

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 31.

31 Juli 1915.

12^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mededeeling van den Redacteur. — Prof. Dr. A. SMITS, De passiviteit van ijzer. — Boekaankondiging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — E. C. SUTHERLAND, Octrooien. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

F. TH. HENDRIKSZ, scheik. ing., Sweelinckstraat 105, 's Gravenhage,
A. H. KERSTJENS, scheik. ing., Stationssingel 39a, Rotterdam,
A. KNETEMANN, scheik. ing., Kleverpark 66, Haarlem,
G. D. E. EVERSMAAN, scheik. ing., Valkenboschlaan 7, 's Gravenhage,
J. J. SCHILTHUIS, techn. stud., Heemraadssingel 1180, Rotterdam,
M. VAN SON PZD., techn. stud., Burgwal 16, Delft,
Mej. A. J. H. KAM, scheik. ing., Mierlo'sche weg 14, Helmond.

Candidaat-Lid:

B. C. J. VAN DER MEER, chem. cand., Cornelis Houtmanstraat 10, Utrecht,
voorgedragen door Dr. W. P. JORISSEN en Dr. P. A. MEERBURG.

Adresveranderingen:

Mej. P. J. F. NIEUWLAND, Nudestraat 33, Wageningen.
F. W. LUTTER, scheik. ing., Leidsche kade 56, Amsterdam.
Dr. J. SACK, Paramaribo, Suriname.
W. STURM, scheik. ing., Bedrijfsleider bij de Firma J. ELIAS, Rechterstraat
41A, Eindhoven.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

Mededeeling van den Redacteur.

Men wordt verzocht al hetgeen voor den druk bestemd is op één zijde van het papier te schrijven, liefst met de schrijfmachine (behalve formules). De voor den zetter vreemde woorden schrijven men, indien men de pen gebruikt, vooral duidelijk.

De Redactie-commissie adviseert over stukken grooter dan 8 blz. druks of met meer dan twee figuren, en beslist over polemische stukken.

W. P. JORISSEN.

DE PASSIVITEIT VAN IJZER

DOOR

A. SMITS.

1. Inleiding.

KEIR ¹⁾ was de eerste, die, nadat BERGMAN ²⁾ eenige proeven op dit gebied had beschreven, in 1790 ontdekte, dat ijzer, in zilvernitraat-houdend sterk salpeterzuur gedompeld, overgaat in een toestand, waarin het niet meer in staat is zilver neer te slaan, welke toestand echter door krassen, of door aanraking met een gewoon stuk ijzer, weer kan worden opgeheven.

Dit verschijnsel, hoe interessant ook, trok in den beginne weinig de aandacht en was dan ook spoedig weer geheel vergeten, totdat het 37 jaar later, in 1827, door WETZLAR ³⁾ opnieuw werd ontdekt.

Bestudeerd werd dit verschijnsel echter eerst in 1836 en wel ongeveer gelijktijdig door FARADAY ⁴⁾ en door SCHÖNBEIN ⁵⁾. Deze laatste was het, die daarbij de minder gelukkige benaming van „passiviteit” invoerde, welk woord door de latere onderzoekers trouw is overgenomen.

Sinds dien tijd is het verschijnsel van de passiviteit door een groot aantal chemici en physici onderzocht, en zijn er een aantal theoriën opgesteld, die echter geen van alle de verschillende ontstaanswijzen en de eigenschappen van den passieven toestand uit een en hetzelfde gezichtspunt konden verklaren, waardoor zij dan ook weinig succes hebben gehad.

2. Het optreden der passiviteit langs zuiver chemischen weg.

Na deze zeer korte inleiding wil ik er toe overgaan, het eigenaardige van den passieven toestand nader te bespreken.

Wanneer men een blank stuk ijzer, aan een platinadraad bevestigd, in een oplossing van kopersulfaat dompelt, dan gaat het onedele metaal ijzer in oplossing en het koper slaat tegen het ijzer neer. Dit proces is reeds zéér lang bekend en de ouden, die zich meer uit-sloofden dan wij om zich poëtisch uit te drukken, beschreven dit

¹⁾ Phil. Trans. 80, 374 (1790).

²⁾ Dissert. de phlog. quantitate in metallis.

³⁾ Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. 49, 470; 50, 88, 129 (1827).

⁴⁾ Phil. Mag. 9, 61 (1846). ⁵⁾ Pogg. Ann. 37, 390, 590 (1836).

verschijnsel met de woorden: „Mars legt zijn wapenrusting af en trekt het kleed van Venus aan”.

Herhaalt men deze proef op een eenigszins andere manier; dompelt men n.l. het ijzer eerst in sterk salpeterzuur en daarna in een oplossing van kopersulfaat, dan gebeurt er niets. Thans is het ijzeroppervlak, zooals SCHÖNBEIN zei, passief, en het ijzer is in de spanningsreeks verhuisd naar edeler gewesten en is edeler geworden dan zilver.

Spanningsreeks.

Pot. sprong metaal-electrolyt
metaalionenconc. = 1 N.

K	— 3.2	volt.
Na	— 2.8	"
Mg	— 1.55	"
Zn	— 0.76	"
Fe	— 0.43	"
Cd	— 0.40	"
Pb	— 0.32	"
Co	— 0.29	"
Ni	— 0.22	"
Pb	— 0.12	"
Sn	— 0.10	"
H	± 0.00	"
Cu	+ 0.34	"
Ag	+ 0.80	"
Hg	+ 0.86	"
Au	+ 0.5	"

Deze toestand, die sterk meta-stabiel is, kunnen wij door een lichten slag of door het ijzer te buigen of te krassen gemakkelijk weer in den stabielen actieven toestand overvoeren. Doen wij dit, dan zien wij dat de activiteit het eerst optreedt op de plaats van aanraking en zich dan verder gelijkmatig over het geheele oppervlak uitbreidt. Herhalen wij de proef van KERR en plaatsen wij ijzer in AgNO_3 -houdend HNO_3 , dan zien wij duidelijk, dat het ijzer aanvankelijk onedeler is dan zilver en zilver in zwarten, fijn verdeelden toestand op het ijzer neerslaat, doch daarna lost het zilver weer op, waaruit volgt dat het ijzer thans oppervlakkig edeler dan zilver geworden is.

3. Het optreden der passiviteit bij het anodisch oplossen.

Het ijzer kan men ook nog langs een anderen weg in den passieven toestand brengen, n.l. door ijzer electrolytisch op te lossen, d. w. z. tot anode te maken in een waterige oplossing van zwavelzuur, salpeterzuur, een sulfaat of een nitraat enz.

In oplossingen van chloriden, bromiden en jodiden gelukt dit echter niet!

4. De oxydtheorie en hare bezwaren.

Zooals ik zooeven reeds heb opgemerkt, heeft het niet aan pogingen ontbroken om dit merkwaardige verschijnsel, dat zich op volkomen dezelfde wijze bij *zuiver electrolytisch ijzer* voordoet, te verklaren.

FARADAY meende, dat het oppervlak van het passieve ijzer was geoxydeerd of dat de ijzerdeeltjes de zuurstof op de een of andere wijze gebonden hielden. Dit laatste duidde FARADAY aan met de woorden: „not an actual oxidation but a relation”. Als FARADAY thans kon zeggen wat hij toen zoo vaag aangaf, dan zou hij zeggen: „ik meen, dat het ijzer oppervlakkig is geoxydeerd, of dat zich een oplossing van zuurstof in ijzer heeft gevormd”.

Laat ons eerst nagaan hoe het staat met de waarschijnlijkheid van de oxydtheorie. Tegen deze theorie zijn ernstige bezwaren aan te voeren!

MÜLLER en KÖNIGSBERGEN ¹⁾ hebben n.l. het reflecteerend vermogen van passief en actief ijzer onderzocht en gevonden, dat dit van deze twee toestanden van ijzer volkomen hetzelfde is.

Dat zéér dunne oxydhuidjes het reflecteerend vermogen van een metaal sterk beïnvloeden, toonden zij aan, door op een platinaspiegel waarvan het reflecteerend vermogen was bepaald een uiterst dun laagje PbO_2 , n.l. van een dikte van 0.8μ neer te slaan en daarna weer het reflecteerend vermogen te meten. Zij vonden toen, dat het reflecteerend vermogen van den spiegel daardoor sterk was teruggedaan, en daar de optische constanten van de bekende ijzeroxyden en hydroxyden weinig van die van PbO_2 verschillen, komen zij tot de conclusie, dat het passieve ijzer niet met een oxydhuidje is bedekt.

Een ander bezwaar tegen de oxydtheorie is de groote breekbaarheid, die dit huidje zou moeten bezitten, en bovendien de eigenaardige wijze, waarop het zou moeten verdwijnen.

Verder is gebleken, dat passief ijzer in den actieven toestand overgaat, wanneer men het dompelt in water van 80° . Ook dit pleit niet voor de oxydtheorie, want men kan moeilijk aannemen, dat een oxydhuidje, hetwelk niet in sterk salpeterzuur oplost, dit wel doet in zuiver water van 80° .

Maar nog veel bedenkelijker wordt het voor de oxydtheorie, wanneer men ziet, dat de passieve toestand van ijzer kan worden opgeheven door het ijzer in contact te brengen met oplossingen, die Cl' -, Br' - en J' -ionen bevatten.

