

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 12.

18 Maart 1916.

13^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mededeeling van den Redacteur. — Dr. H. C. S. SNETHLAGE, ing., De anomalie der sterke electrolyten. — J. TEMMINCK GROLL, ap., Urease en soja-boonen. — Dr. A. MASSINK, Opmerking. — Mevr. Dr. T. POLAK—VAN DER GOOT, Koninklijke Akademie van Wetenschappen: Vergadering van 29 Januari 1916. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als lid:

W. VAN LOOKEREN CAMPAGNE, van Leeuwenhoeksingel 37, Delft.

Adresveranderingen:

W. WESSEL, scheik. ing., scheik. b/d. Amsterdamsche Caoutchoucfabriek v/h. POMPE & Co. te Amsterdam, Sarphatistraat 149, Amsterdam.

Dr. A. SEOFFEL, Wouwermanstraat 14, Amsterdam.

F. G. MIJNLIEFF, scheik. ing., Laan van Nieuw Oost Indië 189, 's Gravenhage.

Dr. N. J. SÖHNGEN, scheik. ing., Zuidersingelstraat 31, Groningen.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,

Drift 14, Utrecht.

Mededeeling van den Redacteur.

Niettegenstaande de zorg, die aan de rubriek „Boekaankondigingen” wordt besteed, is zij verre van volledig. Menigeen zal dan ook een boek op chemisch of verwant gebied hebben aangeschaft, dat niet in genoemde rubriek is besproken. Nu kan het bekend zijn met den titel van of een oordeel over zoo'n werk ook voor anderen van veel belang zijn. Bezitters van dergelijke niet aangekondigde boeken wordt daarom dringend verzocht een beknopte aankondiging te willen inzenden. De redacteur is gaarne bereid op te geven, of een boek al of niet besproken is. In de registers der laatste jaargangen vindt men trouwens lijsten van de besproken boeken.

W. P. JORISSEN.

DE ANOMALIE DER STERKE ELECTROLYTEN¹⁾

DOOR

H. C. S. SNETHLAGE.

Onder de verbindingen, welke men electrolyten noemt, bevindt er zich een aantal, waarvan de eigenschappen, bezien van het standpunt van de hypothese der electrolytische dissociatie, niet te begrijpen zijn.

Het geheel van „afwijkende” eigenschappen heeft men met de uitdrukking, welke als titel boven dit opstel staat, gekenmerkt.

De voornaamste bijzonderheid, die aan de bedoelde stoffen dezen naam verschaft heeft, is het niet volgen van de z.g. verdunningswet van OSTWALD. Daardoor kan men niet aangeven, dat werkelijk het quotient $\Delta v : \Delta \infty$ een maat voor den dissociatiegraad is, en daarmede vervalt de mogelijkheid de eigenschappen van oplossingen van zulke electrolyten te berekenen. Tal der gewichtigste stoffen, nam. de sterke zuren en basen, de zouten en verschillende organische zuren (b.v. sommige gehalogeneerde vetzuren) vertoonen deze anomalie, een omstandigheid, waardoor zoowel de practische als de theoretische betekenis der hypothese in niet geringe mate verkleind wordt.

Volgens de hypothese der electrolytische dissociatie is te verwachten, dat de werkzaamheid van een bepaalde hoeveelheid opgeloste electrolyt, waar het eenige typische electrolyt-eigenschap betreft, afhankelijk is van de concentratie der oplossing. Bij de normale electrolyten heeft men een dergelijken samenhang dan ook gevonden. De eigenschap, welke daarbij het meest de aandacht getrokken heeft, is het electrisch geleidingsvermogen; de waarde daarvan verandert, in een zeer groot aantal gevallen, met de concentratie volgens de reeds genoemde wet.

Nu verlangt de hypothese, dat *alle* electrolyten deze wet volgen. Daar het geleidingsvermogen der sterke electrolyten, bij verandering der concentratie, in denzelfden *zin* verandert als dat der normale electrolyten (afname van het mol. gel. verm. bij toename der conc.) heeft men gemeend, dat óók in het eerste geval de wet der massa-

1) Gaarne ga ik in op het voorstel van de redactie van dit blad, om een kort overzicht te geven van de beschouwingen, welke in twee publicaties in de Zeitschr. f. physik. Chem. 90, blz. 1 en 139 (1915), werden medegedeeld. Hier kan slechts een klein gedeelte van het bewijsmateriaal gegeven worden, terwijl verschillende gezichtspunten buiten bespreking moeten blijven. Ook de bijbehorende litteratuuropgaven vindt men in de geciteerde publicaties. Bijzonderheden omtrent temperatuur, eenheden enz. zijn, voorzover niet volstrekt onmisbaar, hier weggelaten.

werking beteekenis heeft. Er zijn vele pogingen gedaan om de juistheid dier opvatting te bewijzen, maar deze hebben niet tot het gewenschte resultaat gevoerd.

Behalve het el. gel.verm. zijn er nog vele andere eigenschappen der electrolytoplossingen onderzocht. Bij de normale electrolyten staan eenige daarvan in den bekenden eenvoudigen samenhang met den uit het gel.verm. berekenden dissociatiegraad. Die eigenschappen worden daarom als ioneneigenschappen opgevat, en men kan in beginsel de dissociatiegraad even goed uit de neutralisatiewarmte, uit de vriespuntsverlaging enz. berekenen.

Om over de anomalie der sterke electrolyten een oordeel te kunnen vellen moet men dus met al deze verschijnselen rekening houden. Men behoeft nu slechts de getallen, waarin de eigenschappen der bedoelde oplossingen zijn uitgedrukt, na te zien, om vast te kunnen stellen: dat de werkzaamheid van een bepaalde hoeveelheid van een electrolyt als b.v. zoutzuur, kaliloog of natriumchloride bij alle eigenschappen onafhankelijk is van de concentratie. Een uitzondering heeft men uitsluitend bij het electrisch gel.verm. en voor zoover het de zouten betreft, ook bij de dampdruksverandering.

Natuurlijk geldt dit niet voor iedere concentratie; zoodra deze een zekere grens overschrijdt treden andere verschijnselen op. Dikwijls ligt deze concentratiegrens tamelijk laag, wat bij oplossingen, welke deeltjes bevatten, die met bijzondere electrische eigenschappen zijn toegerust, niet behoeft te verwonderen. Maar zij ligt steeds te hoog om een verklaring door de zoo vaak te hulp geroepene „practisch volledige dissociatie” te veroorloven ¹⁾.

Als voorbeeld zij de katalytische werking van verdund zoutzuur bij de rietsuikerinversie gegeven. C beteekent brutoconcentratie, C_H waterstofionenconcentratie, K_R de gemeten reactieconstante.

C	$\Delta v : \Delta \infty$	C_H	K_R	$K_R : C_H$	$K_R : C$
0.1000	0.906	0.0906	0.01951	0.2154	0.1951
0.00995	0.961	0.00956	0.001833	0.1918	0.1842
0.00704	0.966	0.00680	0.001303	0.1918	0.1853
0.00500	0.971	0.00486	0.0009248	0.1905	0.1850
0.002057	0.979	0.00201	0.0003793	0.1885	0.1842
0.0099	0.983	0.00973	0.0001830	0.1881	0.1848
				gem.	0.1847

¹⁾ Het gedrag van geconcentreerdere oplossingen kan door een eenvoudige formule weergegeven worden, welke tevens van toepassing is in de gevallen waar ook bij zeer kleine concentraties geen evenredigheid tusschen quantiteit en werking optreedt (el. gel.verm. en dampdruksverandering).

Zelfs bij deze zeer kleine concentraties bestaat *geen* evenredigheid tusschen H-ionenconcentratie en katalytische werkzaamheid, d. w. z. of deze, of het el. gel.verm. is geen maat voor den dissociatiegraad. De getallenrij onder $K_R : C$ laat zien dat de werking van het zoutzuur bepaald is door de boven gegeven regel, zoolang de concentratie niet grooter is dan ca. 0.01 n.

Men kan nu nog wel zeggen dat de oorzaak van de waargenomen onevenredigheid ligt in een onbekende, storende factor, maar deze moet dan zoo aangenomen worden, dat zij dit zeer eenvoudige, niet te verwachten gedrag van het zoutzuur, op toevallige wijze tot stand brengt.

