

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Het auteursrecht van den inhoud van dit blad wordt verzekerd volgens de Wet v. 28 Juni 1881, St. bl. N^o. 124

Nr. 5.

3 Februari 1912.

9^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Dr. C. VAN ROSSEM, De electromotorische kracht van concentratieketens. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz. — Ingekomen verhandeling. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid (zie Chemisch Weekblad 1912, afl. 8):

B. CAPPEL, T., Weesperzijde 93, Amsterdam.

M. G. WAGENAAR HUMMELINCK, Schiedamsche weg 73, Vlaardingén.

J. E. F. DE KOK, T., Danckertstraat 52, 's-Gravenhage.

Adresveranderingen:

C. F. GEIJ VAN PITTIUS, Kapitein der Artillerie, 14 Madurastr., 's-Gravenhage.

J. C. BAST, T., Merdikapark 12, Bandoeng.

W. J. TEN DAM HAM, Agent der R. V. B., te Heerlen.

W. JACOBS, chem. doct., Leeraar H. B. S., Rolduc.

Donateurs.

De Secretaris vestigt nog eens de aandacht op het feit, dat volgens art. 3 H. R. de minimum-bijdrage van donateurs f 200.— in eens bedraagt of f 15.— jaarlijks.

Onze Vereeniging behoeft dringend steun van donateurs: *Ieder lid trachte dus donateurs te werven.*

Beleefd verzoek.

Verzoeken om toezending van losse nummers van het Chem. Weekblad, klachten over de expeditie van het Weekblad e. d. behooren aan den Uitgever, den Heer D. B. CENTEN te Amsterdam, te worden medegedeeld. Zelfs werd mij verzocht om toezending van „banden” voor het inbinden van Jaargangen!

De secretaris verzoekt dringend dergelijke vragen niet tot hem te richten: het spreekt toch immers van zelf, dat, indien hij deze verzoeken moet overbrengen, er dubbel geschrijf ontstaat. Alleen dan, wanneer klachten of aanmerkingen betreffend het Chemisch Weekblad niet zouden worden verhoord, wende men zich tot den Secretaris.

Ook de Redacteur kan adresveranderingen, klachten over niet-ontvangen e. d. niet ontvangen.

Voor het opgeven van adresveranderingen, wende men zich tot den Secretaris.

Statuten en Huishoudelijk Reglement, benevens ledenlijst, zullen binnenkort aan de leden, die per en na 1 Januari lid zijn geworden, worden toegezonden. De voorraad was uitgeput, zoodat herdruk moest plaats vinden

J. RUTTEN, T., *Secretaris*,

1 Trekvlietplein, 's-Gravenhage.

DE ELECTROMOTORISCHE KRACHT VAN

CONCENTRATIEKETENS VAN

DOOR

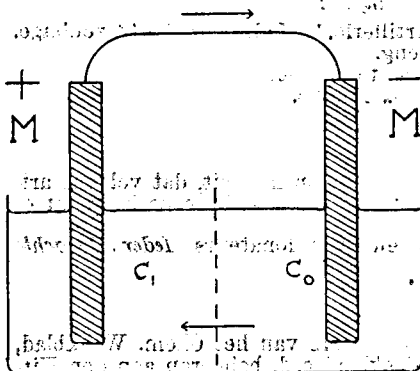
C. VAN ROSSEM.

De fundamenteele formule volgens NERNST van de electromotorische

kracht der meest gebruikelijke concentratieketens vindt men in leerboeken¹⁾ van electrochemie afgeleid, nadat het begrip van den electrolytischen oplossingsdruk is ingevoerd; men formuleert namelijk eerst de enkelpotentialen om daarna tot de gevraagde electromotorische kracht van de keten te komen. Hoezeer een dusdanige afleiding ook voor de hand ligt, toch is het aan den anderen kant in te zien, dat het begrip van den electrolytischen oplossingsdruk, zooals het voor de bedoelde afleiding geformuleerd vóóropgesteld wordt, juist daardoor uitteraard hypothetisch schijnen moet. Het volgende is een poging,

om aan deze betrekkelijke moeilijkheid te ontkomen, met vermindering van de meer uitgebreide bijzonderheden, waardoor in het Lehrbuch der allgemeinen Chemie II₁ van OSTWALD een soortgelijke bespreking minder duidelijk schijnt.

Men denke zich een concentratieelement als in de figuur, bestaande uit elektroden van hetzelfde metaal M in verdunde oplossingen van verschillende concentraties van hetzelfde zout M·Z' en denke zich de



hoeveelheden dezer oplossingen on-eindig groot, met elkaar in contact. Het blijkt, dat zulk een keten steeds een elektrischen stroom in den sluitdraad te weeg brengt van de electrode in de meer geconcentreerde oplossing naar die in de andere; het energieverlies voor den doorgang van den stroom in den draad is de warmte die in dien geleider ontwikkeld wordt, als afgave van energie in anderen vorm niet plaats vindt. Deze elektrische energie wordt door het element geleverd ten koste der omgeving door een

1) NERNST, Theoretische Chemie, 745 (1909); FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 104 (1905); LE BLANC, Lehrbuch der Elektrochemie 182 (1906).

proces, dat uit de ongelijkheid van de concentraties der beide oplossingen voortkomt, maar eerst na stroomsluiting intreedt: in de oplossing met de grootere concentratie slaan evenveel metaalionen neer op de electrode als van de andere electrode oplossen ¹⁾, en tegelijkertijd vindt een beweging van kationen en anionen in de vloeistof plaats.

Men denke zich die ionen even snel en aequivalent. De elektrische arbeid in den sluitdraad, die als warmte er in vrijkomt, bedraagt (als in het element 1 gramion van het n -valente metaal is opgelost en neergeslagen) $E \cdot n \cdot F$ volt-coulombs, waarin E de electromotorische kracht is van de keten en $n \cdot F$ de lading van 1 gramion van het n -valente metaal voorstelt, dus $n \cdot 96540$ coulombs.