Dit kan worden aangetoond door een ijzeren plaat, waaraan een armpje is gevijld, zooals in fig. 1 is aangegeven, eerst in sterk HNO_3 en dan in een geconcentreerde oplossing van CuSO_4 te dompelen, en vervolgens het armpje in contact te brengen met een oplossing van KCl resp. KBr of KJ , waardoor bijna onmiddellijk de passiviteit wordt

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 659 (1907); **15**, 742 (1909).

opgeheven. Sublimaat is in dit opzicht inactief, waaruit volgt dat de activeerende werking bij KCl door de Cl⁻-ionen wordt uitgeoefend.

Voor al deze laatste proeven pleiten tegen de oxydtheorie, en zij pleiten evenzeer tegen de aanname, dat het oplossen van zuurstof in ijzer of, zooals FREDENHAGE¹⁾ meent, een zuurstofbelading de oorzaak der passiviteit zou kunnen zijn.

Ik wil nu niet beweren, dat met deze proeven bewezen is, dat passief ijzer *niet* met een oxydhuidje is bedekt, maar ik geloof wel hiermede te hebben aangetoond, dat, wanneer men een oxydhuidje aanneemt, men gedwongen is aan dit oxydhuidje eigenschappen toe te kennen, die men nog nooit bij eenig huidje en evenmin bij eenig oxyd heeft waargenomen.

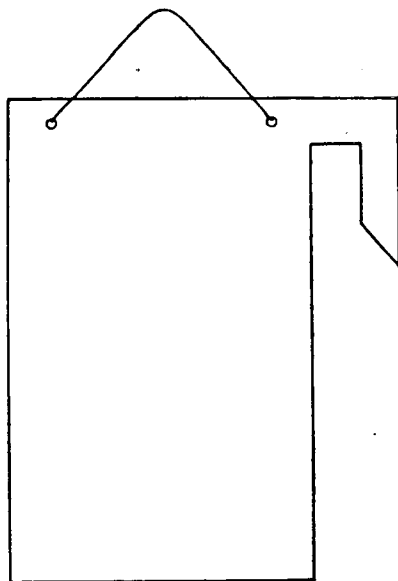


Fig. 1.

5. Het proces van het anodisch oplossen en het verschijnsel der anodische polarisatie.

Om nu het essentieele van het passiviteitsverschijnsel in te zien, moeten wij het optreden der passiviteit bij anodische polarisatie wat nauwkeuriger nagaan, doch daartoe dien ik van te voren een en ander op te merken omtrent het anodisch oplossen van een metaal.

Wanneer wij een staaf van het onedele metaal M in een verdunde oplossing van zijn sulfaat dompelen, zal dit metaal metaalionen in oplossing zenden, waardoor het een negatieve lading verkrijgt (zie fig. 2).

Aan dit oplossings-proces komt een einde, en er stelt zich een electromotorisch evenwicht in door de vorming van een elektrische dubbellaag in de grenslaag tusschen metaal en electrolyt, bestaande uit electronen in het metaal en b.v. M⁺-ionen in den electrolyt.

Maken wij nu M tot anode, dan wil dit zeggen, dat wij aan dit metaal electronen onttrekken, waardoor het electromotorische evenwicht wordt verbroken. De metaalionen, die door de onttrokken electronen in de grenslaag werden vastgehouden, verwijderen zich uit de

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 1 (1903).

grenslaag, en de potentiaalsprong tusschen metaal en electrolyt zou

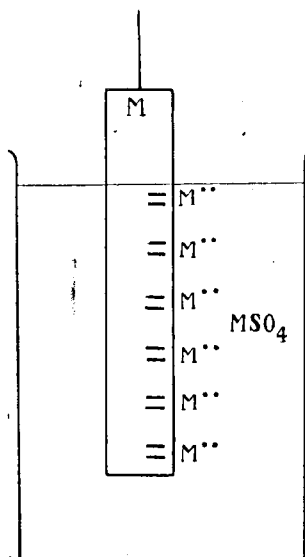


Fig. 2.

minder sterk negatief worden, wanneer het metaal niet in staat was onmiddellijk opnieuw metaalionen in oplossing te brengen, totdat de oorspronkelijke potentiaalsprong, die bij het electromotorische evenwicht behoort, weer is bereikt.

Het is nu duidelijk, dat het geheel zal afhangen van de snelheid, waarmede het metaal in staat is zijn ionen in oplossing te zenden, of bij het anodisch oplossen van dit metaal een verandering van den potentiaalsprong of m.a.w. *polarisatie* zal kunnen worden geconstateerd.

Het is denkbaar, dat bij een zekere stroomdichtheid de oplossingsnelheid van een metaal niet meer toereikend is om het electromotorisch evenwicht practisch te handhaven, en dan zal in het hierboven

onderstelde geval de potentiaalsprong kleiner negatief worden. Bij voortdurende vergrooting van de stroomdichtheid zou de potentiaalsprong zelfs van teeken kunnen veranderen en een zoodanige positieve waarde kunnen bereiken, dat de SO_4 -ionen hun lading aan het metaal afstaan, zoodat zich aan de anode O_2 ontwikkelt.

Nu is het de vraag of deze beschouwingen plausibel zijn; velen zullen de meening zijn toegedaan, dat het metaal zich steeds met oneindig groote snelheid met zijn grenslaag in evenwicht stelt!

Hoe het ook zij, het is zeker, zooals wij direct zullen zien, dat het optreden der passiviteit niet veroorzaakt wordt door het hier beschouwde *physische vertragingverschijnsel*.

6. Anodische polarisatie van ijzer.

Wij zullen nu nagaan wat er bij ijzer wordt waargenomen, wanneer wij dit metaal anodisch gaan oplossen in een oplossing van FeSO_4 . Om nu het bijzondere beter in het oog te doen springen, wil ik eerst de aandacht op het gedrag van zilver in een oplossing van AgNO_3 en van ijzer in een oplossing van FeCl_2 vestigen, doch voor ik daartoe overga dien ik met een enkel woord mede te deelen, op welke wijze de potentiaalsprong tusschen anode en electrolyt tijdens het electrolytisch oplossen werd gemeten.

A en B (zie fig. 3) zijn twee metaalplaatjes, gedompeld in een oplossing van een zout van het metaal. A wordt met een positieve en B met een negatieve pool van een batterij verbonden. Verder brengt men in den elektrolyt een buis met snavelvormig uiteinde en wel zoodanig, dat de onderste vertikale opening tegen de anode rust. Verbindt men nu de vloeistof in deze buis door middel van een hevel met een kalomel-electrode, dan kan, men ook tijdens het oplossen van de anode het verschil in potentiaalsprong tusschen anode-electrolyt en kalomelelectrode-electrolyt bepalen, waaruit dan de verandering volgt, die de potentiaalsprong anode-electrolyt ondergaat. Die veranderingen noemt men de *polarisatie*, en in dit geval de *anodische polarisatie*.

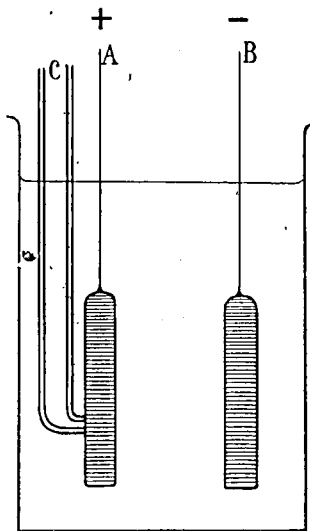


Fig. 3.

De lijn, die aangeeft de anodische polarisatie als functie van de stroomdichtheid, heeft nu voor *zilver in zilvernitraat* een gedaante, als aangegeven is in de volgende figuur 4.

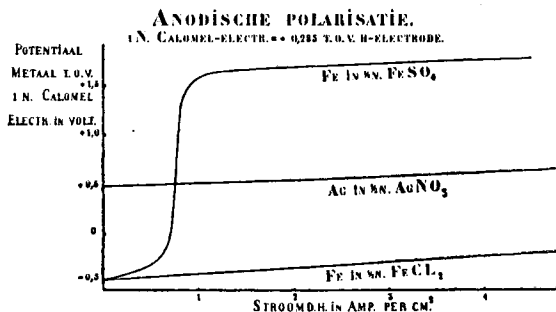


Fig. 4.

De polarisatie neemt zeer weinig met de stroomdichtheid toe en deze kleine toename kan nog wel daaraan zijn toe te schrijven, dat de opening van de hulpelectrode niet overal volkomen aan de anode aansluit, zoodat ook nog een potentiaal-verval in de vloeistof wordt gemeten, al is dit ook slechts over een afstand van een onderdeel van een millimeter.

Van een noemenswaardige vertraging van het oplossingsproces is hier in ieder geval geen sprake, en zuurstof kan zich niet ontwikkelen,

omdat de afscheidingsspanning van de zuurstof veel hoger ligt.

Bij ijzer, gedompeld in een oplossing van ferrochloride vindt men, zooals de figuur laat zien, ongeveer hetzelfde als bij zilver, en het ijzer blijft dus onder deze omstandigheden tot groote stroomdichtheden onedel en actief. Het ijzer zendt dus, in een oplossing van FeCl_2 gedompeld, met groote snelheid zijn ionen uit, waaruit volgt, dat wanneer in een andere oplossing een ander resultaat wordt verkregen, het ijzer een verandering moet hebben ondergaan.