Ook zou men, in overeenstemming met een in den laatsten tijd herhaaldelijk gebruikte hypothese, kunnen aannemen dat de ongedissocieerde zoutzuurmoleculen katalytisch werken. In *dit* geval zou de werking van het molecule ongeveer even groot als die van het H-ion moeten zijn. Bestond strenge evenredigheid tusschen werkzaamheid en concentratie, dan zou de werking van het zoutzuurmolecule juist even groot als die van het H-ion moeten zijn, maar wegens de onzekerheid die den getallen aanleeft is ook een andere verhouding, eenigszins afwijkende van 1, mogelijk.

Een tweede voorbeeld laat zien dat het waarschijnlijk is, dat werkelijk strenge evenredigheid bestaat. Lost men zoutzuur op in abs. aethylalcohol dan ontstaat een product dat de typische eigenschappen van een electrolytoplossing vertoont. Het uitvoerige onderzoek van oplossingen van zuren in 't algemeen in aethyl- en methylalcohol heeft geleerd, dat deze volkomen analoog aan de waterige oplossingen zijn, in 't bijzonder wat de katalytische en elektrische eigenschappen betreft. Dezelve wetten gelden voor beide oplosmiddelen.

Nu is de mol. katalytische werking van een zoutzuuroplossing in abs. aethylalcohol bij de esterificatie van een groot aantal zuren, *onafhankelijk* van de katalysatorconcentratie (tot minstens 0.1 n. toe). Voor deze oplossingen zijn de waarden van $\Delta_V : \Delta_{\infty}$ veel kleiner dan 1 en varieeren ze veel sterker bij verandering der concentratie dan in waterige oplossing. Bij de esterificatie van azijnzuur vindt men

C	K_R	$\Delta_V : \Delta_{\infty}$
0.1	2.35	0.39
0.001	0.023	0.82

Om in dergelijk geval de evenredigheid te verklaren zou verondersteld moeten worden, dat de verhouding tusschen de werking van het H-ion en van het ongedissocieerde molecule zeer weinig van 1 afwijkt.

Het is duidelijk, dat er tegen deze veronderstelling bezwaren te maken zijn, het is niet waarschijnlijk dat twee dingen (H-ion en HCl-molecule), welke in sommige opzichten zeer sterk verschillen, in één opzicht identiek zouden wezen. Wanneer men, zonder door een vooropgezette hypothese beïnvloed te zijn, de getallen beschouwt, zal men veel liever aannemen dat er zich slechts één soort van katalytisch werkende deeltjes in een dergelijke oplossing bevindt en dat de relatieve concentratie daarvan van het volume onafhankelijk is. M. a. w.: er vindt geen evenwichtsverschuiving bij verandering der concentratie plaats.

Het is mogelijk aan te toonen, dat deze veronderstelling juist is en wel door vast te stellen, dat ook andere eigenschappen van opgelost zoutzuur (per mol. berekend) van de concentratie onafhankelijk zijn.

Zoo bedraagt b.v. de neutralisatiewarmte van dit zuur (in water) met kaliloog per mol.:

	bij 0°	bij 32°
C	N.W.	N.W.
0.5000	14805 cal.	—
0.2500	14707 "	13155 cal.
0.1250	—	13171 "
0.1000	14709 "	—
0.05000	—	13160 "

De mol. vriespuntsverlaging bedraagt:

C.	V.V.	Waarnemer
0.0100	3.6°	E. H. LOOMIS.
0.0200	3.59	"
0.0500	3.59	H. C. JONES.
0.1025	3.56	"
0.2000	3.57	E. H. LOOMIS.
0.3000	3.60	H. C. JONES.
0.500	3.66	"
1.000	3.975	" en PEARCE.

In beide gevallen is de werkzaamheid van het zoutzuur onafhankelijk van de concentratie zoolang deze niet grooter dan ca. 0.3 n. is. Ware $\Delta v : \Delta \infty$ een maat voor den dissociatiegraad, dan zou bij de 0.3 n. zoutzuuroplossing een vriespuntsverlaging van 3.45° gemeten moeten worden.

De afwijking, welke bij grootere concentratie optreedt, ligt, zoowel bij de katalytische werking als bij de zoo juist genoemde verschijnselen, in denzelfden zin: de werkzaamheid neemt met de concentratie

toe. Daardoor blijkt, dat men met een typische eigenaardigheid van de electrolyt te doen heeft en dat het gedrag ook niet bij benadering in overeenstemming is met de voorwaarden, welke uit de hypothese der electrolytische dissociatie volgen.

Men kan met behulp van een groot aantal voorbeelden aantonen, dat het gedrag der andere sterke electrolyten juist zoo is als dat van zoutzuur. De evenredigheid treedt o. a. op: bij de neutralisatie van salpeterzuur en zoutzuur met natron- of kaliloog, bij de vriespuntsverlaging dezer vier stoffen, bij de katalytische werking van baryt en van natronloog bij de acetoncondensatie, bij de verzeeping van aethylacetaat met natronloog, zoutzuur of β -naphthalinesulfonzuur, bij de E. M. K. van ionenconcentratieketens met zoutzuur, kalium- of natriumchloride, bij de lichtabsorptie van een groot aantal zouten en zuren, bij de katalytische werking van cyaankalium bij de benzoïncondensatie, bij den invloed van chloriden op de katalytische werking van zoutzuur en bij nog verschillende andere verschijnselen. In sommige van deze gevallen kan men ook de stijging van de werkzaamheid bij grootere concentratie waarnemen.

Om het aantal calorieën, dat bij neutralisatie ontwikkeld wordt, om de vriespuntsverlaging of de reactiesnelheid of de lichtabsorptie, welke men verkrijgt met een oplossing van willekeurige concentratie, te berekenen, behoeft men dus slechts de moleculaire werking, die door een enkele bepaling vastgesteld worden kan, te kennen. Vermenigvuldiging met de brutoconcentratie geeft dan de werkzaamheid der oplossing; kennis van de waarde van het quotient $A_v : A_\infty$ is voor de uitvoering van dergelijke berekeningen steeds geheel overbodig.

De sterke electrolyten gedragen zich even eenvoudig als niet-dissocieerende organische verbindingen in het gunstigste geval, zij volgen een der allereenvoudigste natuurwetten.

Wat de maximale concentratiegrens betreft, deze ligt in 't algemeen bij ca. 0.3 n., maar wijkt in verschillende gevallen sterk daarvan af. Voor verschillende electrolyten bij hetzelfde verschijnsel schijnt de grens in 't algemeen niet even hoog te liggen, de variaties zijn meestal niet zeer groot. Voor een en dezelfde electrolyt, onderzocht bij verschillende eigenschappen, zijn de verschillen soms tamelijk groot, zooals men reeds aan de gegeven voorbeelden vast stellen kan. Maar dezelfde algemeene wet treedt onder alle omstandigheden weer te voorschijn.

De twee verschijnselen, bij welke de evenredighe. zich niet

vertoont (het el. geleidingsvermogen aller electrolyten en de vriespuntsverlaging der zouten), kunnen beter besproken worden, wanneer een theoretische grondslag gelegd is om tot een beter begrip van dit onverwachte gedrag der sterke electrolyten te geraken. Voor 'toogenblik zij vastgesteld, dat er allerminst aanleiding bestaat om van een anomalie dezer verbindingen te spreken, men moet slechts de vooropgestelde meening, welke ontstaan is door het succes der theoretische afleidingen bij de zwakke electrolyten, laten varen.

De zoo juist genoemde groep van stoffen biedt gelegenheid het gedrag der sterke electrolyten beter te leeren begrijpen. Zij omvat een groot aantal organische zuren en basen. Hier heeft men werkelijk den bekenden samenhang tusschen het geleidingsvermogen en de overige eigenschappen der oplossing. Bij verandering der concentratie veranderen deze zoo, als dit door de verdunningswet van OSTWALD verlangd wordt.

