

Hierdoor is dus wel t expliciet in functie van x aangegeven, maar niet x in functie van t , d. w. z. de transcendente vergelijking dient door achtereenvolgende benadering te worden opgelost.

Heel in 't begin kan nog 1 tegen $-c \log. x$ worden weggelaten en wordt eenvoudig:

$$\frac{x}{-\log. x} = c \lambda t = hRT \times t, \dots \dots (5^a)$$

d. w. z. geheel onafhankelijk van de waarde van $\log. C$. Hieruit volgt:

$$\frac{dx}{dt} = hRT (-\log. x),$$

daar voor $1 + \log. x$ kan geschreven worden $\log. x$, maar deze vergelijking hadden wij ook dadelijk uit de aanvangsvergelijking kunnen opschrijven, door $1 - x = 1$ te stellen en $\log. C$ tegenover $-\log. x$ weg te laten. Maar zooals gezegd, dit is alleen in het allereerste begin, waar $-\log. x$ nog zeer groot is, geoorloofd.

En hiermede eindigen wij deze beschouwingen, welke naar wij hopen, zullen opwekken tot verdere theoretische studie, in de aangegeven richting, van dit voorzeker belangrijke onderwerp. Wat wij in deze twee opstellen hebben neergeschreven, heeft geen andere pretentie, dan een eerste, voorloopige aanwijzing op dit gebied te hebben gegeven.

Hilversum, 17 Sept. 1908.

Boekaankondiging.

Handleiding bij het onderwijs in receptuur van M. J. SCHRÖDER en Dr. H. G. DE ZAAIJER; zesde deel: Repetitorium voor receptuur, scheikunde en natuurkunde, bewerkt door C. G. BAERT, Groningen, J. B. WOLTERS, 1908, 204 p.p., geb. f 2.50.

„Het doel van deze verzameling recepten, vragen en vraagstukjes is, de leerlingen te brengen tot zelfstandig nadenken, waardoor het leeren meer zal wijken voor het begripen”. Aldus de schrijver in zijn voorrede. Wij zijn overtuigd, dat dit doel met het voor ons liggende werkje te bereiken is. De schrijver zal met de samenstelling er van dan ook menigeen hebben verplicht. Bij het doorzien van de „scheikundige vragen en vraagstukken” (blz. 139—175), waaronder wij tal van vernuftige aantreffen, vonden wij SO_2 genoemd als een der buskruitgassen. Dit is blijkbaar een vergissing.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

D. JANSEN, chem. cand., Hamburgerstraat, Utrecht.
J. P. WUIRE, chem. doct., 2^e J. v. d. Heydenstraat 25, Amsterdam.

Adresverandering:

Dr. N. SCHOORL, Utrecht, Wilhelminapark 29, Hoogl. in de artsenijbereidkunde, toxicologie, analytische chemie en mikrochemie.

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,
Amsterdam, Da Costakade 104.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Bevorderd tot doctor in de artsenijbereidkunde aan de Universiteit te Utrecht op proefschrift: „Bijdrage tot de kennis van de aetherische olie uit den wortelbast van *Cinnamomum zeylanicum* Breyn”, Mej. A. A. L. PILGRIM, geb. te Arnhem.

Aan de Universiteit van Amsterdam is met goed gevolg afgelegd het cand.-examen in de Chemie door den Heer S. POSTMA.

Dinsdagavond opende de Heer O. A. BRENDER à BRANDIS, T., ingenieur aan de gasfabrieken der gemeente 's-Gravenhage, toegelaten als privaatsdocent aan de Technische Hoogeschool te Delft, voor het onderwijs in de gasfabricatie, zijn lessen met een openbare rede over: „De gas-industrie.”

Prof. Dr. H. WEFERS BETTINK, hoogleeraar in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijks-universiteit te Utrecht, nam Dinsdag afscheid van die Universiteit.

Wij wijzen hierbij nog eens op de korte levensschets, die opgenomen werd in de afl. van 29 Augustus en die vergezeld was van een lijst van publicaties. Het portret van den aftredenden hoogleeraar komt voor in het Chemisch Jaarboekje 1908—1909.

Ter eere van Prof. WEFERS BETTINK verschijnt als bijzondere aflevering van het Pharmaceutisch Weekblad een bundel verhandelingen van eenige zijner oud-leerlingen, n.l. J. DEKKER, Phytochemische aantekeningen; J. VAN EIJK, Aanwezigheid van nitriet en ammoniak in nortonwater en de afwijkende beteekenis daarvan; M. GRESHOFF, Een nieuwe natuurlijke groep van blauwzuurplanten, de Juncaginaceae; ALIDE GRUTTERINK, Over alkaptonurie; A. W. VAN DER HAAR, l-Arabinose en d-glucose als inversieproducten van het saponine uit de bladeren van *Polyscias nodosa*, Forst.; C. HUGENHOLTZ, Cannabis als genotmiddel en geneesmiddel; E. I. VAN ITALIE, Over eenige citraten; M. KERBOSCH, Destructie van organische stoffen; H. L. VISSER, Vergelijkend onderzoek van eenige monsters *Oleum Lavandulae*; C. VAN WISSELINGH, Het onderzoek van abnormale protoplasten en cellen. Prof. L. VAN ITALIE leidt den bundel in met een zeer waardeerende biografie.