De anodische polarisatiekromme van ijzer in een oplossing van ferrosulfaat heeft nu een geheel andere gedaante. Reeds bij betrekkelijk kleine stroomdichtheden stijgt de potentiaalsprong ijzer-electrolyt zeer merkbaar, het metaal gaat echter nog snel in oplossing, en de electrode wordt zwart tengevolge van de koolstof, die bij het oplossen van het ijzer achterblijft, evenals dit bij het anodisch oplossen in ferrochloride het geval was.

Bij een stroomdichtheid van circa 0.4 ampère per cm^2 begint de potentiaalsprong bij toename van de stroomdichtheid sterker te veranderen; hij wordt van negatief positief en stijgt boven de afscheidingspanning van de zuurstof. Dientengevolge treedt er zuurstofontwikkeling op, en de ijzerelectrode wordt weer *volkomen blank*, vermoedelijk doordat de koolstof wordt geoxydeerd.

De potentiaalsprong heeft op dit moment een hooge positieve waarde

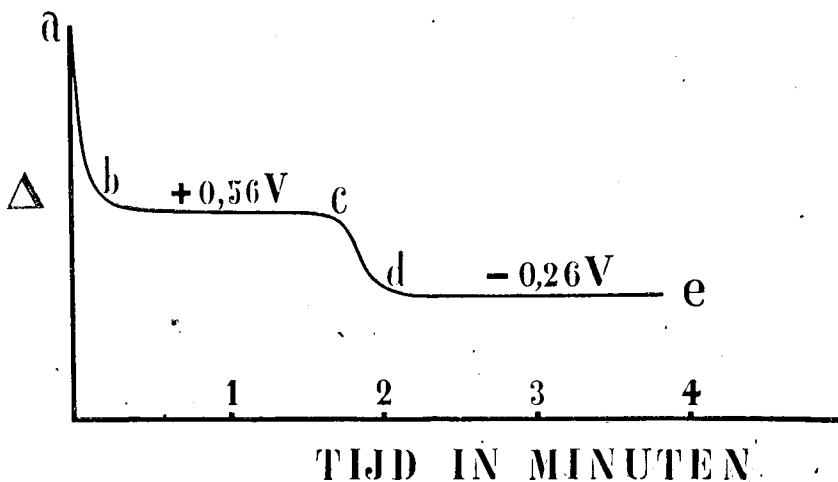


Fig. 5.

bereikt en neemt dan verder weinig met de stroomdichtheid toe.

Zoolang het ijzer een negatieven potentiaalsprong vertoont en dus

onedel is, is het actief en gaat het snel in oplossing, doch zoodra de potentiaalsprong tot genoemde hooge positieve waarde is gestegen en het ijzer bijna even edel is geworden als platina, is het passief geworden en gaat het slechts voor een gering bedrag in oplossing. Het blijkt, dat in dit stadium het ontladen der SO_4 -ionen gemakkelijker gaat dan het uitzenden der ijzerionen.

Het bijzondere in het gedrag van ijzer komt evenzeer voor den dag, wanneer wij nagaan, wat er na verbreking van den stroom na anodische polarisatie bij zilver en ijzer valt waar te nemen.

Verbreken wij den stroom na anodische polarisatie van zilver, dan wordt onmiddellijk de normale waarde van den potentiaalsprong waargenomen en dus geen polarisatie meer geconstateerd. Bij ijzer in de FeCl_2 -oplossing gedompeld vindt men hetzelfde, doch bij ijzer gedompeld in de FeSO_4 -oplossing vindt men een geheel ander resultaat. Daar constateert men, zooals fig. 5 laat zien, ook na verbreking van den stroom een tamelijk groote polarisatiespanning, die aanvankelijk snel afneemt, vervolgens eenigen tijd konstant blijft, en daarna weer snel tot nul nadert.¹⁾

7. Het primaire van het verschijnsel der passiviteit.

Hoe moeten wij nu dit hoogst eigenaardige gedrag van ijzer verklaren?

Laten wij een oogenblik aan de mogelijkheid denken, dat het ijzer zich bij anodische polarisatie met een wonderbaarlijk oxydhuidje bedekt, dat den electrischen stroom een zekeren weerstand biedt, en dat dit huidje daarna nog een zuurstofbelading krijgt, dan zou het verloop van de activeeringskromme na verbreking van den stroom als volgt kunnen worden verklaard. Eerst daalt de polarisatie-spanning, omdat de zuurstof belading verdwijnt, daarop wordt de polarisatie-spanning konstant, omdat wij dan de potentiaal van het oxydhuidje meten, en wanneer dan vervolgens dit huidje om de een of andere reden breekt, dan wordt weer de potentiaalsprong van het ijzer gemeten.

Laten wij dit alles een oogenblik aannemen, dan is het allerbelangrijkste de quintessens nog in het minst niet verklaard.

Door vroegere onderzoekers is altijd gestreden over de vraag of passief ijzer bedekt is met een oxydhuidje of niet, en daarbij is geheel

¹⁾ Feitelijk is het niet goed het ijzer aan een Pt-draad in de oplossing te dompelen, want dan wordt het ijzer, dat t.o.v. Pt negatief is, ook in den passieven toestand voortdurend eenigszins gepolariseerd. Wordt de Pt-draad met paraffine bedekt, dan verloopt de activeering veel sneller.

over het hoofd gezien, dat dit feitelijk een bijzaak is, al is het ook een zóér belangrijke. *De hoofdzak is mijns inziens deze, dat de potentiaalsprong ijzer-electrolyt reeds bij een kleine stroomdichtheid van teeken verandert en zoo sterk positief wordt, dat de afscheidingsspanning van de zuurstof wordt bereikt.*

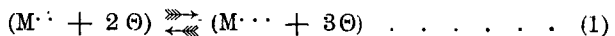
Dit primaire verschijnsel van de passiviteit moet eerst worden opgehelderd. Dit is mogelijk, en wanneer wij dit doen zullen wij tevens zien, dat de toestand van passief ijzer nog anders kan worden opgevat dan ijzer bedekt met een oxydhuidje!

8. Nieuwe beschouwingen.

Bij mijn beschouwingen over allotropie ben ik uitgegaan van de aanname, dat alle fasen van een allotrope stof complex zijn, d.w.z. uit verschillende molecuulsoorten of ionensoorten, of uit ongeladen atomen (moleculen) en ionen zijn opgebouwd.

Bij de toepassing van deze beschouwingen op de electromotorische evenwichten¹⁾ heb ik erop gewezen, dat men zou kunnen aannemen, dat in een metaal, naast ongeladen atomen, ionen van verschillende waardigheid aanwezig zijn b.v. $M^{\cdot\cdot}$ en $M^{\cdot\cdot\cdot}$, die met elkaar in evenwicht kunnen verkeerden.

Bedenken wij nu, dat een metaal electrisch neutraal is, en de positieve ladingen der metaalionen electrisch geneutraliseerd worden door vrije electronen, dan komt men tot het volgende evenwicht:



De ongeladen metaalatomen behoeven wij hier niet in onze beschouwingen op te nemen, omdat deze voor het electromotorisch evenwicht van geen beteekenis zijn. Nu zou het ook kunnen zijn, dat de verschillende metaalionen alleen in grootte verschillen, terwijl de lading per atoom dezelfde is, zooals $M^{\cdot\cdot}$ en $M_2^{\cdot\cdot}$. Het evenwicht wordt in dit geval aangegeven door de vergelijking:



Een derde mogelijkheid is een combinatie van de twee vorige gevallen.

En een vierde mogelijkheid kan worden aangegeven door de vergelijking:



Nu is gemakkelijk aan te toonen, dat het optreden van de passiviteit van ijzer, zoowel door anodische oplossing als door dompeling in sterk

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 743 (1914).

salpeterzuur, evenals de overgang van den passieven in den actieven toestand, van uit een en hetzelfde gezichtspunt zijn te verklaren, wanneer men aanneemt dat ijzer complex is.

Wanneer wij n.l. aannemen, dat in ijzer, naast ongeladen atomen en vrije electronen, twee soorten ijzerionen voorkomen α en β , die met elkaar in evenwicht kunnen zijn, en waarvan α een onedele en β een edele ionensoort is, dan komt het optreden van de passiviteit eenvoudig neer op een verstoring van het innerlijk evenwicht tusschen α - en β -ionen. En de stoffen, die in staat zijn het optreden van den passieven toestand te verhinderen, of dezen over te voeren in den actieven toestand, moeten dan worden opgevat als katalysatoren, die de verstoring van het innerlijk evenwicht opheffen.

Ik wil trachten dit op de volgende wijze duidelijk te maken.

Stel nu dat wij twee ijzeren electroden hadden, waarvan de eene uitsluitend α - en de andere uitsluitend β -ionen bevatte. Een onedele α -electrode en een edele β -electrode dus. Dompelden wij dan de α -electrode in een electrolyt, die uitsluitend α -ionen bevatte, b.v. van de conc. 1 norm., dan zou deze α -electrode t. o. v. den genoemden electrolyt bij een bepaalde T en P een zekeren negatieven potentiaalsprong vertoonen, omdat α -ijzer een onedele metaal is.

Dompelden wij vervolgens de β -electrode in een electrolyt, die uitsluitend β -ionen bevatte, eveneens van de conc. 1 norm., dan zou ook deze electrode t. o. v. den electrolyt bij dezelfde T en P een zekeren potentiaalsprong vertoonen, maar nu een positieven, omdat de β -electrode uit edel metaal bestaat.