Beschouwt men echter de getallen nader, dan blijkt ook hier nog iets te haperen. Reeds vroeg is het opgevallen, dat de katalytische werking van oplossingen van verschillende concentratie van een organisch zuur niet streng evenredig is met de uit het geleidingsvermogen berekende H-ionenconcentratie. Berekent men, zooals voor de hand ligt, de werking van het H-ion (per aequivalent) door de katalytische werking van een verdunde zuur-oplossing door de H-ion concentratie te deelen en wil men dan de katalytische werking van een geconcentreerdere oplossing uit het geleidingsvermogen vooruit berekenen, dan vindt men steeds een kleinere waarde dan direct gemeten wordt. De afwijking stijgt met de concentratie. Een andere eigenaardigheid van deze oplossingen veroorloofde het een verklaring van het verschijnsel te vinden. Voegt men namelijk aan een dergelijke zuur-oplossing een zout toe met hetzelfde anion als het zuur, dan neemt, zooals te verwachten, de katalytische werkzaamheid af. Met stijgende zoutconcentratie convergeert echter de werkzaamheid niet naar de waarde 0, maar naar een kleine doch eindige waarde, d. w. z. het schijnt niet mogelijk het zuur door zout-toevoeging geheel onwerkzaam te maken. Dit verschijnsel zou men kunnen verklaren door aan te nemen, dat ook het ongedissocieerde zuurmolecule katalytisch werkt. Tegelijkertijd ware daarmee de mogelijkheid van een verklaring van de bovengenoemde afwijking gegeven. Immers, hoe geconcentreerder de zuuroplossing (zonder zout), hoe meer moleculen zij bevat (relatief), hoe grooter de afwijking tusschen gemeten en berekende werkzaamheid.

Volgens de oorspronkelijke dissociatie-hypothese moet dus de volgende vergelijking gelden, waarin K_R de gemeten snelheidskonstante, C de brutozuurconcentratie en K_A de konstante, welke men verkrijgt met een oplossing, die normaal aan waterstofionen is, beteekent:

$$K_R = C \cdot K_A (A_V : A_\infty).$$

Werken echter ook de ongedissocieerde moleculen dan geldt, wanneer hare werking per mol. K_N bedraagt:

$$K_R = C \left\{ \frac{A_V}{A_\infty} K_A + \left(1 - \frac{A_V}{A_\infty} \right) K_N \right\}$$

Past men deze laatste vergelijking toe op twee metingen bij verschillende concentratie, dan kan men, daar alle grootheden behalve K_A en K_N direct gemeten worden, deze berekenen. Zoodra deze bekend zijn, kan men K_R voor iedere andere concentratie vooruit berekenen uit het geleidingsvermogen. In alle tot nog toe onderzochte gevallen (ca. 30), zoowel in water als in methyl- en aethylalcohol, veroorlooft de gegeven formule een nauwkeurige vooruitberekening der experimenteele resultaten in een ruim concentratie-interval. Daarmede was de bruikbaarheid der hulphypothese bewezen.

Een vergelijking der waarden van K_N voor de verschillende zuren heeft geleerd, dat de verhouding $K_N : K_A$ van de sterkte van het zuur afhankelijk is. Gebruikt men verschillende zuren als katalysatoren bij dezelfde reactie, dan is de werking van een molecule van een sterker zuur steeds grooter dan die van een molecule van een zwakker. Daarmede is een nieuwe karakteristieke grootheid van deze electrolyten gegeven.

Bij den katalytischen invloed van verschillende zuren op den overgang van aceton uit den keto- in den enolvorm werden de volgende getallen gevonden:

	K_A	K_N	$K_N : K_A$	Aff. konst.
Zoutzuur	437	—	—	—
Dichloorazijnzuur	445	203	0.456	430 $\times 10^{-4}$
α β Dibroompropionzuur .	440	74	0.168	67 $\times 10^{-4}$
Monochloorazijnzuur . . .	448	23.7	0.0528	15.5 $\times 10^{-4}$
Azijnzuur	425	1.55	0.0036	0.18 $\times 10^{-4}$

Denkt men zich nu alle zuren volgens de sterkte gerangschikt, dan neemt in deze reeks de waarde van $K_N : K_A$ met de sterkte toe en men kan zich voorstellen, dat bij de allersterkste zuren dit quotient de waarde 1 bereiken zal.

Het is duidelijk, dat oplossingen van electrolyten, waarvoor $K_N : K_A = 1$, andere eigenschappen zullen vertoonen dan oplossingen van electrolyten

waarvoor $(K_N : K_A) < 1$. Want terwijl bij de laatste groep een verandering der concentratie een evenwichtsverschuiving (ionen $\rightleftharpoons$ moleculen) veroorzaakt en daarmee een verandering van de werkzaamheid (bij konstante hoeveelheid opgeloste stof), kan een dergelijke verandering wanneer $K_N = K_A$ niet meer optreden. Dergelijke electrolyten zullen zich dus juist zoo gedragen als het boven voor zoutzuur, kaliloog enz. beschreven is. De sterke electrolyten blijken dus, tenminste wat de katalytische werking betreft, te zamen een plaats in te nemen welke het uiterste lid is van een reeks, waarvan de zwakke zuren de lagere termen vormen.

De volgende tabel voert dit in getallen voor oogen. Zij slaat op de esterificatie van azijnzuur in abs. methylalcohol, met 0.05 n zoutzuur, pikrinezuur of trichloorboterzuur als katalysator.

	$\Delta_V : \Delta_\infty$	K_R	K_A	K_N	$K_N : K_A$	Aff. k.	$\frac{K_R}{\Delta_V : \Delta_\infty}$
Zoutzuur	0.672	4.86	97	97	1.00	—	7.23
Pikrinezuur . . .	0.070	0.388	99	0.95	0.010	2.2×10^{-4}	5.54
Trichloorboterzuur	0.00507	0.0256	98	0.017	0.002	1.8×10^{-6}	5.05

De „dissociatiegraad” is voor deze drie zuren bij dezelfde concentratie zeer verschillend. Dienovereenkomstig vindt men verschillende reactiesnelheden, maar het quotient $\Delta_V : \Delta_\infty$ is geen zuivere maat voor de snelheid, zooals uit de laatste verticale rij blijkt. Wordt de gegeven additieve formule toegepast op metingen bij verschillende katalysatorconcentratie, dan blijkt er toch een gemeenschappelijke grondslag te bestaan: de waarden voor K_A zijn practisch niet verschillend. Daarentegen vindt men voor K_N bij ieder zuur een andere waarde, zooals te verwachten was, daar men in ieder geval met een ander molecule te doen heeft. $K_N : K_A$ stijgt met de affiniteitskonstante. En nu blijkt, dat bij het zoutzuur werkelijk K_N even groot is als K_A .

De beide zwakke zuren volgen de wet van OSTWALD (in deze gevallen tenminste bij benadering); K_N is zeer klein ten opzichte van K_A en heeft het karakter van een correctielid. De katalytische werking hangt duidelijk af van het geleidingsvermogen. Hier bestaat dus aanleiding $\Delta_V : \Delta_\infty$ als een maat voor den dissociatiegraad te beschouwen.

Neemt men dit aan dan volgt daaruit, dat het zoutzuur zoo sterk werkt alsof het *geheel* in ionen gesplitst is.

Hier is het geleidingsvermogen geen maat voor de katalytische werking. De waarden, die men voor K_A en K_N met behulp der additive formule berekent, zijn natuurlijk onafhankelijk van de waarden,

die men voor $\Delta_V : \Delta_\infty$ gebruikt. Het is dus veel rationeeler in dit geval K_A te berekenen door C op K_R te deelen.

Het in deze tabel uitgedrukten gedrag is kenmerkend voor alle sterke electrolyten in de drie genoemde oplosmiddelen ¹⁾. De werking der oplossingen is direct bepaald door de brutoconcentratie en is zoo groot alsof de dissociatiegraad 1 is. Het aantal voorbeelden, dat aangevoerd kan worden om de juistheid van de laatste stelling te bewijzen is niet zoo groot als het aantal, dat ten bewijze der eerste genoemd worden kon en de metingen welke voor dit doel bruikbaar zijn, liggen vrijwel alle in hetzelfde gebied, nam. in dat der reactiesnelheden.

Kenden wij van de eigenschappen der electrolyten alleen de katalytische werking en het geleidingsvermogen, dan zou men nog kunnen meenen, dat er evenveel aanleiding bestaat aan te nemen, dat de laatste eigenschap een maat levert voor den dissociatiegraad, als dat de eerste dit doet. Daar echter ongeveer alle andere eigenschappen hetzelfde gedrag vertoonen als de katalytische werking, in ieder geval voor zoover het de verandering bij wijziging der concentratie betreft, kan er omtrent de keuze geen twijfel bestaan.