Wordt het proces isotherm en omkeerbaar geleid, dan is deze *electrische* arbeid de maximale arbeid, dien het systeem door het beschreven proces als uitwendigen arbeid ten koste van de energie der omgeving leveren kan en dus gelijk aan den arbeid, die isotherm langs omkeerbaren *osmotischen* weg door het systeem ten koste der omgeving zou kunnen verricht worden, zoodat beide grootheden aan elkaar gelijk gesteld moeten worden. Derhalve: $E \cdot n \cdot F =$ dien osmotischen arbeid. In de meest verdunde oplossing (met de concentratie der metaalionen c_0) is 1 gramatoom van het metaal tot ionen opgelost tot den osmotischen druk p_0 ; in de oplossing met de grootere concentratie der metaalionen c_1 is echter 1 gramion op de electrode neergeslagen bij den osmotischen druk p_1 . Men denke zich dit proces in twee deelen:

- I. denke men zich het gramion van den osmotischen druk p_1 isotherm langs omkeerbaren weg tot den osmotischen druk p_0 gebracht;
- II. denke men zich dat gramion bij dien osmotischen druk p_0 als atoom neergeslagen.

Het arbeidseffect sub II is tegengesteld, doch overigens gelijk aan het arbeidseffect aan de andere electrode, zoodat men in de formule slechts den arbeid sub I voor den osmotischen arbeid heeft te substitueeren. Deze is dezelfde als die, welken een grammolecuul van een volkomen gas ten koste van de energie der omgeving presteert, als het isotherm en omkeerbaar uitzet van den gasdruk p_1 tot den druk p_0 , en dus gelijk aan:

1) Veranderingen van de oorspronkelijke concentraties, in de onmiddellijke nabijheid der electroden daardoor ontstaan, denke men zich door diffusie, desnoods door roeren bevorderd, terstond weer opgeheven.

$$\int_{p_1}^{p_0} \frac{RT}{p} dp = \int_{p_1}^{p_0} RT \cdot d \ln p = -RT \cdot \ln p_0 + RT \ln p_1 = RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_0} \quad (1)$$

Zoodat dus $E \cdot n \cdot F = RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_0} = RT \cdot \ln \frac{c_1}{c_0}$, daar de osmotische druk recht evenredig aan de concentratie is. Derhalve is

$$E = \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{c_1}{c_0} \text{ volt.}$$

Substitueert men hierin $R = 1.99 \text{ cal.}$, d.i. $8.318 \text{ volt-coulombs}^2$) en herleidt men de Napiersche logarithmen tot Briggsche, dan wordt:

$$(1) \dots E = \frac{8.318 \cdot T}{n \cdot 0.4343 \cdot 96540} \cdot \log \frac{c_1}{c_0} \text{ volt} = \frac{0.0001984 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{c_1}{c_0} \text{ volt.}$$

Het is duidelijk, dat de beweging der ionen in de oplossingen daarom niet van invloed is op dit resultaat, omdat men de ionen even snel gedacht heeft, en er dus in de tijdseenheid evenveel kationen van de meest verdunde oplossing naar de meer geconcentreerde gevoerd zijn als anionen in de tegengestelde richting, waardoor het arbeidseffect in de eerste richting tegelijkertijd weer werd vernietigd. De ionen verschillen echter in snelheid (U is die van het kation, V die van het anion), en dit onderscheid zal het resultaat der berekening beïnvloeden.

Immers tengevolge daarvan zal bij de diffusie het snellere ion van het diffundeerende zout op de grens der beide oplossingen het andere vóór uitgaan en aldus aanleiding geven tot een potentiaalverschil op

1) Vermengt zich een zekere hoeveelheid van een verdunde oplossing van een volkomen gedissocieerd zout door diffusie met een gegeven hoeveelheid van het zuivere oplosmiddel, dan zal gedurende dit proces, waarbij geen uitwendige arbeid verricht wordt, de energie-inhoud van het systeem, wat het totale bedrag aangaat, niet gewijzigd worden (de verdunningswarmte van zulke oplossingen is nul). Maar het deel der energie, dat ten opzichte van den eindtoestand „vrij” was, d.i. in uitwendigen arbeid had kunnen worden omgezet, indien het proces op passende wijze naar den evenwichtstoestand zou geleid zijn, is nu niet meer daartoe beschikbaar: de energie-inhoud van het systeem is kwalitatief, niet quantitatief gewijzigd.

Was het diffusieproces door middel van een semipermeabelen wand adiabatisch en omkeerbaar geleid, dan zou een deel dier vrije energie in uitwendigen arbeid omgezet zijn en het systeem zich afgekoeld hebben.

Verloopt de diffusie isotherm en omkeerbaar, dan zal de energie-inhoud van het systeem niet veranderd worden: de omgeving vult het te kort aan. Derhalve: hetzij de diffusie onomkeerbaar als boven, hetzij ze isotherm en omkeerbaar verloopt, de energie-inhoud van het systeem blijft vóór en na gelijk, doch in het laatste geval heeft het (een maximum van) uitwendigen arbeid kunnen verrichten ten koste van den energie-voorraad der omgeving.