9. α en β gedragen zich als werkelijke componenten.

Nu beschouwen wij allereerst het geval, dat deze verschillende ionensoorten α en β zich *niet* in elkaar kunnen omzetten, en deze zich dus gedragen als componenten.

Wij kunnen ons dan afvragen, wat de potentiaalsprong van de verschillende metaalmengsels $\alpha + \beta$ t. o. v. een electrolyt zal zijn, die wat $\alpha + \beta$ -ionen betreft normaal is.

In het eenvoudigste geval geven de metalen α en β een continue mengingsreeks, en dan kunnen wij het antwoord gemakkelijk geven aan de hand van de volgende schematische teekening (fig. 6).

Deze Δ , x-figuur zegt ons nu dit, dat wanneer wij een mengkristalphase hebben van de samenstelling X_{S_1} , deze t. o. v. een electrolyt, waarmee zij in electromotorisch evenwicht is een potentiaal-sprong vertoont groot $S_1 f$. De toestand van de beschouwde metaal-

phase wordt dus wat x en Δ betreft aangegeven door het punt S_1 .

Bezit nu de electrolyt, waarmede deze mengkristalphase in electro-

KONST T, P EN $\alpha + \beta$ CONC.

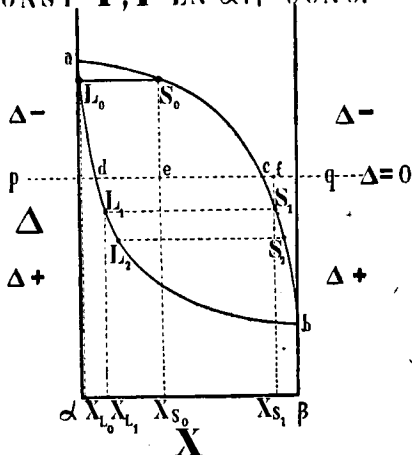


Fig. 6.

tische zijde bekeken.

Laten wij ons nu afvragen wat er gebeurt, wanneer wij de mengkristalphase S_1 tot anode maken en het metaal dus electrolytisch gaan oplossen, terwijl er zorg wordt gedragen, dat de electrolyt t.o.v. $\alpha + \beta$ 1 norm. blijft. Wij zullen nu onderstellen, dat het metaal en de electrolyt steeds met elkaar in electromotorisch evenwicht blijven. Door uitzending van metaalionen moeten de metaalphase en de electrolyt, wat samenstelling betreft, in dezelfde richting veranderen, want alleen dan is er opnieuw electromotorisch evenwicht mogelijk. Zoo komen wij dan tot de conclusie, dat de mengkristalphase S_1 metaalionen in oplossing zendt in een verhouding tusschen L_1 en S_1 gelegen, en wel zoo, dat wanneer de metaalphase in S_2 gekomen is de electrolyt zich in L_2 bevindt.

Bij het electrolytisch oplossen wordt de potentiaalsprong dus sterker positief, d. w. z. de metaalphase of liever het oppervlak wordt edeler.

Op dezelfde wijze kunnen wij nu aantoonen, dat wanneer de metaalphase S_1 tot kathode wordt gemaakt, het oppervlak onedeler wordt, en de potentiaalsprong dus kleiner positief of grooter negatief.

motorisch evenwicht is, de samenstelling X_{L1} , en geven wij dezen electrolyt met S_1 op dezelfde horizontale lijn aan, dan ligt zij in L_1 . Zoo geeft elk punt van de continue-lijn acb den potentiaalsprong en de samenstelling van een bepaalde mengkristalphase aan, terwijl op de lijn adb de met deze mengkristalphasen koëxisterende electrolyten gelegen zijn. Dergelijke figuren zijn het eerst door REINDERS ¹⁾ afgeleid, en later door VAN LAAR ²⁾ van meer theore-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 225 (1902).

²⁾ Kon. Akad. v. Wetensch. Febr. 1903, Chem. Weekbl. 1905, 653; VAN LAAR, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie.

10. α en β transformeeren zich in elkaar.

Nu hebben wij tot hiertoe ondersteld dat de α - en β -ionen zich gedragen als werkelijke componenten en dat zij zich dus niet in elkaar transformeeren. Wanneer dit inderdaad zoo was, zou ijzer zich steeds moeten gedragen als een mengsel, doch dit is niet het geval, ijzer kan zich unair gedragen, d. w. z. als een stelsel van één komponent en dit moet dan volgens deze beschouwingen daaraan worden toegeschreven, dat de twee ionen α en β zich in elkaar kunnen omzetten, welke reactie aanleiding geeft tot het ontstaan van het volgende innerlijke evenwicht:



dat geheel door T en P is bepaald.

Stel nu dat dit innerlijk evenwicht van ijzer, zooals wij dat kennen, bij de T en P waarvoor onze Δ , x-fig. geldt, gelegen is bij de samenstelling x_0 , dan is het duidelijk, dat ijzer, dat in innerlijk evenwicht verkeert een potentiaalsprong zal geven $-S_0e$, en dat dus de koëxisterende fasen zullen zijn S_0 en L_0 . Dat de ionen α en β ook met elkaar in evenwicht zullen zijn in den electrolyt L_0 behoeft hier nauwelijks gezegd te worden.

Wanneer wij nu ons gewone ijzer, dat dus hier voorgesteld is door de phase S_0 tot anode maken, dan zal het uitsluitend van de stroomdichtheid afhangen wat er gebeurt.

Wij kunnen ons weer voorstellen, dat het ijzer de ionen α en β in oplossing zendt, in een verhouding gelegen tusschen L_0 en S_0 , doch daardoor zou de samenstelling van het ijzer veranderen en rijker worden aan β , terwijl met den electrolyt hetzelfde zou gebeuren.

Het innerlijk evenwicht komt echter overeen met het punt S_0 , en dat van den electrolyt met L_0 .

Beide fasen zullen er nu naar streven zich weer in innerlijk evenwicht te stellen, hetgeen inderdaad mogelijk is, doordat de reactie $\beta \rightleftharpoons \alpha$ mogelijk is en β -ionen zich dus kunnen omzetten in α -ionen.

Het kan zijn, dat deze transformatie plaats grijpt zoowel in het ijzer als in den electrolyt, maar het zou reeds voldoende zijn, wanneer dit alleen in den electrolyt gebeurde en de gevormde α -ionen op het ijzer neersloegen.

Wanneer nu de stroomdichtheid een zoodanige is dat de snelheid, waarmede metaal en electrolyt zich in innerlijk evenwicht stellen, grooter is dan de oplossingssnelheid, dan zal het metaaloppervlak bij anodische oplossing niet in samenstelling veranderen en de potentiaalsprong blijft dan onveranderd.

Vergrooten wij echter de oplossingssnelheid, door een grootere stroomdichtheid te nemen, dan zal dit niet meer het geval behoeven te zijn. Bij een zekere stroomdichtheid zal de oplossingssnelheid grooter zijn dan de snelheid van de innerlijke evenwichtsinstelling en dientengevolge gaat het metaal zich ten deele als een mengsel gedragen. De samenstelling van het metaaloppervlak wordt rijker aan β , de edele pseudokomponent, en de potentiaalsprong wordt minder negatief of sterker positief, d. w. z. *wij nemen het verschijnsel der anodische polarisatie waar.*¹⁾

Deze polarisatie treedt in dit geval niet op, omdat de electronen sneller worden onttrokken dan het metaal in oplossing gaat, maar omdat het metaal gedwongen wordt sneller op te lossen, dan het innerlijk evenwicht zich instelt, hetgeen een veredeling van het metaaloppervlak tengevolge heeft.

Bij ijzer en de meeste andere metalen moet m.i. dit *het primaire* van het polarisatie-verschijnsel zijn.

Nu komt hier nog iets bijzonders bij. Het is gebleken, dat de H^+ -ionen en een aantal anionen de omzetting passief $\rightarrow$ actief bij ijzer in hooge mate versnellen, zoozelfs, dat ijzer, dat door langdurige kathodische polarisatie in een zuur veel waterstof heeft opgenomen, aanvankelijk niet passief is te maken.

In het licht van deze beschouwingen bewijst dit, dat de waterstof-ionen, in dit ijzer aanwezig, de innerlijke evenwichtsinstelling katalytisch versnellen evenals Cl^- , Br^- en J^- -ionen dit doen.

Gewoon ijzer bevat altijd waterstof opgelost, en bevat dus altijd een katalysator. De vraag is nu, wat zal er nu met deze waterstof gebeuren, wanneer wij het ijzer anodisch gaan oplossen. Bij dit proces gaat natuurlijk niet alleen het ijzer in oplossing maar ook een deel van de waterstof; de conc. van den katalysator vermindert, en het innerlijk evenwicht van het ijzer zal gemakkelijker worden verstoord. Is ten slotte, door verhooging van de stroomdichtheid de verstoring zoover gedreven, dat de potentiaalsprong is gestegen tot die waarde, waarbij zich aan de anode O_2 gaat ontwikkelen, dan zal de waterstof aan het metaaloppervlak geheel worden onttrokken. Het ijzeroppervlak, thans van zijn katalysator beroofd, zal een maximum van innerlijke evenwichtsverstoring ondergaan, welke, wanneer de stroom verbroken wordt, of wanneer het ijzer uit den electrolyt wordt genomen, nog eenige oogenblikken gehandhaafd blijven kan.