Uit deze conclusie volgt dan onmiddellijk, dat de variatie van het electrisch geleidingsvermogen door concentratie-verandering bij de sterke electrolyten een geheel andere oorzaak hebben moet dan bij de zwakke. In het eerste geval kan $\Delta_V : \Delta_\infty$ niet als een maat voor den dissociatiegraad beschouwd worden; pogingen om hier de geldigheid van de wet der massawerking te bewijzen, moeten noodzakelijk mislukken.

Het toepassen van een dergelijke formule is hier ook in 't geheel niet noodig, daar wij, zooals uit het bovenstaande blijkt, de eigenschappen van de oplossingen van sterke electrolyten op zeer eenvoudige wijze berekenen kunnen.

Dit geldt ook voor het geleidingsvermogen zelve. Wanneer werkelijk in de oplossingen, die hier besproken worden, geen evenwichtsverschuivingen plaats vinden, moet de verandering van het geleidingsvermogen aan een andere oorzaak worden toegeschreven. De eenvoudigste veronderstelling, die men daarbij maken kan, is wel die: dat de verandering van den onderlingen afstand tusschen de geleidende deeltjes deze oorzaak is. Nu heeft FR. KOHLRAUSCH aangetoond, dat het geleidings-

¹⁾ In waterige oplossing is dit gedrag minder opvallend, daar de hier onderzochte sterke electrolyten steeds een waarde voor $\Delta_V : \Delta_\infty$ vertoonen, welke weinig van 1 afwijkt, zoodat het niet veel verschil maakt of men met C of met $C \cdot \Delta_V : \Delta_\infty$ rekent.

vermogen der sterke electrolyten algemeen goed door de formule: $\Lambda_v = \Lambda_{\infty} - a \sqrt{C}$ wordt weergegeven. Hier wordt het mol. geleidingsvermogen uitgedrukt als een eenvoudige functie der *brutoconcentratie*. Zij houdt met een evenwichtsverschuiving in 't geheel geen rekening en is toch zeker van alle voorgestelde formules de meest bruikbare. In het licht der ontwikkelde voorstelling krijgt zij ook theoretische beteekenis. Neemt men aan, dat er geen verandering der relatieve ionenconcentratie mogelijk is, dan zegt de formule, dat het mol. gel. verm. rechtlijnig evenredig is met den gemiddelden afstand tusschen de geleidende deeltjes.

Nog een andere algemeene eigenaardigheid krijgt vernieuwde beteekenis, wanneer ze in samenhang met het reeds medegedeelde gebracht wordt. Men weet, dat de transportgetallen met de concentratie veranderen. Het geleidingsvermogen is dus in ieder geval geen zekere maatstaf voor het beoordeelen van den dissociatiegraad. Brengt men deze verandering in rekening, dan kan aangetoond worden dat hoogstwaarschijnlijk de werkelijke dissociatiegraad voor alle sterke electrolyten bij gelijke concentratie dezelfde waarde heeft.

Het behoeft geen verdere overweging om in te zien, dat dit resultaat niet goed in overeenstemming is met de voorstelling welke men zich tot nog toe over het wezen der electrolytische dissociatie gemaakt heeft. Daarentegen past het zeer goed bij de conclusie, waartoe de beschouwing van de overige eigenschappen der sterke electrolyten ons in het bovenstaande gevoerd heeft.

Legt men zich nu de vraag voor, hoe groot deze gemeenschappelijke dissociatiegraad zou zijn, dan heeft men algemeen tusschen 3 mogelijkheden te onderscheiden:

1°. De dissociatiegraad kan een waarde hebben, welke tusschen 0 en 1 in ligt. Daar wij echter boven zagen, dat er geen enkele aanleiding bestaat om aan te nemen, dat de dissociatiegraad met de concentratie varieert, zou men moeten aannemen, dat er een dissociatie-evenwicht bestaat, 't welk onafhankelijk van de concentratie is. Dat is niet zeer waarschijnlijk. Liever zal men veronderstellen, dat de dissociatiegraad onafhankelijk van de concentratie, of

2°. 1 of

3°. 0 is.

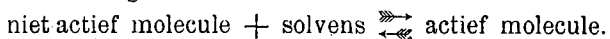
De tweede veronderstelling is nu juist dezelfde als die, welke op grond van het katalytisch gedrag der sterke zuren en basen moest uitgesproken worden. Maar ook de 3° hypothese verdient overweging.

Ik hoop in het volgende aan te toonen, dat zij boven de beide andere de voorkeur verdient.

De medegedeelde feiten zouden zich wel alle laten verklaren door de 2^e veronderstelling. Men dient echter te bedenken, dat, wanneer eenmaal vastgesteld is, dat de dissociatiegraad niet met de concentratie varieert, er veel minder aanleiding bestaat dan vroeger, een dissociatie in ionen aan te nemen.

Immers juist de omstandigheid, dat de dissociatiegraad volgens de wet van de massawerking, of tenminste in den zin daarvan, met de concentratie zou veranderen, is een van de gewichtigste steunpunten geweest bij den opbouw van de hypothese der electrolytische dissociatie.

Hier moet er rekening mede gehouden worden, dat bij sommige electrolyten, zooals b.v. azijnzuur, bij verandering der concentratie wel degelijk een evenwichtsverschuiving optreedt, wat duidelijk uit het experimenteele onderzoek blijkt. Bedenkt men, dat in oplossingen van KOH, HCl, enz., geen evenwicht tusschen ionen en ongedissocieerde moleculen bestaat, dan rijst het vermoeden op dat men bij electrolyten als azijnzuur met een ander soort van evenwicht te doen zou kunnen hebben. Noemt men, om zich geheel vrij te maken van eenigerlei hypothese omtrent het gedrag van electrolyten, de gedissocieerde moleculen (of ionen): actieve moleculen, en de ongedissocieerde moleculen: niet-actieve moleculen, dan bevat dus een zoutzuur oplossing uitsluitend actieve moleculen en een azijnzuur oplossing *beide* soorten. Nu kan men op geheel onafhankelijke wijze experimenteel aantoonen dat hoogstwaarschijnlijk de overgang van niet-actieve in actieve moleculen-verbonden is met eene solvatatie en bovendien met een intramoleculaire verandering. De volgende betrekking geldt dus voor dit geval:



Vermoedelijk is het dit evenwicht, dat bij de aangewezen electrolyten tot uitdrukking komt. Voor de volgende ontwikkeling is het niet noodig nader op deze zijde van het vraagstuk in te gaan.

Voor de sterke electrolyten kan, zooals uit het reeds medegedeelde volgt, noch het el. geleidingsvermogen op zich zelve, noch de verandering daarvan met de concentratie, een splitsing in ionen bewijzen. Zoo blijft dus als gewichtigste argument voor deze veronderstelling de anomalie van de dampdruksverandering. De vraag, of werkelijk dit verschijnsel uitsluitend door een dissociatie in onafhankelijke ionen verklaard kan worden, dient dus nochmaals overwogen te worden. Het water is een stof met zooveel eigenaardigheden, dat het zeker niet

ondenkbaar is, dat ook hier een eigenschap van het oplosmiddel en niet alleen of in de eerste plaats een eigenschap van de opgeloste stof aansprakelijk gesteld moet worden voor de bedoelde anomalie. Ieder, die wel eens zoutzuur in water heeft opgelost, weet dat zich daarbij dingen afspelen, die geschikt zijn om den indruk te geven, dat de beide stoffen op d'een of andere wijze een zeer sterken invloed op elkaar uitoefenen.

Dat werkelijk het water ook hier een bijzondere plaats inneemt, wordt in hooge mate waarschijnlijk door het onderzoek der alcoholische oplossingen. Verschillende sterke electrolyten (der eerste groep) vertoonen in dit oplosmiddel een dampdruksverandering, welke niet 2, maar ongeveer $1\frac{1}{2}$ maal zoo groot is als de normale verandering, en welke *onafhankelijk is van de concentratie*. Andere geven een verandering, welke ongeveer normaal is, terwijl er reeds een bekend is, die tegelijkertijd zoo sterk katalytisch werkt alsof de „dissociatiegraad” (ongeveer) 1 ware (sulfosalicylzuur).

Deze feiten zijn, evenals de onveranderlijkheid der sterke electrolyten, wel geschikt twijfel te doen ontstaan aan de juistheid van de gangbare verklaring van het eigenaardige gedrag dezer stoffen bij de osmotische en aanverwante verschijnselen. Ook vertoonen de alcoholische oplossingen nog een reeks van eigenschappen, welke duidelijk laten zien, dat in ieder geval, voor het tot stand komen van de typische electrolyteigenschappen, een verbinding tusschen opgeloste stof en oplosmiddel van de grootste beteekenis is. Daar het plan van dit opstel door de bespreking daarvan overschreden zou worden, zij daarvoor naar de geciteerde verhandelingen verwezen.