2) 1-kleine calorie (15°) = $42600 \text{ gr. c.M.} = 42600 \cdot 981 \text{ ergen.}$
 1 joule = 1 volt-coulomb = 10^7 ergen (bij definitie). Derhalve is 1 calorie = $\frac{42600 \cdot 981}{10^7} \text{ volt-coul.}$, d.i. $4.18 \text{ volt-coulombs.}$

die grens: de meest verdunde oplossing zal door haar potentiaal tegenover de andere het teeken van de lading van het snelste ion aangeven; (de electrostatische attractie zal dan de snelste ionen in hun loop vertragen, de minder snelle ionen evenwel begunstigen, en er zal een toestand worden bereikt, waarin beide soorten ionen zich even snel bewegen zullen. Eerst als de twee oplossingen dezelfde concentratie zullen verkregen hebben, verdwijnt de attractie en daarmee het potentiaal-verschil. De grootte van dezen diffusiepotentiaal is als volgt te berekenen. 1)

Zendt men de electriciteitshoeveelheid n F. coulombs door de aankrakingsplaats der twee, in oneindig groote hoeveelheid gedachte oplossingen, b.v. van de minst verdunde naar de meest verdunde oplossing (dus in omgekeerde richting als geschiedt wanneer de keten, gesloten,

aan zichzelf wordt overgelaten), dan gaan $\frac{U}{U+V}$ gram-kationen in dezelfde, $\frac{V}{U+V}$ gram-anionen in de tegengestelde richting: tezamen

is dan de lading van 1 gramion verplaatst. Hierbij zijn de kationen van c_1 tot c_0 gekomen, door welchen overgang zij langs isothermen en omkeerbaren osmotischen weg het maximum aan uitwendigen arbeid

hadden kunnen verrichten: $\frac{U}{U+V} \cdot RT \ln \frac{c_1}{c_0}$, zoodat de vrije energie van het systeem (wat de kationen betreft) met dit bedrag verminderd is. De anionen echter zijn van c_0 op c_1 gebracht, waardoor wat hen betreft de vrije energie van het systeem vermeerderd is met een bedrag:

$$\frac{V}{U+V} \cdot RT \ln \frac{c_1}{c_0}$$

Langs den beschreven weg is dus de vrije energie 2) van het systeem vermeerderd met een bedrag van: $\frac{V-U}{U+V} \cdot RT \ln \frac{c_1}{c_0}$ (positief als $V > U$),

waarvoor een gelijk bedrag aan electricische energie moet opgeofferd zijn, dat als warmte aan de omgeving tijdens dit isotherme en omkeerbare proces werd afgestaan: er is door de oplossing heen een electriciteitshoeveelheid n F. coulombs van de minst verdunde oplossing (c_1) naar de meest verdunde oplossing (c_0) gevoerd, die op de grens der beide oplossingen van den potentiaal der eerste tot dien der andere gedaald is. Het verlies aan electricische energie bedraagt daarbij E_{diff} n. F. volt-coul., als E_{diff} dien potentiaalval beduidt, d. i. het bedrag

1) Zie: NERNST, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 129 (1889); OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chem. II, 843 (1903).

2) Wellicht duidelijker gezegd: vrijheid van energie.

in volts, waarmee de potentiaal der minst verdunde oplossing (c_1) dien der andere (c_0) overtreft en dat dus \pm is, als $V > U$. Reeds boven werd gezegd, dat de lading der meest verdunde oplossing hetzelfde teeken heeft als de lading van het snelste ion, in dit geval het anion.

Het is duidelijk, dat het proces in omgekeerde richting deze hoeveelheid electrischen arbeid ten koste van den energie-voorraad der omgeving leveren zal en dat dan tegelijkertijd de vrije energie van het systeem met het bovenstaande bedrag vermindert. Derhalve:

$$\frac{V - U}{U \pm V} \cdot RT \ln \frac{c_1}{c_0} = E_{\text{diff.}} \cdot n \cdot F \text{ volt-coul.}$$

Daar hierbij het concentratie-element wederom in dezelfde richting werkzaam was, als bij de afleiding van de formule (1) toen de ionensnelheden gelijk gedacht werden, wordt dus in het algemeen de totale hoeveelheid electrischen arbeid, dien het element maximaal kan leveren:

$$E_{\text{totaal}} \cdot n \cdot F = E_{\text{electroden}} \cdot n \cdot F + E_{\text{diffusie}} \cdot n \cdot F = RT \ln \frac{c_1}{c_0} \left(1 + \frac{V - U}{U \pm V} \right)$$

$$\text{Dus: } E_{\text{totaal}} = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_0} \cdot \frac{2 \cdot V}{U \pm V} \text{ volt} = \frac{0.0002 \cdot T}{n} \cdot \frac{2 \cdot V}{U \pm V} \cdot \log \frac{c_1}{c_0} \text{ volt.}$$

Daar $\frac{V}{U \pm V} = n'$ (het transportgetal van het anion in een verdunde oplossing van het gebezigde zout), kan geschreven worden:

$$(2) \dots \dots E_{\text{totaal}} = \frac{0.0002 \cdot T}{n} \cdot 2 n' \log \frac{c_1}{c_0} \text{ volt.}$$

Duidelijk is het, hoe, als $U = V$ of $n' = 0.5$ is, de eenvoudige formule (1) hieruit volgt.

Daar van de ionenconcentraties der oplossingen de electromotorische kracht der keten afhankelijk blijkt en de potentiaalsprongen, die haar bij gelijkheid der ionensnelheden samenstellen, alleen aan de grenzen van oplossingen en elektroden moeten gezocht worden, is de eenvoudige formule (1) in twee termen te splitsen die ieder één dier potentiaalsprongen weergeven. NERNST heeft er de opmerkzaamheid op gevestigd, dat metalen alleen als \pm geladen deeltjes in oplossing kunnen gaan en dat aan een metaal tegenover water een zekere oplossingsdruk moet worden toegeschreven, die door den osmotischen druk der eventueel reeds in oplossing aanwezige metaalionen uit het opgeloste zout wordt tegengewerkt.

Beschouwt men nu twee metaalelektroden in oplossingen als boven, in de eene waarvan de concentratie der metaalionen c_0 is (osmotische druk p_0), maar waarvan de andere in plaats van de concentratie c_1 een

concentratie aan metaalionen heeft, waarbij noch ionen als atomen op het metaal neerslaan, noch atomen van het metaal als ionen oplossen (osmotische druk P), dan zal de electrode in deze laatste oplossing geen potentiaalverschil met de vloeistof vertoonen, en zal de electromotorische kracht der keten, — indien de diffusiepotentiaal zich niet laat gelden —, door den potentiaalsprong aan de andere electrode alléén gegeven worden.