¹⁾ De kathodische polarisatie laat zich op volkomen analoge wijze verklaren.

Langen tijd gelukt dit echter niet, daar, door de diffusie van de waterstof uit de binnenste lagen naar het oppervlak, de katalysator spoedig weer op de plaats der verstoring is aangeland en de orde zal herstellen. Voor dat dit moment is ingetreden zal de, sterk metastabiele toestand door een lichten slag, door krassen of buigen, door contact met halogeenionen of door het ijzer tot kathode te maken, weer kunnen worden opgeheven.

Wij zien dus dat de aanname van verschillende ionensoorten, gecombineerd met den bekenden katalytischen invloed der H-ionen, ons in staat stelt, het optreden der passiviteit bij het anodisch oplossen van dit metaal te verklaren, maar dit niet alleen!

Dezelfde beschouwingswijze geeft ons een verklaring van het optreden der passiviteit bij indompeling van het ijzer in sterk salpeterzuur.

Bij deze indompeling zullen n.l. de onedele, snel reagerende metaalionen door het salpeterzuur met groote snelheid worden opgelost, en daar hierbij tevens de waterstof-ionen uit het oppervlak worden weggenomen, wordt het metaal ook bij dit proces oppervlakkig van zijn katalysator beroofd, zoodat aan alle voorwaarden voor het verkrijgen en eenigen tijd handhaven van een sterk veredelend oppervlak is voldaan.

Dat sterk salpeterzuur in staat is de waterstof uit het ijzeroppervlak practisch totaal weg te nemen, niettegenstaande het zelf H-ionen bevat, berust hierop, dat moleculaire waterstof door sterk salpeterzuur wordt geoxydeerd, zoodat het waterstofevenwicht $H_2 \rightleftharpoons (2 H^+ + 2 \Theta)$ in het ijzeroppervlak voortdurend van rechts naar links wordt verschoven.¹⁾

¹⁾ De Heer ROUFFAER, dir. der schietkatoen- en nitroglycerinefabriek, was zoo vriendelijk mij een paar ijzersoorten toe te zenden, in den vorm van korte buizen, waarbij verschil in gedrag t.o.v. sterk salpeterzuur was geconstateerd. De eene ijzersoort was week ijzer met een klein koolstofgehalte en de andere ijzersoort was staal. Het bleek nu, dat beide ijzersoorten passief werden in salpeterzuur, doch dat de stalen buis dit het gemakkelijkst deed. Later zal een en ander worden medegedeeld over den invloed van de in verschillende ijzersoorten aanwezige koolstof op het passiviteitsverschijnsel.

Verder kan hier worden vermeld, dat, wanneer ijzer in sterk salpeterzuur gedompeld over is gegaan in den passieven toestand, en daarna de ruimte boven het salpeterzuur luchtledig wordt gepompt, de passiviteit blijft bestaan. Pompt men echter de lucht weg voordat de passiviteit is ingetreden, dan kan het ijzer niet passief worden, omdat door het thans veel grootere volumen van het gas, dat zich bij de inwerking van sterk salpeterzuur op ijzer ontwikkelt (NO), het contact tusschen ijzer en zuur te langdurig wordt onderbroken, waardoor de teweeggebrachte kleine verstoring telkens weer kan worden opgeheven en de grootere, die voor het ontstaan van den passieven toestand noodig is, niet kan worden bereikt. Hierbij komt nog, dat de temperatuur van het ijzer in het laatste geval plaatselijk te veel zou kunnen stijgen.

Dat ijzer in een oplossing van ferrochloride niet kan worden gepassiveerd, moet aan de katalytische werking van de Cl' -ionen worden toegeschreven.

11. Tegenstrijdigheid tusschen oudere opvatting en het experiment. Steun voor de nieuwe beschouwingen.

Thans kom ik tot een uiterst belangrijk verschijnsel, dat zóó zeer voor de aanwezigheid van ijzerionen van verschillende waardigheid in ijzer pleit, dat daarin wel de sterkste steun voor de hier uiteenzette beschouwingswijze is te zien.

Het is een bekend feit, dat ijzer bij het anodisch-oplossen practisch uitsluitend ferro-ionen in oplossing zendt. Plaatst men nu een ijzer-electrode in een 1 norm. oplossing van ferrosulfaat, dan blijkt de potentiaalsprong bij gewone temperatuur t.o.v. een 1 norm. calomel-electrode -0.622 V te zijn, of 0.285 t.o.v. de H-electrode.

Neemt men daarentegen in plaats van een ferrosulfaat- een ferri-sulfaat-oplossing, dan zal het ijzer wel direct ferro-ionen in oplossing zenden, doch de concentratie van de ferro-ionen zal, vooral bij sterk roeren, uiterst klein zijn.

In verband met de formule voor den potentiaalsprong:

$$\Delta = - \frac{RT}{\nu e} \ln \frac{K}{C}.$$

zou men dus verwachten dat daar C , de concentratie van de ferro-ionen, in het laatste geval zoo klein is, de potentiaalsprong sterker negatief zou worden.

In werkelijkheid vindt men echter, dat juist het omgekeerde het geval is; de potentiaalsprong in 1 norm. ferrisulfaat is -0.292 V t.o.v. de 1 norm. calomelelectrode of $+0.045$ t.o.v. de H-electrode. De potentiaalsprong is dus in het laatste geval 0.330 V minder negatief dan in ferrosulfaat. Dit gedrag dat geheel in strijd is met de klassieke theorie, wijst er op, dat hier iets gebeurt, waarmede geen rekening wordt gehouden.

In het licht van de hier gegeven beschouwingen is de verklaring niet alleen gemakkelijk te geven, het verschijnsel had zelfs voorspeld kunnen worden.

IJzer zendt n.l., wanneer het zich unair gedraagt, practisch alleen ferro-ionen in oplossing. De oplossing, waarmede unair ijzer in electromotorisch evenwicht verkeert, zal dus practisch uitsluitend ferro-ionen bevatten. Hieruit volgt, dat de oplossing L_0 , zie fig. 6, zeer eenzijdig ligt. Brengen wij nu gewoon ijzer, dus S_0 , in een oplossing van ferrisulfaat, dan wordt het ijzer daardoor sterk verstoord.

Het ijzer en de electrolyt zullen in de eerste plaats trachten hun samenstelling zoodanig te veranderen, dat zij met elkaar in electro-motorisch evenwicht kunnen zijn, al zijn geen van beide nog in innerlijk evenwicht.

Het ijzer zal daartoe snel ferro-ionen in oplossing zenden, en uit de electrolyt zullen zich ferri-ionen op het ijzer neerslaan.

Omdat nu dit alles zoo snel gebeurt, sneller dan het innerlijk evenwicht zich kan instellen, moet het resultaat dit zijn, dat het ijzer oppervlakkig rijker wordt aan ferri-ionen dus eenigszins wordt veredeld en de potentiaalsprong ijzer-electrolyt kleiner negatief of positief zal zijn, waarvan het bedrag zal afhangen van de concentratie der ferri-zoutoplossing, en van de snelheid waarmede wordt geroerd.

Zooals gezegd vonden wij een verandering van -0.285 V in $+0.045$ V. Dit merkwaardige verschijnsel stelt ons nu in staat het volgende element saam te stellen:

ijzer — ferrosulfaat — ferrisulfaat — ijzer,

waarbij het ijzer in ferrisulfaat gedompeld, de positieve pool is, terwijl dit volgens de vroegere opvattingen omtrent de enkelvoudige stof de negatieve pool had moeten zijn.

Men zou kunnen meenen, dat de potentiaalsprong van ijzer t. o. v. een oplossing, die ferro- en ferri-ionen bevat, gehoorzamen moet aan de betrekking

$$\Delta = - \frac{RT}{\nu e} \ln K \frac{C_F \cdot}{C_F \dots},$$

doch dit is niet zoo, want deze laatste formule geldt voor het geval dat een *onaantastbare* electrode als platina in bovengenoemde oplossing is gedompeld. In dit geval is er dan ook inderdaad van een electromotorisch evenwicht sprake.

Dit is echter niet het geval met ijzer gedompeld in dezelfde oplossing, want ijzer kan alleen in evenwicht zijn met een oplossing, die practisch uitsluitend ferro-ionen bevat. Met een electrolyt, die ferro- + ferri-ionen bevat, kan ijzer niet in evenwicht zijn, en in deze vloeistof gaat ijzer dan ook snel in oplossing.

Het zal thans ieder duidelijk zijn, dat het zooeven genoemde verschijnsel een sterk sprekend bewijs levert voor het voorkomen van verschillende ionensoorten in het metaal ijzer.

Ik wil niet nalaten er hier op te wijzen, dat bij het nasnuffelen van de literatuur achteraf is gevonden, dat KRÜGER EN FINKELSTEIN ¹⁾ reeds in 1902 op grond van dit laatst genoemde verschijnsel tot de onder-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 104 (1902).

stelling zijn gekomen, dat in ijzer atomen van verschillende waar- digheid aanwezig zouden zijn. Het wonderlijke in deze geschiedenis is nu echter dit, dat KRÜGER en FINKELSTEIN de beteekenis van hun aanname niet voldoende schijnen ingezien te hebben, want het is hun niet gelukt hun standpunt te verdedigen, en evenmin zijn zij er in geslaagd hun beschouwingswijze tot een theorie te ontwikkelen.