Er bestaat echter nog een eenvoudige methode om de juistheid der gebruikelijke voorstellingen aan de getallen te toetsen. Is de dissociatiehypothese juist, dan moeten oplossingen van verschillende electrolyten, welke een ion gemeenschappelijk hebben, zich wat de eigenschappen van dit ion betreft, bij gelijke ionenconcentratie niet van elkander onderscheiden. Dit criterium is reeds dikwijls toegepast, en de resultaten werden tot nog toe geacht voor de bedoelde hypothese gunstig te zijn. Men heeft voor dit onderzoek steeds zeer verdunde oplossingen van dergelijke electrolyten vergeleken en de eigenschappen van het gemeenschappelijke ion door berekening uit het geleidingsvermogen bepaald.

Het mag nu wel als vaststaande gelden, dat deze methode niet juist is. Uit het medegedeelde volgt, dat het onderzoek voor sterke electrolyten (als kaliloog, natronloog) op veel eenvoudiger wijze uitgevoerd

kan worden. Immers, daar de werking van een gramme molecule van deze stoffen niet afhangt van de concentratie, is het voldoende, genoegzaam verdunde oplossingen bij gelijke concentratie te vergelijken. Men zou dan dezelfde werking voor verschillende electrolyten moeten vinden ¹⁾.

In werkelijkheid blijkt, dat in vele gevallen verschillen optreden. Zoo is b.v. de neutralisatiewarmte van de volgende combinaties, voor iedere concentratie welke kleiner is dan 0.3 n.:

KOH + HCl	NaOH + HCl	KOH + HNO ₃	NaOH + HNO ₃
13162	12959	13095	12918

Vormt men de gemiddelden dan blijkt dat kaliloog 185 cal. meer dan natronloog en zoutzuur 54 cal. meer dan salpeterzuur levert.

Iets dergelijks vindt men bij de vriespuntsverlaging. Deze bedraagt per mol. (zelfde concentratiegrens) voor

Zoutzuur	Salpeterzuur	Kaliloog	Natronloog
3.58	3.50	3.43	3.43

Hier betreft het een eigenschap, die aan beide ionen, en wel in dezelfde mate, zou toekomen. De getallen zijn in tegenspraak met deze veronderstelling.

Er moge er op gewezen worden, dat de coëfficiënt i in de vergelijking $P.V = i.R.T$ in deze gevallen onafhankelijk van de concentratie is en waarschijnlijk voor ieder dezer stoffen een andere, merkbaar van 2 afwijkende waarde heeft. Bij invoering van de *konstante* i geldt dus de wet van van 't Hoff nauwkeurig voor oplossingen van deze sterke electrolyten met *eindige* concentratie, evenals dit het geval is voor oplossingen van vele organische stoffen ²⁾.

Een zeer duidelijk voorbeeld levert de extinctie van oplossingen der zouten van oxindoncarbonyl-ester en van acetyloxindon in absoluten aethylalcohol. De waarden van $A_v : A_\infty$ wijken sterk van 1 af en varieren met de concentratie. Toch is de extinctie per mol. geheel onafhankelijk van de concentratie. Vergelijkt men zouten met een verschillend kation, dan blijkt elk een andere extinctie te bezitten, zonder dat dit aan het niet-gemeenschappelijke ion toegeschreven kan worden.

1) Hierbij moet de onwaarschijnlijke veronderstelling, dat dergelijke electrolyten iedereen anderen (dus van 1 afwijkenden) dissociatiegraad zouden bezitten, welke niet met de concentratie veranderen zou, uitgesloten worden.

2) Voor de zout n is i in 't algemeen van de concentratie afhankelijk. De samenhang wordt voor de alkalischloriden en -bromiden nauwkeurig weergegeven door een formule, welke analoog is aan die van KOHLRAUSCH, nam.: $i = 2 - 0,292 \sqrt{C}$. Hiervoor kan dus datgene, wat in verband met de toepassing op het gel. verm. gezegd werd, herhaald worden. Kennis van het quotient $A_v : A_\infty$ is ter berekening van i overbodig.

De volgende tabel, waarin de kationen aangegeven zijn, geeft de relatieve extinctie voor licht van een bepaalde golflengte.

Ca	Sr	Ba	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl	Ag
1	1,03	1,06	1,20	1,46	1,51	1,54	1,79	1,52	1,54

Nog bij eenige andere verschijnselen is het bestaan van dergelijke verschillen vastgesteld en het is niet onwaarschijnlijk, dat zij in sommige gevallen door hare kleinheid tot nog toe aan de waarneming ontsnapt zijn.

Het gedrag van oplossingen van sterke electrolyten wordt dus door de volgende 3 regels omschreven:

1. De werking van een bepaalde hoeveelheid is onafhankelijk van de concentratie mits deze een bepaalde grens niet overschrijdt. Uitzondering: el. gel. verm. en voor de zouten tevens: dampspanningsverandering.
2. Neemt men aan, dat bij zwakke electrolyten de dissociatiegraad uit het geleidingsvermogen berekend kan worden, dan is deze werking ongeveer zoo groot alsof de verbindingen voor 100 % gedissocieerd waren.

Waarom hier de beperking „ongeveer” ingevoerd moet worden volgt uit de 3e regel.

3. Verdunde oplossingen van verschillende sterke electrolyten, welke alle een bepaald ion in dezelfde concentratie bevatten, zijn ten opzichte van de eigenschappen, welke aan dit ion toegeschreven, in 't algemeen niet gelijkwaardig.

Wil men aannemen, dat de bedoelde oplossingen werkelijk uitsluitend onafhankelijke ionen bevatten, dan is het in ieder geval niet meer juist van een dissociatie te spreken. Men zou het gedrag van deze oplossingen even goed kunnen verklaren door aan te nemen, dat er geen ionensplitsing plaats vindt, maar dat alle *moleculen* zich in een bepaalden, actieven toestand bevinden en dat deze toestand aansprakelijk gesteld moet worden voor de verschillende typische electrolyteigenschappen. Het onder 3 aangevoerde vergroot de waarschijnlijkheid van deze hypothese. Waren de ionen geheel vrij van elkaar, dan zouden verschillen als de aangegevene niet mogen optreden. In ieder geval zouden ze met afnemende concentratie naar o moeten convergeren. Daarvan is echter niets te bespeuren.

De laatst besproken eigenschap treedt misschien niet steeds op en laat mogelijk nog een andere verklaring toe. Voorzichtigheidshalve moet dus met de mogelijkheid gerekend worden, dat toekomstig onderzoek leeren zal, dat toch de ionen in een zeer sterk verdunde electrolyt-

oplossing op dezelfde wijze verdeeld zijn als de moleculen van een niet-electrolyt. Maar de stand van onze kennis op dit oogenblik wordt wel beter en bevredigender weergegeven door de andere veronderstelling: dat de ionen, al bezitten zij ook een groote mate van vrijheid (welke o.a. door het gemakkelijke uitwisselen blijkt) in oplossing gebonden blijven. Over de grootte der bindende krachten in verhouding tot die, welke tusschen de ionen en het oplosmiddel en welke tusschen de ionen uit verschillende moleculen werken, laat zich thans nog geen bepaalde voorstelling vormen. Evenmin omtrent het bestaan van een uitwisseling in den zin van GROTHUS of van WILLIAMSON.

Ook op de beteekenis welke deze veronderstelling voor de gebruikelijke verklaring van de dampspanningsverandering heeft, zij hier slechts in 't algemeen gewezen. Voor dit verschijnsel heeft de wisselwerking tusschen opgeloste stof en oplosmiddel (solvatatie) waarschijnlijk meer beteekenis, dan gemeenlijk aangenomen wordt. Eerst wanneer wij daarvan beter op de hoogte zijn, kan er uitzicht bestaan iets naders omtrent het gedrag van electrolyten in dit opzicht aan te geven.

In het volgende moge aangetoond worden, dat de veronderstelling, dat de eigenschappen van electrolytoplossingen niet, of niet alleen, als ioneneigenschappen maar als eigenschappen der opgeloste moleculen opgevat moeten worden, tot eenige resultaten voert, welke geschikt zijn om de bruikbaarheid der hypothese in een gunstig licht te stellen.