Bij beschikking van den Minister van Binnenlandsche Zaken is aan de Rijksuniversiteit te Groningen met ingang van 16 October, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan den Heer D. H. WESTER, als assistent voor de artsenijbereidkunde; is voor het tijdvak van 1 October tot en met 31 December benoemd tot assistent bij de artsenijbereidkunde de Heer K. R. LABBERTÉ, apotheker te Groningen, en is voor het tijdvak van heden tot en met 31 December benoemd tot assistent bij de scheikunde, Dr. B. G. EGGINK, te Twello.

Tot assistent bij den dienst der Rijks Landbouwproefstations is met 1 October a.s. benoemd Dr. A. D. BERKHOUT, te Goes, met bepaling dat hij zal werkzaam zijn aan het Rijks Landbouwproefstation te Goes.

Met 1 October is benoemd tot assistent bij den dienst der Rijks Landbouwproefstations de Heer J. A. G. MAURENBRECHER en bepaald, dat hij zal werkzaam zijn aan het Rijks Landbouwproefstation te Wageningen.

Van 1 Oct. tot en met 30 Ssept. 1909 is benoemd tot assistent aan de Rijks hogere land-, tuin- en boschbouwschool te Wageningen de Heer P. VAN DER GOOT, te Bussum.

De afdeling der algemeene wetenschappen der Technische Hoogeschool te Delft voor het afnemen van examens zal na de zomervacantie van het jaar 1908 bij minist. besch. worden aangevuld met Dr. PH. KOHNSTAMM, privaatsdocent aan de Gemeentelijke Universiteit te Amsterdam, als deskundige buiten die Hoogeschool.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

- Gemeentelijke Gezondheidsdienst van Amsterdam. Overzicht van de uitkomsten van het onderzoek van eenige voedingsmiddelen in den loop van het jaar 1908. (Melkonderzoekingen over de maand Juni. Boteronderzoekingen over de maand Juni.)
- N. H. COHEN, Studie over de Kina-alkaloidenbepaling volgens FLORENCE. Overgedrukt uit het Pharm. Weekbl. 1908, No. 37.
- Verslag omtrent de verrichtingen van den Gemeentelijken Gezondheidsdienst te Amsterdam over 1907.
- Bulletin mensuel der (No. 2) dernières acquisitions de la Librairie MARTINUS NIJHOFF à la Haye, Nobelstraat 18.
- Mededeelingen van de Coöp. Apothekersvereniging „De onderlinge pharmaceutische Groothandel”, Juni en Juli 1908 (7^e Jaarg., No. 6 en 7).

Correspondentie.

Red. v. „De Suikerindustrie”. De door U bedoelde lijst van tijdschriften, met opgaaft van de adressen der uitgevers, is dit jaar niet in het Chemisch Jaarboekje opgenomen, omdat overwogen wordt de lijst aan te vullen met de namen der redacteurs of ten minste het adres der redactie, daar dit eigenlijk belangrijker is.

Naar aanleiding van de op blz. 710 opgenomen vraag omtrent het diploma van „hulpchemicus” in Duitschland heeft de heer Bosz te Rostock ons welwillend het volgende medegedeeld:

Voor zooverre hij heeft kunnen nagaan, bestaat er geen zoodanig diploma, dat dan tevens eenigen officieelen vorm zou dragen. Wel bestaat een „Verbandsexamen”, dat uitgaat van het „Verband” van Directeuren aan chemische Universiteitslaboratoria en technische Hoogescholen; de jaarverslagen van dit Verband, die tevens de eischen van het bedoelde examen bevatten, zijn o. a. in het bezit van Prof. COHEN te Utrecht.

Het is geen universiteitsexamen, maar wordt toch door een universiteit erkend, want zonder dit examen kan niemand promoveeren in chemie, landbouwchemie, natuurkunde, etc. Ook moet het een waarborg zijn voor den fabrikant. De candidaten moeten het examen van éénjarigen dienstplicht — iets als het eindexamen onzer H. B. S. met 3-jar. cursus — afgelegd hebben. De studie duurt c. a. 3 à 4 semesters. Het examen zelf omvat een practisch gedeelte, n. l. een kwalitatieve en een kwantitatieve analyse, zoomede titreeren, — en een mondeling examen in analytische chemie, dat binnen het halve jaar door een examen in anorganische chemie moet gevolgd worden. Hiervan wordt een diploma uitgereikt, dat door fabrikanten gevorderd wordt voor de betrekking van fabriekschemicus.

Wil de candidaat promoveeren en heeft hij dus het eindexamen afgelegd van een gymnasium, „Realgymnasium” of „Oberrealschule” (welke laatste overeenkomt met onze H. B. S. met 5-jar. c.), dan moet hij nog een examen in organische chemie afleggen, na vooraf 2 semesters organisch te hebben gewerkt (GATTERMANN en E. FISCHER). Verder wordt nog een examen in physica verlangd. Van het afleggen van dusdanige examina wordt op het verstrekte diploma aantekening gemaakt.

Volgens de meening van den heer B. staat het examen, wat het anorganische deel betreft, beneden ons candidaatsexamen, daarentegen staat het organische deel hooger.