12. Wijziging van de ontworpen Δ , x-fig. 6 in verband met de activeeringskromme.

Nu moet ik er nog op wijzen, dat de Δ , x-fig. 6, die zooeven is besproken, nog een kleine wijziging moet ondergaan.

Wanneer men ijzer in een oplossing van ferro-sulfaat door anodisch oplossen passief maakt en vervolgens den stroom verbreekt, dan vindt men, zooals reeds werd opgemerkt, dat de positieve waarde van den potentiaalsprong aanvankelijk snel afneemt, dan eenigen tijd ongeveer konstant blijft bij $+0.545$ V t. o. v. de H-electrode, en tenslotte weer snel daalt en negatief wordt.

Het is den heer ATEN en mij nu gebleken, dat hoe de passiviteit ook te voorschijn was geroepen, door dompeling in sterk salpeterzuur of door anodische polarisatie, het konstante deel in de potentiaal- lijn bij hetzelfde voltage gelégen is, waarmede tevens is aangetoond, dat beide passieve toestanden hetzelfde zijn.

Deze discontinuïteit in de potentiaal-tijd-lijn (zie fig. 4) wijst er

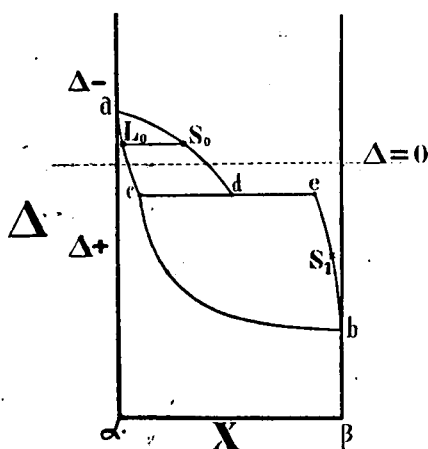


Fig. 7.

dat zijn toestand overeenkomt met het punt S_1 , en wij verbreken dan den stroom, dan zal het ijzer, weer in innerlijk evenwicht trachten

nu op, dat de twee pseudo- komponenten α en β niet in alle verhoudingen in den vasten toestand mengbaar zijn. Nemen wij n.l. een dis- continuïteit in de mengings- reeks aan, dan krijgen wij de volgende Δ , x-fig. 7, die van het waargenomen verschijn- sel een eenvoudige verklaring geeft:

Uit deze figuur zien wij n.l. het volgende: wanneer bij anodische polarisatie het ijzer- oppervlak zoodanig is veredeld,

te komen, en daarbij zal het zich langs de lijn b omhoog bewegen.

Bij e aangekomen, zal e zich met behulp van den electrolyt C gaan transformeeren in d , en wanneer deze omzetting zoodanig verloopt, dat er steeds evenwicht tusschen de twee mengkristalphasen en den electrolyt bestaat, dan zal de potentiaalsprong konstant moeten blijven, tot de phase e geheel is verdwenen. Is e geheel omgezet, dan beweegt zich de metaalphase, d.w.z. hier het metaaloppervlak in de figuur weer omhoog en de potentiaalsprong wordt sterker negatief, totdat het punt S_0 weer is bereikt.

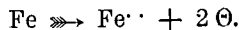
Wij zien dus, dat deze figuur met het verloop der activeeringskromme geheel in overeenstemming is.

13. Pseudopassiviteit.

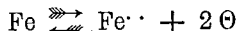
Uit deze beschouwingen volgt dus, dat alle bij passief ijzer waargenomen verschijnselen op eenvoudige wijze kunnen worden verklaard zonder een oxydhuidje aan te nemen, hetgeen volgens de onderzoekingen van MÜLLER en KÖNIGSBERGEN bij passief ijzer, door anodische polarisatie ontstaan, ook stellig niet aanwezig is. Daarmede is echter niet ontkend, dat in sommige gevallen een *pseudopassiviteit* kan voorkomen door het een of ander beschuttende laagje. IJzer kan b.v. oppervlakkig worden geoxydeerd, en wanneer dit oxydlaagje samenhangend is, zal het ijzer zich gedragen als een onaantastbare electrode en o.a. met kopersulfaat niet reageeren, doch deze verschijnselen interesseeren ons hier niet.

14. Opvattingen van Le Blanc.

Ten slotte wil ik er nog op wijzen, dat LE BLANC¹⁾ aanvankelijk onderstelde, dat de passiviteit wordt veroorzaakt door een vertraging van de reactie:

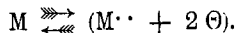


FOERSTER²⁾ nam in verband hiermede het evenwicht:



aan, waarvan de omzetting van links naar rechts katalytisch versneld kan worden door de opgeloste waterstof.

Toen ik op pag. 684 naging, waaruit de complexiteit van een metaal zou kunnen bestaan, heb ik er in de vierde plaats op gewezen, dat naast onedele atomen één soort van ionen zou kunnen voorkomen, onder welke omstandigheden het innerlijk evenwicht bij een tweewaardig metaal het volgende zou zijn:



¹⁾ Lehrbuch der Elektrochemie 3. Aufl., 237 (1903).

²⁾ Abhand. d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft. 2 (1909).

Dit geval, dat dus door FOERSTER bij ijzer wordt aangenomen, werd door mij niet nader besproken, omdat volgens de hier gegeven theorie deze soort van complexiteit zich alleen zal kunnen voordoen bij elementen, die den overgang tusschen metalloïden en metalen vormen. Zonder nadere uiteenzetting zal men dan ook onmiddellijk inzien, dat de onderstelling van FOERSTER o. a. geen verklaring geven kan van het verschillend gedrag van ijzer t. o. v. een oplossing van ferro- en ferri-chloride.

Later heeft LE BLANC¹⁾ als zijn meening te kennen gegeven, dat anodische polarisatie en de passiviteit te verklaren zijn door een kleine hydratatiesnelheid der ionen aan te nemen. Daar de ongehydrateerde ionen den potentiaalsprong bepalen, zal de potentiaalsprong kleiner negatief of grooter positief worden, wanneer per seconde meer metaal-ionen in oplossing gaan, dan er door de hydratatie worden weggenomen.

Hoewel toegegeven moet worden, dat dit verschijnsel zich zal kunnen voordoen, is de polarisatie en de passiviteit van ijzer hierdoor m. i. zeker niet te verklaren, daar het passieve ijzer na verbreking van den stroom en in een anderen electrolyt overgebracht nog eenigen tijd passief kan blijven, waaruit volgt, dat het verschijnsel der passiviteit niet in den electrolyt, maar in het metaal zetelt.

Tenslotte wil ik er nog op wijzen, dat de hier gegeven beschouwingen de kathodische polarisatie op dezelfde eenvoudige wijze verklaren.

Amsterdam, Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit, 16 April 1915.

Boekaankondiging.

Klinische Diagnostiek. Bacteriologische, serologische en chemische onderzoekingsmethoden door Dr. E. GORTER, privaat-docent en W. C. DE GRAAFF, lector, beiden aan de Rijksuniversiteit te Leiden. S. C. VAN DOESBURGH, Leiden, 1915; 405 blz., met register 427 blz.

De verschijning van een Nederlandsch handboek mag, in 't bijzonder in den tegenwoordigen tijd, met groote voldoening worden begroet, vooral wanneer het, zooals hier zonder eenigen twijfel het geval is, de vergelijking met, de veelal gebruikte buitenlandsche werken glansrijk kan doorstaan. De schrijvers behandelen achtereenvolgens uitvoerig en op zeer duidelijke wijze het onderzoek van: bloed, urine, maaginhoud, faeces, punctievloeistoffen, urethra-afscheiding, mond- en neuskeelholte, sputum, conjunctiva en cornea, huid en haren, melk. In een aanhangsel worden nog een aantal

1) Trans. Faraday Society 9 (Dec. 1913).

bijzonderheden over chemische en bacteriologische methoden, het gebruik van eenige toestellen en nog enkele bepalingen besproken. Een en ander wordt door een groot aantal, voor 't meerendeel voortreffelijk geslaagde, figuren, waaronder een 18-tal gekleurde, verduidelijkt. Het spreekt van zelf, dat men, waar zooveel en zoo velerlei behandeld wordt, nog wel enkele opmerkingen zou willen maken. Men zou willen vragen waarom bij de bespreking van de bepaling van ureum in urine (of bloed) de urease-methode, sinds een paar jaar in gebruik en voor klinische doeleinden zeer geschikt, niet is vermeld. Misschien had bij het aantoonen van bloedkleurstof de benzidine-reactie genoemd kunnen worden, voor urine bijv. in den vorm zooals door Dr. L. DE JAGER is aanbevolen. Wanneer de schrijvers in urine „globulinen” willen aantoonen door verdunnen en aanzuren, zou men willen opmerken, dat daarbij ook mucine een troebelheid of neerslag kan geven, beide groepen van eiwitstoffen zijn, wanneer niet te veel zouten aanwezig zijn, in vrijen toestand vrij wel onoplosbaar en hunne isoëlektrische punten liggen niet ver uiteen. Bij de wijzen van bepaling van indoxyl zou men de kolorimetrische volgens BOUMA, die voor klinisch gebruik bijzonder geschikt is, besproken wenschen. Bij het onderzoek op urobiline is het gebruik van den spektroskoop niet vermeld. Vervolgens had wellicht, bij de bepaling van urinezuur, ook de kolorimetrische, met behulp van phosphorwolframen phosphormolybdeen zuur genoemd kunnen worden. Misschien ook hadden de schrijvers iets meer kunnen zeggen over de „ware” aciditeit van lichaamsvloeistoffen en de wijzen van bepaling, doch zij zijn daarvoor misschien terughgeschrikt door de daarbij noodzakelijke, voor de meeste klinici nog wat ongewone, beschouwingen en het min of meer omslachtige der daarbij te gebruiken methoden. Wat de taal aangaat treft men hier en daar enkele minder fraaie zinswendingen aan, zooals: „het methaemoglobine is een echt oxydatieproduct van het haemoglobine en is de zuurstof daarin niet” enz.