Reeds eerder is aangegeven, hoe men er toe gekomen is aan te nemen, dat ook de „ongedissocieerde moleculen” van *die* electrolyten, in welker oplossing wel een evenwicht bestaat, een katalytischen invloed kunnen uitoefenen. Dit verschijnsel lijkt van het hier gewonnen standpunt af minder vreemd dan het vroeger scheen te zijn. Een molecule kan slecht gedissocieerd of niet-gedissocieerd zijn, en het is niet begrijpelijk, hoe een ongedissocieerd neutraal molecule een eigenschap zou kunnen bezitten, welke vroeger uitsluitend aan het H-ion toegeschreven werd en welke zeker samenhangt met den bij zonderen electrischen toestand waarin dit verkeert. Veronderstelt men echter, dat men met actieve en niet-actieve moleculen te doen heeft, dan kan men zich zeer wel voorstellen, dat in het niet-actieve molecule de toestand, waarin zich het actieve molecule bevindt, reeds tot op zekere hoogte ingetreden is. Het eenvoudigst is wel de veronderstelling, dat de niet-actieve moleculen evenals de actieve uit twee tegenovergesteld geladen deelen bestaan, waarbij echter de polen zich op geringer afstand van elkaar bevinden dan in het actieve molecule.

Dan is te verwachten, dat de eigenschappen, welke het gevolg zijn der electrische splitsing, door beide molecule-soorten vertoond zullen worden en wel in verschillende mate.

Op deze wijze ontstaat het vermoeden, dat de niet-actieve moleculen niet een enkele, maar alle eigenschappen, welke aan de ionen toegeschreven worden, met de actieve moleculen gemeen zullen hebben. D. w. z. zij zullen niet alleen katalytisch werken, maar zij zullen ook aan de electriciteitsgeleiding deelnemen ¹⁾.

Daar het gel. verm. van oplossingen van sterke electrolyten aan de aanwezigheid van actieve moleculen toegeschreven wordt, ligt in deze veronderstelling, beschouwd van het hier ingenomen standpunt, niets ongewoons.

Om deze hypothese in de terminologie tot uitdrukking te brengen, zal in het volgende de uitdrukking prae-actief molecule voor: „niet-actief molecule” in de plaats gesteld worden. Op welke wijze het gel. verm. der prae-actieve moleculen bij de evenwichtselectrolyten tot uiting zal komen, is duidelijk. Men zal uit het gel. verm. den activeeringsgraad niet kunnen berekenen, men zal een te groote waarde vinden. Met toenemen der concentratie moet de uit het gel. verm. berekende affiniteitskonstante toenemen en wel is te verwachten, dat deze stijging voor een sterker zuur grooter zal zijn dan voor een zwakker.

Het is bekend, dat dit verschijnsel werkelijk zeer algemeen optreedt. Bij vrijwel alle zuren vindt men een dergelijken „gang” der konstante wanneer deze grooter dan ca. 0.001 is. Bij de sterkste zuren is de gang zoodanig, dat van eene konstante geen sprake meer kan zijn. Ook dit verschijnsel rekent men tot de anomalie der sterke electrolyten. Algemeen wordt het door de gevormde hypothese verklaard. Ook quantitatief laat het zich op deze wijze behandelen.

Verondersteld, dat bij alle hier bedoelde zuren het evenwicht tusschen actieve en prae-actieve moleculen door OSTWALD'S verdunningswet beheerscht wordt en γ beteekent den activeeringsgraad, A_{∞} en A_p het mol. gel. verm. van actieve en prae-actieve moleculen ²⁾ en A_v het mol. gel. verm. bij het volume v , dan moet de volgende samenhang bestaan:

$$A_v = \gamma A_{\infty} + (1 - \gamma) A_p$$

¹⁾ Het werd reeds door het vorige waarschijnlijk dat de voorstelling, welke omtrent het el. gel. verm. bestaat, wijziging zal hebben te ondergaan.

²⁾ Het mol. gel. verm. bij oneindige verdunning, A_{∞} is bij gebruik der hier ontwikkelde hypothese op te vatten als het mol. gel. verm. der actieve moleculen.

een formule, die geheel analoog is aan die, welke voor de katalytische werking gegeven werd.

Stelt men $A_P : A_\infty = r$ dan is r het relatieve gel. verm. van het prae-actieve molecule. De affiniteitskonstante wordt dan gevonden uit:

$$K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v} = \frac{\left(\frac{A_v}{A_\infty} - r\right)^2}{(1-r)\left(1 - \frac{A_v}{A_\infty}\right)v}$$

Uit twee metingen kan men r en k berekenen en dan controleeren of deze beide konstanten veroorloven de experimenteele gegevens vooruit te berekenen. De formule is op alle zuren waarvoor bruikbare metingen voorhanden waren toegepast, steeds met bevredigend resultaat. Om te laten zien, dat de formule een belangrijke verandering in $A_v : A_\infty$ juist weergeeft, worden hier de getallen voor dichloorazijn-zuur aangevoerd. $r = 0.110$. $A_\infty^{25^\circ} = 385,6$.

v	$A_v : A_\infty$	γ	K	$K_{\text{Ostw.}}$
8	0.4932	(0.449)	(0.0407)	0.060
16	0.6004	0.554	0.0428	0.056
32	0.7083	0.672	0.0431	0.054
64	0.8032	0.779	0.0428	0.051
128	0.8782	0.864	0.0426	0.049
256	0.9314	0.923	0.0431	0.049
512	0.9634	0.958	0.0437	0.050

$$K = 0.0430$$

Deze wijze van berekenen maakt het nu mogelijk het reeds ontworpen beeld van de geheele groep der electrolyten, zoowel de allerzwakste als de allersterkste omvattend, vollediger te maken.

In de volgende tabel zijn de konstanten voor eenige der best onderzochte zuren aangegeven en wel de affiniteitskonstante, het mol. gel. verm. A_∞ en de mol. katalytische werking K_A der actieve moleculen. Dit laatste voor de aceton-omlegging. Verder: de verhouding tusschen de katalytische werking der actieve en der prae-actieve moleculen bij dezelfde reactie: f , en die tusschen het gel. verm. van beiden: r . Ten slotte $f:r$, de waarde die voor de prae-actieve moleculen aangeeft hoeveelmaal de relatieve „katalytische activiteit” grooter is dan de relatieve „electrische activiteit”.

	Aff. konst.	Λ_{∞}	K_A	f	r	f : r
Zoutzuur ¹⁾	—	422.5	440	1.0	1.0	1.0
$\alpha\alpha\beta$ Trichloorboterzuur	0.0430	376.0	—	—	0.564	< 2. ?
Dichloorazijnzuur	0.0430	385.6	442	0.575	0.110	5.2
$\alpha\beta$ Dibroompropionzuur	0.00570	382	440	0.168	0.030	5.6
Monochloorazijnzuur	0.00142	385.8	448	0.053	0.010	5.3
Azijnzuur	0.0000186	388	425	0.0036	—	—

De r-waarde voor zoutzuur kan niet direct bepaald worden, maar daar aangetoond is, dat oplossingen van dezen electrolyt slechts actieve moleculen bevatten, kan men hier voor r evenals voor f 1 aangeven, wat niet anders beduidt dan dat de prae-actieve moleculen zich niet meer van de actieve onderscheiden.

Men ziet, dat f en r beide regelmatig met de sterkte van het zuur toenemen en dat bovendien f : r voor de evenwichtszuren met ééne uitzondering ongeveer de waarde 5 heeft. Deze omstandigheid zou wel ten gunste van de ontwikkelde hypothese spreken. Bij de sterkste dezer zuren kan het quotient deze waarde niet hebben daar beide reeksen met 1 eindigen.

Voor het geleidingsvermogen geldt dus hetzelfde wat reeds voor de katalytische werkzaamheid werd aangegeven. De sterkste zuren nemen een plaats in, welke het uiterste lid is van een reeks, waarvan de lagere termen door de evenwichtszuren gevormd worden. Het zoutzuur vertoont de grootste sterkte, welker bestaan men volgens deze reeks vermoeden kan.

Van de zouten is, uit den aard der zaak, een geringer aantal eigenschappen onderzocht dan van de zuren. Maar er kan geen twijfel bestaan, of zij vertoonen in hoofdtrekken hetzelfde gedrag als de sterke zuren (als zoutzuur).