Deze potentiaalsprong is dus te formuleeren als:

$$(3) \dots \dots E_{\text{enkel}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P}{p_0} \text{ volt en kan de „enkelpotentialiaal”}$$

van het metaal in de oplossing met de metaalionen-concentratie c_0 genoemd worden; in de andere oplossing met de betreffende ionen-concentratie c_1 bedraagt hij: $\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P}{p_1}$ volt: zij zijn de termen van de algebraïsche som, die als formule (1) gegeven werd.

Is $P > p_0$, dan zal het metaal zijn ionen in de vloeistof uitzenden en deze dus een overmaat van $+$ ionen verkrijgen (welke overmaat echter niet analytisch aantoonbaar zijn zal); het resultaat is een elektrische dubbellaag rondom het metaal, dat zelf — electrisch is geworden.

Dan is $\frac{P}{p_0} > 1$, en is de enkelpotentialiaal in de bovenstaande formule $+$ van teeken. Is $P < p_0$, dan zal het metaal $+$ electrisch worden: uit de oplossing slaan $+$ ionen er op neer en de oplossing wordt — electrisch; de enkelpotentialiaal in de formule is dan $-$ van teeken. Derhalve geeft de formule (3) ook in teeken den potentiaal aan van de oplossing ten opzichte van het metaal.

P stelt dus voor den osmotischen druk van de metaalionen in een oplossing van een zout van het metaal, die op het betreffende metaal noch ionen laat neerslaan, noch zelf ionen van het metaal in oplossing ontvangt: P overwint dus juist de neiging van het metaal om ionen in de oplossing uit te zenden en is er in grootte aan gelijk te stellen; men noemt daarom P den „electrolytischen oplossingsdruk” van het betreffende metaal (NERNST).

In de verschillende formules in het bovenstaande werden de metaal-ionen-concentraties der oplossingen door c_0 en c_1 voorgesteld. Het is duidelijk, dat alléén in geval van volkomen dissociatie deze ionen-concentraties door de concentraties (normaliteit) van het zout zelf mogen vervangen worden. Daarom moet bij niet volkomen dissociatie, ook al worden overigens de gegeven oplossingen als ideaal verdund

beschouwd, in al deze formules rekening met den dissociatiegraad gehouden worden en de metaalionen-concentraties c_0 en c_1 vervangen worden door resp.: $\alpha_0 \cdot C_0$ en $\alpha_1 \cdot C_1$, waarin α_0 en α_1 de dissociatiegraden van het zout in de gegeven oplossingen voorstellen, en waarin C_0 en C_1 de zoutnormaliteit van deze oplossingen zijn. Resumeeerend verkrijgt men dus de volgende formules:

voor de enkelpotentialen (oplossing \rightleftharpoons metaal):

$$\frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{P_0} \text{ volt} \quad \text{en} \quad \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{P_1} \text{ volt};$$

voor den diffusiepotential (oplossing $C_1 \rightleftharpoons$ oplossing C_0):

$$\frac{V - U}{U + V} \cdot \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\alpha_1 \cdot C_1}{\alpha_0 \cdot C_0} \text{ volt} = \frac{V - U}{U + V} \cdot \frac{0.0002 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{\alpha_1 \cdot C_1}{\alpha_0 \cdot C_0} \text{ volt};$$

voor de totale electromotorische kracht der keten:

$$\frac{0.0002 \cdot T}{n} \cdot 2 n' \cdot \log \frac{\alpha_1 \cdot C_1}{\alpha_0 \cdot C_0} \text{ volt, waarin } n \text{ de (gelijke) waardigheid der ionen en } n' \text{ het transportgetal van het anion is in een verdunde oplossing van het zout.}$$

Slechts als de diffusiepotential aan de grens der beide oplossingen verwaarloosd worden mag (wanneer de bewegelijkheid der ionen weinig verschilt, of wanneer door een der beide bekende kunstgrepen ¹⁾ de diffusiepotential tot een verdwijnend kleine waarde gereduceerd is), geldt de eenvoudige formule voor de electromotorische kracht der

$$\text{concentratieketen: } E = \frac{0.0002 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{\alpha_1 \cdot C_1}{\alpha_0 \cdot C_0} \text{ volt.}$$

Een denkbeeld van de grootte der diffusiepotentialen tusschen verschillend verdunde oplossingen van zouten van mono-valente ionen geeft de volgende berekening, geldend voor concentraties van 0.1 N. en 0.01 N. en 18° C. (291° abs.). De gegevens vindt men in: KOHLRAUSCH-HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Tab. 2 und 8a (1898).

$$E_{\text{diff. } 0.1 \rightleftharpoons 0.01} = \frac{V - U}{U + V} \cdot 0.058 \cdot \log \frac{\alpha_1 \cdot 10}{\alpha_0} \text{ volt.}$$

$$\text{KCl : } u = 65.3 \text{ coul., } v = 65.9 \text{ coul.; } \alpha_1 = 0.855, \alpha_0 = 0.934.$$

$$E_{\text{diff. } 0.1 \rightleftharpoons 0.01} = + 0.0003^- \text{ volt.}$$

1) I. Tusschen de beide verdunde oplossingen wordt een meer geconcentreerde oplossing (3 normaal b.v.) van een zout geschakeld, waarvan de ionen vrijwel dezelfde bewegelijkheid hebben. Als zoodanig komen oplossingen van KCl, van KNO₃ en van NH₄NO₃ in aanmerking; zie: TOWER, Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 200 (1896); zie ook: BJERRUM, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 438 (1905).

II. Men lost den electrolyt niet in zuiver water maar in een oplossing van een zout op, dat het anion gemeen heeft met den te onderzoeken electrolyt en tot een betrèkkelijk veel grootere concentratie opgelost is; zie in de eerste plaats: (NERNST-) BUGARSZKY, Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 150 (1897).