Een vergissing is het natuurlijk als gezegd wordt: phosphorzuurgehalte 1—5 gr. per 24 uur, als P_2O_5 *gewogen*. Doch de bedoeling is geenszins, met deze opmerkingen de waarde van het boek te verkleinen; integendeel wij sluiten ons geheel aan bij den wensch van de schrijvers, „dat het als Nederlandsch boek een plaats zal vinden in Nederlandsche laboratoria en dat het aan medici, pharmaceuten en studenten goede diensten zal bewijzen”. Aan dit laatste twijfelen wij geenszins en wij kunnen het dan ook warm aanbevelen.

W. E. R.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit van Amsterdam is opnieuw toegelaten als privaatsdocent in de physiologische chemie Dr. B. C. P. JANSEN.

De Gemeenteraad te Groningen heeft benoemd tot tijdelijk leeraar in de natuurkunde aan de school voor middelbaar onderwijs voor meisjes den Heer E. M. VAN DER ZIJL, scheik. ing. en tot leeraar in de natuur- en

scheikunde aan de gemeentelijke H.B.S. met 3-j. c. en de openbare handels-school den Heer J. B. MENKE, scheik. ing.

Bij Kon. besl. van 23 Juli is, voor het tijdvak van 1 Augustus 1915 tot 30 September 1916, benoemd tot assistent bij den dienst der Rijkslandbouw-proefstations Mejuffrouw H. VAN GELDEREN, scheikundig ingenieur te 's Gravenhage.

Aan de Rijksuniversiteit te Leiden is benoemd tot assistente voor de pharmacie Mejuffrouw J. E. VAN DER ZANDE, ap.

In „De Suikerindustrie” van 20 Juli begint Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS een uitvoerige mededeeling over de nieuwe voorschriften voor de fabrieks-controle in de rietsuikerfabrieken op Java.

Vergunningen tot uitvoer van vetten. Bij besluit van 19 Juli l.l. heeft de Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel bepaald:

a. dat met ingang van 19 Juli l.l. wordt ingetrokken zijne beschikking van 7 Juni 1915 (gewijzigd bij zijne beschikking van 2 Juli 1915) benevens zijne kennisgeving van 7 Juni 1915, betreffende de uitvoering van het Koninklijk besluit van 5 Juni 1915, houdende wijziging van het verbod van uitvoer van vetten:

b. dat aanvragen om vergunning tot uitvoer van alle gesmolten of ongesmolten dierlijke vetten of mengsels van die vetten onderling of mengsels daarvan met plantaardige oliën of vetten schriftelijk zullen zijn te richten tot de „Commissie in zake de voeding van mensch en dier”, Amaliastraat 2 te 's Gravenhage.

De uitvoer van caseïne uit Duitschland is verboden (bekendmaking van 11 Juli).

Octrooien. 1)

Openbaarmakingen van 15 Juli 1915²⁾.

Klasse 4g, no. 5289 Ned., ingediend 16 Oct. 1914. Langsbrander voor een mengsel van gas en lucht, JUNKER & RUH te Karlsruhe (Baden).

Klasse 5c, no. 2204 Ned., ingediend 3 Maart 1913. Metalen mijnstempel met eene door eene wig aan te drijven kap en een verwisselbaar inzetstuk. W. REINHARD te Crefeld.

Klasse 6b, no. 4693 Ned., ingediend 12 Mei 1914. Werkwijze ter bereiding van diastasepreparaten. I. POLLAK te Weenen.

De werkwijze ter bereiding van diastasepreparaten bestaat daarin, dat de extractie en concentratie bij aanwezigheid van reduceerend werkende stoffen plaats heeft.

Een andere vorm van uitvoering der werkwijze bestaat daarin, dat de toevoeging van kleine hoeveelheden sterk reduceerend werkende stoffen, plaats heeft aan de gereed zijnde preparaten, bij voorkeur bij een temperatuur van ongeveer 40° C.

Weer een andere vorm van uitvoering der werkwijze bestaat daarin, dat aan de op bekende wijze gewonnen diastase uittreksels zonder voorafgaand indampen, hydrozwaveligzuur resp. zouten of derivaten van dit zuur of van het sulfoxylzuur of verbindingen van het zwaveligzuur met formaldehyd toegevoegd worden.

1) Bewerkt door E. C. SUTHERLAND.

2) Zie voor de vorige openbaarmakingen Chem. Weekbl. 1912, 1913, 1914 en 1915, blz. 56, 81, 123, 171, 235, 276, 331, 411, 501, 547, 582 619 en 670.

Klasse 8b, no. 2962 Ned., ingediend 12 Juli 1913. Werkwijze voor het behandelen van kettinggarens. J. TATTERSALL en N. V. TATTERSALL & HOLDSWORTH's Globe Works & Stores te Enschede.

Klasse 12i, no. 4901 Ned., ingediend 20 Juni 1914. Werkwijze voor de katalytische bereiding van waterstof. Bad. Anilin- & Soda-Fabrik. A. G. te Ludwigshafen a. d. R.

De werkwijze voor de katalytische bereiding van waterstof door omzetting van waterdamp met kooloxyde bestaat daarin, dat contactmassa's gebruikt worden, die naast het katalyserende metaal of oxyde of mengsels van metalen of oxyden activeerende stoffen bevatten.

Een andere vorm van uitvoering der werkwijze bestaat daarin, dat contactmassa's gebruikt worden, die als katalysator ijzer, nikkel of kobalt of hunne oxyden bevatten en als activeerende toevoegingen daaraan oxyden van chroom, thorium, uraan, aluminium, beryllium of antimoon of wel de hydroxyden of zouten van de betreffende katalysatormetalen zelf.

Een andere vorm van uitvoering der werkwijze bestaat daarin, dat in geval van het gebruik van zulke katalyserende metalen of oxyden, die op zichzelf slechts betrekkelijk weinig werkzaam zijn, zulk een metaalverbinding toegevoegd wordt, waarvan het metaal chemisch, speciaal wat betreft waardigheid, basiciteit, reductievermogen en derg. van dat van de katalyserende stof sterk verschilt.

Klasse 12i, no. 5451 Ned., ingediend 24 Dec. 1914. Werkwijze voor de bereiding van stikstofoxyden door katalytische oxydatie van ammoniak. Bad. Anilin- & Soda-Fabrik, A. G. te Ludwigshafen a. d. R.

De werkwijze voor de bereiding van stikstofoxyden door katalytische oxydatie van ammoniak met behulp van oxyden der ijzergroep of mengsels daarvan als katalysatoren, bestaat daarin, dat men genoemde oxyden in den vorm van een aantal afzonderlijke stukjes gebruikt.

Een andere vorm van uitvoering der werkwijze bestaat daarin, dat stukjes gebruikt worden, die aan een voorbehandeling onderworpen werden om een schadelijke sintering tegen te gaan.

Ook worden dichte oxyden gebruikt, die door breken van uit een smelt gestolde oxyden verkregen worden.

Eveneens worden poreuze stukken gebruikt, die uit hydroxyden of zouten door geschikte vormgeving en omzetting in oxyden door verhitting bereid zijn.

Klasse 13b, no. 2088 Ned., ingediend 12 Febr. 1913. Verbetering aan een ketelvoedingwatervoorwarmer. D. B. MORRISON te Hartlepool, Graafschap Durham (Engeland).

Klasse 13b, no. 4971 Ned., ingediend 4 Juli 1914. (Aanvulling van octrooi-aanvraag No. 2088 Ned.). Verbetering aan voedingwatervoorwarminrichtingen. D. B. MORISON te Hartlepool, Graafschap Durham (Engeland).

Klasse 13d, no. 5048 Ned., ingediend 17 Juli 1914. Condenswaterafvoertoestel met labyrinthachtige kanalen. G. H. WICHMAN te Bremen.

Klasse 24b, no. 4786 Ned., ingediend 30 Mei 1914. Werkwijze en inrichting voor het vergassen van zware brandstoffen in groote hoeveelheid. A. J. DINGEMANS te Amsterdam.

Klasse 24b, no. 5426 Ned., ingediend 18 Dec. 1914. Verbetering aan een vuurfront voor met vloeibare brandstof gestookte vuren. L. E. SMITH te High Docks, South Shields (Engeland).

Klasse 24e, no. 4963 Ned., ingediend 3 Juli 1914. Verbetering aan zuiggasgeneratoren met als watermantel uitgevoerden stoomketel. P. TURNER Houston te London.