Men kan de electrolyten dus in twee groepen indeelen. De eene omvat de stoffen van het type KOH, HCl, NaBr. In de oplossingen van dergelijke verbindingen bestaat geen dissociatie-evenwicht. Zij bevatten uitsluitend actieve moleculen. De andere groep omvat de meeste organische zuren en vermoedelijk ook de meeste organische basen. In de oplossingen daarvan bestaat een evenwicht tusschen actieve en

¹⁾ Bij de hier gekozen reactie is voor zoutzuur niet aangetoond, dat de mol. katalytische werking onder een bepaalde concentratiegrens van de concentratie onafhankelijk wordt. Daar dit echter voor verschillende andere reacties wel geschied is en bovendien ook voor dit geval op andere wijze waarschijnlijk gemaakt kan worden, dat bij concentratieverandering geen evenwichtsverschuiving plaats vindt, kan voor dit doel zonder bezwaar voor f de waarde 1 aangegeven worden.

praeactieve moleculen, 't welk' zich met de concentratie verschuift. Tusschen beide groepen bestaat een geleidelijke overgang, zoodat de sterkste electrolyten der tweede groep zich slechts weinig van die der eerste onderscheiden.¹⁾

Dit resultaat laat zich op andere wijze tot uiting brengen door de volgende analogie:

Ten opzichte van druk- (concentratie-) verandering verhouden zich de electrolyten der eerste groep tot die der tweede als gassen, welker temperatuur boven de critische temperatuur ligt, zich verhouden tot gassen, welker temperatuur onder de critische ligt.

Bij gassen, die aan de eerstgenoemde conditie voldoen, kan drukverandering geen toestandsverandering veroorzaken. Evenmin is het mogelijk electrolyten der eerste groep door concentratieverandering uit den actieven in den prae-actieven toestand over te voeren. En het omgekeerde geldt voor de electrolyten der tweede groep en de gassen onder de critische temperatuur.

Het is dus mogelijk op grond van een eenvoudige voorstelling een algemeen begrip te verkrijgen van het gedrag van de meest uiteenlopende electrolyten en de formules af te leiden om dit gedrag, ook in gevallen, die tot nog toe moeilijkheden opleverden, te berekenen. Dit geldt zoowel voor waterige als voor alcoholische oplossingen. Van het reeds op dit gebied bereikte is niets verloren gegaan.

Daartegenover staat, dat deze nieuwe voorstelling in verschillende opzichten minder goed voldoet dan de gebruikelijke. Dat is echter slechts tot op zekere hoogte een nadeel. Want steeds meer blijkt, dat, om tot een dieper inzicht in het wezen der electrolytoplossingen te geraken, kennis van de wisselwerking tusschen opgeloste stof en oplosmiddel noodzakelijk is. Van dit verschijnsel is ons zoo goed als niets bekend.

De aangeduide moeilijkheden hangen nauw samen met dit vraagstuk. Eerst wanneer het physico-chemisch onderzoek van een groot aantal oplosmiddelen ons geleerd zal hebben, welke beteekenis de solvatatie voor het tot stand komen der electrolyteigenschappen heeft, zal een verdere uitbouw van de theorie der oplossingen mogelijk zijn. Het medegedeelde moge er toe bijdragen de overtuiging ingang te doen

¹⁾ Toch is het gemakkelijk mogelijk om uit te maken of een zuur tot de eerste of tweede groep behoort. Trichloorazijnzuur en pikrinezuur behooren tot de tweede. Zij liggen tusschen zoutzuur en trichloorboterzuur. Nauwkeurige getallen kunnen echter nog niet aangegeven worden.

vinden, dat dit onderzoek noodig is en dat het niet onwaarschijnlijk tot het vinden van eenvoudige wetten, welke voor alle oplosmiddelen gelden, leiden zal.

Groningen, Jan. 1916.

UREASE EN SOJA-BOONEN.

In antwoord op het artikel van den Heer Mom zou ik nog het volgende willen opmerken. De Heer Mom was zoo vriendelijk aan het Microbiologisch Laboratorium te Delft te verzoeken mij eenige van de soja-boonen te zenden, waarin hij geen urease had kunnen aantoonen.

Deze zaden, die ook mij negatieve resultaten gaven, bleken, hoewel uiterlijk wel op sommige variëteiten van soja-boonen gelijkende, bij microscopisch onderzoek geen soja-boonen te zijn, voornamelijk omdat ze veel karakteristiek zetmeel bevatten. Het is dus wel aan te bevelen om bij niet werkende „soja-boonen” uit den handel deze eerst even microscopisch te contrôleren.

J. TEMMINCK GROILL.

Amsterdam, Physiologisch Laboratorium der Univ., 7 Maart 1916.

OPMERKING.

Naar aanleiding van de laboratoriummededeeling van den Heer N. J. A. TAVERNE in het Chem. Weekbl. van 4 Maart 1916, pag. 269, zij mij vergund het volgende op te merken:

Er wordt gesproken van eene reactie, waarbij KMnO_4 overgaat in K_2MnO_4 , door toevoeging van joodkalium en daarna verdunde loog, en die naar de meening van den Heer TAVERNE niet bekend zou zijn.

Bij de wateranalyse nu, en wel meer speciaal bij de bepaling van het permanganaatverbruik in alkalische oplossing, volgens den Codex Alim. No. 3, 1e druk, pag. 100 (welke methode, sinds het artikel van de Heeren J. D. FILIPPO en H. J. BACKER in dit Weekblad, jaargang 1915, pag. 73, wel niet meer geheel zal worden gevolgd) treedt deze reactie ook op.

Na het koken is de vloeistof in den regel paars gekleurd; na af-

koeling wordt joodkalium toegevoegd, enz. Hierbij nu treedt altijd de vorming van manganaat op.

Al is de reactie dus in dit verband wel bekend, de Heer TAVERNE kan in zooverre gelijk hebben, dat ze misschien als „onderwijs-reactie” niet bekend was.

Utrecht, 9 Maart 1916.

A. MASSINK.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Vergadering van 29 Januari 1916.

F. A. H. SCHREINEMAKERS., *„In-, mono- en divariante evenwichten.”* VI.

Het verband, dat bestaat tusschen het concentratiediagram en het PT-diagram van een n-componentenstelsel, wordt uitvoerig behandeld. Het PT-diagram is te beschouwen als schematisch reactiediagram (in het platte vlak) van het concentratiediagram, dat in een ruimte met n-1 dimensies ligt.

M. W. BEIJERINCK en T. FOLPMERS. *„Vorming van brandigdruivenzuur uit appelzuur door bacteriën.”*

De gedeeltelijke oxydatie van appelzuur tot brandigdruivenzuur volgens de vergelijking $C_4H_6O_5 + O = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O$ kan onder invloed van verscheidene soorten bacteriën plaats hebben. Het linksche en inactieve appelzuur worden veel gemakkelijker omgezet dan het rechtsche. Dezelfde bacteriën vormen ook het pyrodruivenzuur uit fumaarzuur, maar niet uit maleïnezuur.

A. H. W. ATEN. *„Over kathode-verstuiving bij electrolyse.”*

Het verstuiwingsvermogen van een lood-kathode in verschillende electrolyten werd bij verschillende stroomdichtheden bepaald uit het gewichtsverlies van de kathode. Het bleek in sterke mate af te hangen van zuiverheid van het lood, duur der electrolyse, enz. Het neemt toe bij afnemende concentratie en afnemende temperatuur van den electrolyt. Bij groote stroomdichtheid nadert het verstuiwingsvermogen tot een limietwaarde. In oplossingen van Na- en K-zouten verstuift lood gemakkelijk, in Ca-zouten bijna niet. De hier waargenomen verschijnselen kunnen verklaard worden met HABER's aanname aangaande de primaire vorming van een legering van lood met K resp. Na. Ook in zwavelzure oplossing werd de verstuiwing van lood bestudeerd; hier wordt ter verklaring aangenomen, dat de bij electrolyse

gevormde waterstof-atomen gedeeltelijk als zoodanig in het metaal diffundeeren en dan met beperkte snelheid moleculen H_2 vormen, die bij het ontwijken het metaal doen verstuiven.