AgNO_3 : $u = 55.7$ coul., $v = 60.8$ coul.; $\alpha_1 = 0.813$, $\alpha_0 = 0.933$.

$E_{\text{diff. } 0.1} \gg 0.01 = + 0.0024$ volt.

HCl : $u = 318$ coul., $v = 65.9$ coul.; $\alpha_1 = 0.914$, $\alpha_0 = 0.964$.

$E_{\text{diff. } 0.1} \gg 0.01 = - 0.0372$ volt.

De algebraïsche som der elektroden-potentialen, $0.058 \cdot \log. \frac{\alpha_1 \cdot 10}{\alpha_0}$, is voor AgNO_3 0.0545 volt, voor HCl 0.0567 volt. De totale electromotorische kracht is derhalve voor

AgNO_3 : 0.0545 volt $+ 0.0024$ volt = 0.0569 volt;

voor HCl : 0.0567 volt $- 0.0372$ volt = 0.0195 volt.

Opmerking. Ter afleiding van de formule voor de electromotorische kracht is in het bovenstaande voorondersteld, dat het besproken diffusieproces isotherm en omkeerbaar verlopen zou.

OSTWALD, Grundriss der allgem. Chemie, 485 (1909), zegt, dat een keten omkeerbaar zijn zal, als het proces, door den doorgang van den elektrischen stroom in de eene richting veroorzaakt, door een tegengesteld gerichten stroom in de tegengestelde richting verlopen zal, en dat deze voorwaarde in al die gevallen vervuld zal zijn, waarin deze tegengestelde reactie mogelijk is; voor korte tijdsruimten, voegt hij er bij, zal de omkeerbaarheid wel altijd aan te nemen zijn, en hij wijst er op, dat bij het gebruik van wisselstroom tot meting van het geleidingsvermogen van electrolyten zich geen afwijkingen van de wet van OHM hebben voorgedaan, ook bij zeer nauwkeurige onderzoekingen daaromtrent. Toch is in te zien, dat het begrip „omkeerbaarheid” op deze wijze niet nauwkeurig genoeg bepaald is met het oog op de hierboven doorgevoerde berekeningen: de „vrije energie” zal daarom nooit in haar volle bedrag als elektrische arbeid in den sluitdraad te voorschijn komen, omdat steeds in het element zelf de z.g.n. Joulesche warmte ontwikkeld wordt tengevolge van de wrijving, die de langs krachtlijnen gerichte beweging der ionen vergezelt en die door een arbeidsprestatie ieder oogenblik moet overwonnen worden. Gaat daarna een elektrische stroom in de tegengestelde richting door het element, dan zal de arbeid, die aldus op het systeem moet worden aangewend om den oorspronkelijken toestand te herstellen, den eerst verkregen uitwendigen elektrischen arbeid moeten overtreffen met een bedrag, dat zelfs meer dan de eerstontwikkelde Joulesche warmte zijn zal, daar thans wederom Joulesche warmte ontwikkeld wordt. De gegeven berekeningen gelden echter alleen als de energie, die ten opzichte van den eind-

toestand „vrij” was, gelijk aan den uitwendigen arbeid is, die langs electrischen of langs osmotischen weg isotherm en omkeerbaar kan worden verkregen. Daarom wordt de omkeerbare leiding van het diffusieproces gedefinieerd als die, waarbij dezelfde hoeveelheid uitwendige arbeid, die in de eene richting verkregen werd, in tegengestelde richting op het systeem aangewend, in alle opzichten den oorspronkelijken toestand zal herstellen. In de bovenstaande formules stelt de grootheid E de spanning voor, als het concentratie-element niet in actie is: bij het formuleeren er van werd over de wrijving der ionen niet gesproken, de *berekening* geschiedde met behulp van een denkbeeldig proces, zooals ter berekening van den langs osmotischen weg verkrijgbaren uitwendigen arbeid de semipermeabele wand gedacht werd. Het is *POGGENDORFF* geweest, die in zijn „compensatie-methode” (1842) een middel gegeven heeft, om een electromotorische kracht te *meten* door een bekende tegengestelde spanning, zoodat het element bij de meting geen stroom geeft.

De energie, die als maximale hoeveelheid uit de omgeving aan het door den draad gesloten denkbeeldig element (waarin ionenwrijving niet optreedt) is toegevoerd; toen $n \cdot F$ coulombs in strooming kwamen, zal in het niet denkbeeldige geval (waarin door ionenwrijving Joulesche warmte wordt ontwikkeld) niet maximaal zijn, indien $n \cdot F$ coulombs zich in den stroomkring zullen bewegen hebben: gedurende het proces werd die warmte aan de omgeving afgestaan. Derhalve is dan [de electrische uitwendige arbeid] = [de maximale hoeveelheid uit de omgeving aan te voeren energie] — Joulesche warmte of: $K \cdot n \cdot F = E \cdot n \cdot F - \text{Joulesche warmte}$, waarin K de spanning van het element in actie voorstelt, d. i. de *klemspanning*. Deze Joulesche warmte is in het algemeen de warmte, die ontwikkeld wordt in een geleider (hier met weerstand W_e) als er $n \cdot F$ coulombs doorgestroomd zijn met een bepaalde stroomsterkte (hier I) en dus gelijk aan het product van [het potentiaalverschil aan de uiteinden van den geleider] en [$n \cdot F$] volt-coul., dus volgens de wet van *OHM* gelijk aan $W_e \cdot I \cdot n \cdot F$ volt-coul. Derhalve: $K = E - W_e \cdot I$. Daar I in den geheelen stroomkring dezelfde waarde heeft, dus ook in den sluitdraad waarvan de

weerstand W_d is, is: $I = \frac{K}{W_d}$.

$$\text{Dus} \quad E = K + W_e \cdot \frac{K}{W_d} = K \left(1 + \frac{W_e}{W_d} \right).$$

K kan dus alleen dan aan E gelijk gesteld worden, als de weer-

stand van het element ten opzichte van dien van den sluitdraad te verwaarloozen is.