Klasse 24e, no. 5128 Ned., ingediend 31 Juli 1914. Werkwijze voor het blusschen van het vuur in gasgeneratoren. A. VAN DOESBURG te Mijdrecht.

Klasse 24b, no. 2352 Ned., ingediend 28 Maart 1913. Stookinrichting voor poedervormige brandstof. K. H. V. von PORAT te Stocksund (Zweden).

Klasse 28a, no. 5456 Ned., ingediend 28 Dec. 1914. Werkwijze ter vervanging van eigeel bij de bereiding van glaceder alsook tot het vetten van

andere leersoorten in het bijzonder van met plantenlooistoffen gelooide leder. Dr. O. RÖHM te Darmstadt.

Klasse 32a, no. 3588 Ned., ingediend 6 Nov. 1913. Werkwijze voor het vervaardigen van vuurvaste producten uit kwarts en dergelijke. W. BOEHM te Berlijn.

Klasse 39b, no. 3932 Ned., ingediend 5 Jan. 1914. Toestel voor het coaguleeren van latex. E. COKE te Londen en E. S. SPENCER te Gunong Pulai (Eng. Indië).

Klasse 42e, no. 5686 Ned., ingediend 12 Maart 1915. Verbetering aan de verdeelingsorganen van een drogen gasmeter. A. P. VISSER te 's-Gravenhage.

Klasse 45c, no. 3480 Ned., ingediend 16 Oct. 1913. Verbeterde beetwortel-rooimachine. Société Guichard & Fils te Lieusaint (Seine & Marne, Frankrijk).

Klasse 45c, no. 5275 Ned., ingediend 13 Oct. 1914. Rooimes voor bieten-rooimachines. L. ERHARDT te Bernburg-Anhalt.

Klasse 45e, no. 4917 Ned., ingediend 23 Juni 1914. Verbetering aan eene zeef met afwisselend naar beide zijden uitgedrukte, beugelvormige uitbuilingen. CL. GRAEFEL te Hannover-Linden.

Klasse 53c, no. 2715 Ned., ingediend 2 Juni 1913. Werkwijze voor het bleeken van meel. Dr. J. A. WESENER te Chicago (Ver. St. v. A.).

De werkwijze voor het bleeken van meel, door middel van nitrosylchloride en chloor bestaat daarin, dat het gasmengsel wordt ontwikkeld uit een mengsel van vloeibaar nitrosylchloride en vloeibaar chloor van zoodanige samenstelling, dat in den damp de beide gassen ongeveer in dezelfde verhouding voorkomen als in het vloeibare mengsel.

Klasse 79a, no. 2736 Ned., ingediend 5 Juni 1913. Verbetering aan een tabakstripmachine met grijpers. Globe Tobacco Machines Corporation te New-York (Ver. St. v. A.).

Verleende Octrooien.

Klasse 80a, no. 750. 30/6 '15. Verbetering eener werkwijze ter vervaardiging van kunstiersteenplaten en tegels, dienende ter nabootsing van marmer, graniet, mozaik of terrazzo. N. V. Handelsmaatschappij DE BAS & Co., te Batavia.

Klasse 80a, no. 753. 1/7 '15. Machine voor het spoelen en zanden van steenvormen. W. BRUNT te Woerden.

Vraag en aanbod (Gratis).

Ter overname aangeboden:

Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1914, in afl. (voor f 1250).

Brieven (met ingesloten porto) aan den Redacteur te zenden.

Te koop gevraagd:

aceton (zuiver)
aluin (60—70 %, in vaten) †
allutol (ijzer met aluminiumlaag) †
ammoniumjodide †
aniline-olie †
aniline-zout †
argon (Ned. fabr.) †
asphalt (Mexic.) †
azijnzuur †
bariumchromaat †

bariumsulfaat †
bleekpoeder †
broom †
bruinsteen (ijzervrij, min. gehalte 85 %) †
cadmiumjodide †
carbolzuur krist. †
caseïne †
celloïdine-tabletten †
Chilisaipeter †

chroomzuur †
 cocosvet †
 cremor tartari †
 emailpoeder (zwart en wit) †
 email-majolica-poeder (bruin, grijs, groen) †
 formaline (Ned. fabr.) †
 gelatine †
 gietcokes †
 graphiet (Ceylon, 1^e kwaliteit) †
 houtazijn †
 jodium †
 kaliumbichromaat †
 kaliumcarbonaat †
 kaliumchloraat †
 kaliumferrocyanide †
 kaliumhydroxyde †
 kaliumjodide †
 kaliumpersulfaat †
 kamfer †
 kaneelzuur †
 kienteer (Zweedsche) †
 kopercarbonaat †
 lithiumchloride †
 magnesiumchloride †
 magnesiumspaaners †
 magnesiumsulfaat †

methylalcohol †
 metol †
 mirabolam †
 montaanwas (geraff., witte) †
 natriumbichromaat †
 natriumhydrosulfiet †
 natriumhyposulfiet †
 natriumnitriet †
 natriumsalicylaat †
 natriumsulfiet (geconc., 60–65 %) †
 oxaalzuur †
 phosphortin †
 platina (zie adv.)
 quebracho-extract †
 quebrachohout †
 rheotaan †
 salicylzuur †
 sesquisulfiet †
 sumach †
 thoriumnitraat †
 wijnsteen (62–63 %) †
 wijnsteenzuur (gemalen, loodvrij) †
 ijzerchloride †
 zinkwit †
 zwavelkoolstof †
 zwavelverfstoffen †

Te koop aangeboden:

boterzuur †
 chemikaliën en grondstoffen voor de chemische industrie, zie adv.
 foezelolie †
 gambir (cubes) †
 geelhout (W.-Ind.) †
 hars †
 indicatoren, zie adv.
 kleurstoffen, zie adv.
 koper †
 kopervitriool †
 kristalkwarts †
 magnesia †
 magnesiumcarbonaat †
 magnesiumsulfaat †
 mierenzuur †
 mirbanoliesurrogaat †
 natriumhydroxyde †
 nikkel †
 normaaloplossingen, zie adv.

oplossingen voor bact. onderz., zie adv.
 pepermuntolie †
 Perubalsum †
 pharmaceutische producten, zie adv.
 phosphorzuur †
 platina, zie adv.
 reagentia (zuivere), zie adv.
 salpeterzuur, zie adv.
 schelpkalk, zie adv.
 soda (gecalc.) †
 terpentijnsurrogaat †
 titreervloeistoffen, zie adv.
 voedingsbodems voor bact. onderz., zie adv.
 zink †
 zout †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavelzuur, zie adv.

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

15 Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915–16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

Ingekomen verhandelingen.

J. D. FILIPPO en W. ADRIANI, Chloorbepaling in keukenzouthoudende voedingsmiddelen.
H. S. VAN KLOOSTER, In memoriam J. F. Eykman (1851—1915).

Correspondentie.

Op de laatste alg. verg. der N. C. V. heeft iemand bij vergissing het regenscherm van Dr. A. LAM (tijdelijk: Benvenuta, Loolaan, Apeldoorn) meegenomen. Het achtergelaten scherm (dat thans in handen van Dr. L. is) lijkt tamelijk veel op het meegenomene, hetwelk echter een geheel houten stok heeft, terwijl dat van den onbekenden collega een ijzeren stok met houten knop bezit.

E. te U. Het lidmaatschap van de Amer. Chem. Soc. kost per jaar 12 dollars. Daarvoor krijgt men het Journ. of the Amer. Chem. Soc., het Journ. for Industr. and Engin. Chemistry en de Chem. Abstracts franco per post. Men moet door 2 leden worden voorgesteld. Inlichtingen verstrekt Prof. J. L. PARSONS, Secretary's Office, Box 505, Washington D. C., U. S. A. Deze kan U de namen der Nederl. leden opgeven.

K. te B. Van Norge-salpeter kunt U het N-gehalte bepalen met de methode van SCHLÖSING. Zie „Methoden van onderzoek aan de Rijkslandbouwproefstations” (bijv.: Chem. Jaarb. 1908—09, 189, 190).

Ook aan de Rijkslandbouwproefstations wordt op deze wijze Norge-salpeter onderzocht.

De Heer B. FLOTTOW te Delft vestigt, in verband met de bekende onderzoeken van C. T. R. WILSON over de condensatie van waterdamp door ionen, onze aandacht op een werkje van W. A. E. LAMPADIUS, Theorien des Feuers (1793), waarin de volgende opmerking voorkomt:

„Nebel scheinen dann zu entstehen, wenn electrisches Fluidum vorhanden ist, um die ausgeschiedene Feuchtigkeit zu kleinen Bläschen zu bilden. Die Electricität des Nebels ist bekannt.”

N. te M. Voor de bepaling van de hoeveelheden NaOH en Na_2CO_3 of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en Na_2CO_3 , die noodig zijn om de bicarbonaat- en sulfaathardheid te verwijderen kunt U de praktische methode van J. RUTTEN (Chem. Jaarb. 1901, 156) gebruiken. [Lees in 't voorschrift op blz. 159 in plaats van $2(b + d - b - c)$ $2(a + d - b - c)$.]

Het door U bedoelde andere (vuile) water is wellicht te zuiveren, door aluminiumsulfaat (hoeveelheid door proeven vaststellen) toe te voegen; het gevormde neerslag sleept veel van de verontreinigingen mede.