Graphisch is het verband van E en K in figuur 2 verduidelijkt, waarin weergegeven is, dat de potentiaalsprongen AP_0 en BP_1 van oplossing naar electrode in geen geval gewijzigd worden ¹⁾, maar dat het potentiaalverschil tusschen de polen van het werkende element ten opzichte van een zekere nul-waarde kleiner is dan de electromotorische kracht van het element in rust, tengevolge van het potentiaalverval in het werkende element zelf.

$EP_1P_1 = E - K = BC = W_e \cdot \text{tg. } \alpha$, derhalve is $\text{tg. } \alpha = I$.

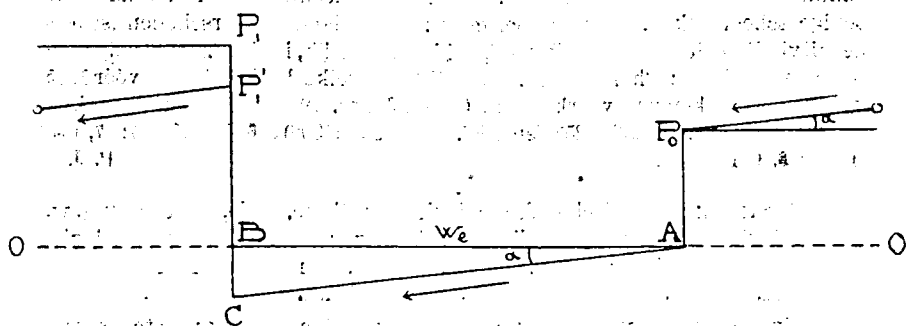


FIG. 2

Slotwoord. Ten opzichte van de ionenbewegelijkheden U en V, die ook in dit artikel een rol gespeeld hebben, behoort ten slotte nog te worden opgemerkt, dat uit de bepalingen der transportgetallen haar verhouding berekend wordt, alsof deze bij de gegeven verdunning de waarde heeft, die aan het quotient der ionenbewegelijkheden in uiterste verdunning toekomt. Hetzelfde geldt voor de berekening van den dissociatiegraad α . Aannemend, dat slechts de vrije ionen de electriciteit geleiden, formuleert men: $\alpha = \frac{\lambda_p}{F(U' + V')}$ en substitueert daarin: $\lambda_{\infty} = F \cdot (U + V)$, de gelijkheid van U' en V' aan U en V vooronderstellend.

Het behoeft verder geen betoog, dat met het bovenstaande en met het vorige artikel slechts beoogd werd, eventuele moeiten te voorkomen, die de bestudie van twee der belangrijkste hoofdstukken der electrochemie in den regel met zich brengt.

Rijswijk. (Z.-H.), Jan. 1912.

¹⁾ Zie: LORENTZ, Beginselen der natuurkunde, 403 (1906).

Boekaankondigingen.

Catalogus van boeken in Noord-Nederland verschenen van den vroegsten tijd tot op heden. Samengesteld door de tentoonstellingscommissie der Nationale Tentoonstelling van het boek, Juni—Augustus 1910. Uitgave van de Vereeniging tot bevordering van de belangen des boekhandels. IX: Wis en natuurkunde: 's-Gravenhage, MARTINUS NIJHOFF, 1911, 95 blz. + personenregister, f 1.—

Zooals uit een bijgevoegd prospectus blijkt, zijn vertalingen, brochures, school- en kinderboeken niet opgenomen. „Hoofdzakelijk was het er om te doen een overzicht te geven van de goede, oorspronkelijke werken, die in ons land zijn uitgegeven”.

Bepalen wij ons tot de rubriek „scheikunde” (de „toegepaste scheikunde” komt onder „technologie” voor in afl. X), dan valt het betrekkelijk kleine aantal der opgenomen boeken op. Het zijn er slechts ruim 100, waaronder eenige schoolboeken. Dat er veel meer in Nederland zijn verschenen „sedert de uitvinding der boekdrukkunst”, blijkt al dadelijk, indien men de volgende lijsten raadpleegt: Chem. Jaarb. 1905-'06 (in welks boekenlijst de vóór 1865 verschenen boeken nog voorkomen), Chem. Jaarb. 1909-'10; Chem. Weekbl. 3, 99—123 (1906); 5, 235—253 [en 280], 857—862 (1908); 6, 546 (1909); 7, 696 (1910); 8, 601 (1911).

W. P. J.

C. STIEPEL, Chemische Technologie der Fette, Oele, Wachse u. s. w. (Dritte Lieferung der Einzelschriften zur chemischen Technologie, herausgegeben von TH. WEYL). Leipzig, JOHANN AMBROSIUS BARTH. X, 146 Seiten mit 22 Abbildungen im Text. Preis M. 5.—

Schrijver heeft de kunst verstaan in een zeer kort bestek veel te leveren. Helder geschreven, van duidelijke afbeeldingen en statistische gegevens voorzien, kan het boek ieder zeer ter lezing aanbevolen worden. In het bijzonder zal het den analyticus bij voorkomende technologische kwesties welkom zijn.

J. J. P.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Prof. VAN ITERSOM, hoogleeraar aan de Technische Hoogeschool te Delft, heeft zijn studenten medegedeeld dat hij het, eenigen tijd geleden door hem ontvangen aanbod, om op te treden als hoofd van het laboratorium van het Nederlandsch-Indische Suikersyndicaat heeft afgeslagen. Men vreesde sterk het tegenovergestelde en het bericht is dan ook met vol-doening ontvangen.

(„N. R. Ct.”)

Door B. en W. van Amsterdam is aan den Raad overgelegd een verzoek van den Heer J. J. VAN LAAR om hem om gezondheidsredenen met ingang op 1 Januari 1912 eervol ontslag te verleenen uit zijne betrekking van lector aan de Universiteit.

Onder overlegging van het daarover door Curatoren der Universiteit uitgebracht advies, hebben B. en W. aan den Raad voorgesteld, dit eervol ontslag, zooals nader door adressant is gevraagd, met ingang op 1 April 1912 te verleenen.

Door den Gemeenteraad is nu den 31^{sten} Januari het gevraagde eervol ontslag verleend, ingaande 1 April 1912.

Aan de H.B.S. te Apeldoorn is benoemd tot tijdelijk leeraar Dr. I. J. RINKES te Utrecht.

Bij beschikking van den Minister van Binnenlandsche Zaken is ingetrokken een beschikking van 27 December, voor zooveel betreft de benoeming van Mej. J. A. VAN TOORENBURG tot assistente voor de pharmacie aan de Rijks-universiteit te Leiden en is tot assistent voor de pharmacie aldaar benoemd de Heer M. H. P. SITSSEN, apotheker te Amsterdam.

De Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel, heeft, voor het tijdvak van 1 Februari tot en met 31 Augustus, benoemd tot assistent bij de natuurlijke historie aan 's Rijks veeartsenijsschool te Utrecht, Dr. J. OLIE JR., aldaar.

Verslagen van de vergaderingen van den Leidschen Chemischen Kring van 18 Januari en 2 Februari zullen in een der eerstvolgende afleveringen worden opgenomen.

Bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations is te vervullen de betrekking van assistent, aanvankelijk met standplaats te Wageningen, op eene aanvangs-jaarwedde van f 1400.

Slechts zij die met gunstigen uitslag de studie voor doctor in de scheikunde, die voor doktor in de artsnijbereikunde of die voor scheikundig ingenieur, apotheker of landbouwkundige hebben volbracht, kunnen voor deze betrekking in aanmerking komen.

Sollicitanten moeten zich vóór 5 Februari a.s. bij gezegeld, tot den directeur-generaal gericht, adres, onder overlegging hunner stukken en opgave van hunnen leeftijd, wenden tot den directeur van het Rijkslandbouwproefstation te Wageningen, bij wien nadere inlichtingen zijn te bekomen.

In „Teysmannia” van 1911, Nos. 10 en 11, is verschenen een opstel van Dr. A. W. K. DE JONG te Buitenzorg, waarin kritiek wordt uitgeoefend op de bepaling van het drijfvermogen van kapok en van katoen volgens GRESHOFF (Chem. Jaarb. 1910—11, 256) en een gewijzigde methode wordt voorgesteld. Naar wij hopen, zal de schrijver die in een „laboratoriummededeeling” nader voor ons Weekblad willen beschrijven.

Een onzer lezers heeft de vriendelijkheid mede te deelen — naar aanleiding van het berichtje over casemefabricage in de afl. van 20 Januari — dat in Brabant in de buurt van Zevenbergen op kleine schaal caseïne wordt bereid en dat onlangs te Meppel is opgericht de naaml. vennootschap „Holland Casein Works”.

Ingekomen verhandeling.

L. TH. REICHER en F. C. M. JANSEN, Refractometrische bepaling der sterkte van formaldehyde-oplossingen.

Vraag en aanbod.

Ter overname gevraagd:

WEDEKIND, Magnetochemie.

Ter overname aangeboden:

Een weinig gebruikte platinakroes met deksel, wegende 19³/₄ gram.

Brieven aan de Redactie te zenden.

Correspondentie.

G. D. v. C. te A. Dank voor Uwe zending voor de Boekenlijst in het Chem. Jaarb.

R. te Z en V. te O. In de volgende afl. zullen Uw vragen beantwoord worden.

N. te R. SAMUEL SMILES' „Life and Labour" (Characteristics of Men of Industry, Culture and Genius) is, evenals zijn „Self-Help", verschenen in MURRAY'S Shilling Library (cloth 1 s. net), London, JOHN MURRAY.

De Heer C. te G. schrijft nader over de gewenschte vuurvaste steen:

In deze gemeente wordt voor de scholen enz. gebruik gemaakt van kachels (z.g. salamanders), die voorzien zijn van een voering van vuurvaste steen. Men heeft nu echter zeer veel last van het vastbakken der sintels aan de voering; deze moesten losgehakt worden, waardoor de voering slechts een korten levensduur heeft. Nu wilde men in plaats van die voering een specie aanbrengeu, die de noodige vuurvastheid heeft, niet te sterk krimpt, niet met de sintels vastbakt en gemakkelijk aan te brengen is. De prijs is van minder belang. Misschien wil de Heer A. V. of een andere lezer hiervoor een specie aangeven.

Een onzer lezers is zoo vriendelijk, naar aanleiding van hetgeen werd vermeld over de oxydatie van aminonia in waterige oplossing, te wijzen op de onderzoekingen van D. BERTHELOT en GAUDECHON over de oxydatie van ammonia tot nitriet onder invloed van ultraviolette stralen (Compt. rend. 152, 522 (1911)).

P. te M. In het „Nederl. Tijdschr. v. Geneesk." van 20 Jan. 1912 maakt de Heer L. Vos, arts te Amsterdam, in verband met de giftige eigenschappen van methylalkohol, opmerkzaam op het voorkomen er van in een „haarwassing, die reeds oogafwijkingen bij de gebruikers heeft tot stand gebracht." „In het Formularium Medicam. Nederl. komt de lotio contra pediculosin voor, een preparaat bereid met 200 gram methylalcohol. Van dit haarwater wordt in de fondspraktijk een groot gebruik gemaakt."

De Redactie van bovengenoemd Tijdschrift wijst in de afl. van 27 Jan. 1912 op het foutieve van deze opmerking. Het aangehaalde praeparaat toch wordt bereid met spir. methylatus (80%) 200 en aq. comm. 100. De spir. methylatus is geen methylalkohol, doch brandspiritus, dus een mengsel van 100 vol. aethylalkohol met slechts 7½ vol. houtgeest. In het bedoelde mengsel komen derhalve op 300 c.c. nog geen 15 c.c. houtgeest (resp. methylalkohol) d. i. ongeveer 5% voor.

„Aan de geneeskundigen wordt overgelaten de beoordeeling of dit percentage bij uitwendig gebruik als hoofdwassing nadeelig zal kunnen zijn."

Wij kunnen hieraan toevoegen, dat in den bovengenoemden houtgeest naast methylalcohol ook aceton en andere stoffen voorkomen.

Over het denatureeren van alcohol zal in de volgende afl. nog een en ander worden medegedeeld.

B. te A. Een meertalig chemisch woordenboek bestaat, volgens informatie bij den boekhandel, niet. Wellicht echter kent een onzer lezers er een.

J. te G. en R. te A. De bedoelde afdrucken van de oude Boekenlijst worden eerstdaags aan Uw adressen verzonden.

B. te H. a. S. De poging van het Alg. Bestuur om reductie te krijgen op de vrachtprijzen naar Amerika zijn bij de Holland-Amerika-lijn niet geslaagd. Haar booten zijn in dien tijd van het jaar totaal uitverkocht. Het Bestuur zal echter trachten het Congresbestuur te overreden zijn invloed aan te wenden om reductie te verkrijgen op de Engeland-Amerika-lijnen.

V. te U. De bedoelde reeks deelen van de Ber. deutsch. chem. Ges. is reeds verkocht.

Hun, die niet per post een antwoord ontvangen van de Redacteur, naar aanleiding van een of ander schrijven, wordt verzocht de Correspondentie-rubriek te raadplegen.



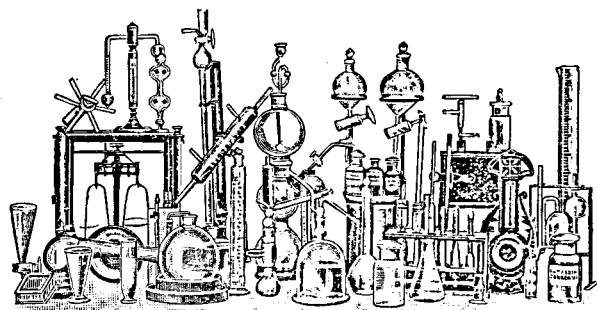
Gebriikt steeds voor Owe **senekundige proeven** beter en goedkooper dan
het Rheinische Laboratoriumglas, het bekende JENAGLAS
 der Rheinische Glashütten Act Gesellsch. te Köln, Ehrenfeld.

Monsters ten dienste!

Vraagt prijs!

Alléénverkoop voor NEDERLAND en KOLONIËN: **M. SANDWIJK.**

Fabriek van Natuurkundige Instrumenten - Jonker Fransstraat 122, ROTTERDAM.
 EN GROS. EN DETAIL.



Thermometers, areometers, glazen buizen, verdeelde glazen toestellen, demonstratie-toestellen voor universiteiten, onderzoekings-toestellen en laboratorium-benoodigheden voor wetenschappelijke en industriële laboratoria, dienende voor het onderzoek van suiker, melk, bier, wijn, oliën en vetten voederstoffen, meststoffen, cement, ijzer, goud, buskruit, explosiestoffen, zuren en chemische producten v. elken aard.

Toestellen op het gebied der chemie, bacteriologie en physica.

ADALBERT LANGGUTH, ILMENAU IN THUR. Duitschland.
 FABRIEK VAN LABORATORIUM-BENOODIGDHEDEN.

BOEKVERKOOPING

BIJ

BURGERSDIJK & NIERMANS,

„Templum Salomonis” **LEIDEN,**

uitsluitend op het gebied der Geneeskunde, **CHEMIE, PHARMACIE** en Natuurwetenschap, waarbij o. a. op **VRIJDAG 23 FEBRUARI** de boekerij van een Oud-Hoogleeraar in de **Chemie**, bevattende vele periodica, handboeken, curiosa chemica et pharmaceutica, enz. -- Catalogus (3292 nrs.) is verkrijgbaar. Toezending tegen **20 cts.** Te zien 19 en 20 Februari.

gestelde **Vloeistoffen** voor **Maat-analyse.**

Koninklijke

Pharmaceutische Handelsvereniging

Fabriek van Chemische en Pharmaceutische Producten.

— AMSTERDAM.

EEN UITVOERIGE BESCHRIJVING

VAN DEN

INTERFEROMETER VAN ZEISS

IS OPGENOMEN IN DE
MAANDELIJSCHE AANTEKENINGEN
VAN NOVEMBER

welke door de N.V. $\frac{1}{h}$ J. C. Th. MARIUS, te Utrecht
worden uitgegeven.

Verschenen bij D. B. CENTEN:

ORGANISCHE ANALYSE

I

**Algemeen gedeelte en Analyse der meest voorkomende
Organische Zuren, Vetstoffen, Suikers en Alkaloiden**
door **Dr. N. SCHOORL,**

Hoogleraar aan de Universiteit te Utrecht.

Ingenaaid f 2.90, ingenaaid met wit papier doorschoten f 3.25, gebonden f 3.25.

*Het komt ons voor, dat Prof. Schoorl den Nederlandschen Scheikundigen een
goeden dienst bewijst met de uitgave van dit boek. Het is bijzonder overzichtelijk
en practisch ingericht.*
Chemisch Weekblad 1912, No. 4.



Fig. 79.
Berlijnsche vorm.

Men wordt verzocht
op het fabrieksmerk, een
blauwe pijl

W. Haldenwanger

Haldenwanger-Porcelainen

KROESJES

voor analytisch gebruik,
uitnemend, weerstand
biedend tegen sterke
temperatuurswisselingen.



Fig. M.F.
Meissen-
sche vorm.

onder het glazuur, te
leeten.

**Porcelainfabriek
SPANDAU.**