A. SMITS. „*De PX-figuren van unaire stelsels, volgens de theorie der allotropie.*”

Van de PTX-ruimtevoorstelling van pseudobinair en unair stelsel wordt in het kort de PT-projectie behandeld voor de gevallen dat de pseudokomponenten α - en β -isomeren zijn of dat β een polymeer van α is. Verder worden voor verschillende temperaturen de (PX)-T-doorsneden der ruimtefiguur afgeleid. Zijn de pseudokomponenten isomeren, dan loopt de PX-lijn voor het innerlijk gasevenwicht verticaal (voor de andere fasen niet geheel), bij polymeren niet. Bij lager temperatuur kan het unaire stelsel bij veranderlijken druk monotropie vertoonen, terwijl bij hoogere, constante, temperatuur enantiotropie bij drukverandering wordt waargenomen.

J. J. VAN LAAR. „*Over de additiviteit der waarden van b en $\sqrt{a}$ der toestandsvergelijking en over de grondwaarden dezer grootheden bij verschillende elementen in verband met het periodiek systeem.*”

Uit de waarden van b_k , zooals de litteratuur die voor een groot aantal organische en anorganische verbindingen geeft, wordt de conclusie getrokken dat deze additief zijn samen te stellen uit de z.g. grondwaarden der samenstellende elementen. Deze grondwaarden van b_k worden volgens het periodiek systeem gerangschikt, waarbij zoowel in horizontale als verticale rijen regelmatigheden optreden. Voor aromatische verbindingen geldt een geringere grondwaarde van C dan voor de alifatische; N en O vertoonen ook twee grondwaarden en H drie. Op enkele uitzonderingen na kloppen de waarden van b_k , voor verschillende verbindingen additief uit deze grondwaarden berekend, goed met de waarnemingen.

Een dergelijke additiviteit bestaat voor de grootheid $\sqrt{a}$. De grondwaarden voor $\sqrt{a}$, gerangschikt voor verschillende elementen, geven voor de vijf horizontale hoofdrijen van het periodiek systeem getallen die resp. ongeveer 3, 5, 7, 9 en 11 bedragen. Als algemeene regel geldt, dat voor een centraal atoom, aan alle zijden omringd door andere atomen of groepen, de aantrekking naar buiten op andere moleculen door de schaduwwerking geheel verdwijnt, zoodat van deze elementen (b.v. Sn in $SnCl_4$, N en P in NH_3 en PH_3 , en C in verzadigde koolwaterstoffen) de waarde van $\sqrt{a}$ geheel uitgeschakeld wordt. Bij dubbele C-binding treedt de halve grondwaarde voor C op, bij drie-

voudige binding de geheele. Voor H moet in sommige gevallen ook de halve waarde genomen worden.

J. J. VAN LAAR. „Over de ongeldigheid van den z.g. „valentie-regel van Mathews.”

Volgens MATHEWS zou $a = C (M \times v)^{2/3}$ zijn, waarin M het molecuulair-gewicht en v het totaal aantal werkzame valenties voorstelt. De wijze, waarop MATHEWS aannamen aangaande het aantal valenties invoert, teneinde overeenstemming te krijgen tusschen het experiment en de door zijn formule geleverde waarden, wordt door Schr. uitvoerig aan kritiek onderworpen.

NILRATAN DHAR. „On Catalysiss”. (Part. II).

Schr. heeft talrijke bepalingen verricht aangaande reactiesnelheid in het duister, in diffuus daglicht en zonlicht, waaruit blijkt dat vele reacties door licht katalytisch versneld worden. Dit geldt b.v. voor de inwerking van broomwater en joodwater op verscheidene organische zuren en zouten. In plaats van EDER's actinometer (ammoniumoxalaat + sublimaat) wordt ammoniumoxalaat-jodium als actinometer aanbevolen wegens zijn ongevoeligheid voor zuurstof en koolzuur. Verschillende oxydaties door jodium, reducties door KJ, oxydaties door $HgCl_2$ onder vorming van $HgCl$, reducties van goud- en platinachloride door organische zuren en ook de werking van permanganaat op oxaalzuur worden alle door licht katalytisch versneld.

T. P. — v. D. G.

Boekaankondigingen.

The Theory of Valency, by J. NEWTON FRIEND, D. Sc. (B'ham.), Ph. D. (Würz.), F. I. C. etc. Sec. Edition, Revised. (Text-Books of Physical Chemistry, Ed. by Sir W. RAMSAY). LONGMANS, GREEN and Co., 39 Paternoster Row, London, E. C., 1915, 192 pp., 5/- net.

Het vraagstuk der valentie wordt in dit werkje tot zekere hoogte historisch behandeld, zoodat ook de oudere theoriën besproken worden: een voordeel! Kort, duidelijk en overzichtelijk worden de verschillende theoriën uiteen gezet (niet volledig, wat ook niet noodig is), terwijl kritische opmerkingen hier en daar de aandacht op de mindere of meerdere waarde van de voorstellingen vestigen en maken, dat men niet gedachteloos voort leest.

Het komt Ref. voor, dat genoemd werkje uitstekend geschikt is, om een denkbeeld over de valentie-theorie te verkrijgen, te meer, daar het van zoodanigen omvang is, dat het gemakkelijk door te werken is, en ook de

beginneling geen bezwaar zal hebben, het in studie te nemen. Trouwens het feit, dat in betrekkelijk korten tijd een tweede druk noodig was, bewijst wel, dat het werkje inderdaad ingang gevonden heeft.

Een kort overzicht van den inhoud moge hier volgen:

I. LAVOISIER, DALTON, and BERZELIUS. II. Early Theories of Chemical Combination. III. The Theorie of Valency. IV. Valency and the Periodic Law. V. Exceptions to the Periodic Law. VI. The Valency of Carbon. VII. THIELE's Theorie. VIII. The Valency of the Elements of Group O. IX. The Valency of the Elements of Group I. X. The Valency of the Elements of Group II. XI. The Valency of the Elements of Group III. XII. The Valency of the Elements of Group IV. XIII. The Valency of Nitrogen. XIV. The Valency of the Elements of Group V. XV. The Valency of the Elements of Group VI. XVI. The Valency of the Elements of Group VII. XVII. The Valency of the Elements of Group VIII. XVIII. WERNER's Theory. XIX. Electrochemical Theories. XX. The Physical Cause and Nature of Valency. Name Index. General Index. P. J. M.

Analyst and Client. A few notes on chemical and physical testing and other technical matters. With 16 original tables and a special section on electrical conductor rail tests, for the constant use of railway and works' managers, engineers, secretaries, buyers, and other business men connected with metallurgical industries, by C. H. RIDSDALE and N. D. RIDSDALE. Published by RIDSDALE & Co., metallurgical, consulting and research chemists and iron and steel industry specialists, Middlesbrough; 1915, 197 pp., 6/ 8/ en 10/6.

Een zeer eigenaardig boekje, origineel van opvatting voor wat betreft indeeling en uitgave, veel interessanter dan de wel wat al te lange en adverteerende titel zou doen vermoeden en vol belangrijke gegevens.

De voorrede bevat vele ter zake dienende opmerkingen betreffende de verhouding tusschen hem, die een analyse maakt en hem, die de analyse ontvangt.

Ook hier te lande is nog geen oplossing voor de moeilijkheid, dat een willekeurige fabrikant of industrieel niet weet en niet weten kan, welke beteekenis en waarde hij hechten moet aan de cijfers van een analyse; de client kan de taal van den chemicus niet lezen en het ligt niet op den weg van hem, die de analytische gegevens verstrekt, daarbij ook tevens hun beteekenis uit te leggen.

De juiste interpretatie van de analyse kan echter alleen een deskundige geven.

De schrijvers maken tal van nuttige opmerkingen betreffende monsters, hun aard en aantal, de noodzakelijkheid van verband tusschen analyse-nauwkeurigheid en monster, de moeilijkheden van goed monsternemen, enz.

Ik zou gaarne nog verder willen gaan en zeggen, dat voor goêd, juist monster-nemen een bijzondere aanleg en inzicht noodig zijn, die maar hoogst zelden aanwezig zijn bij willekeurige belanghebbenden; en wie aandachtig

leest, wat er alzoo te pas komt bij het complex van: monster, analyse en interpretatie, moet dunkt mij toch wel tot de conclusie komen, dat het employeeren van een eigen chemicus heel wat-doeltreffender is dan het opzenden van een monster naar een bureau, een conclusie, die wel niet door de schrijvers zal gedeeld worden, daar het boekje juist ten doel heeft het publiek voor te lichten met betrekking tot gebruik maken van een onderzoek-laboratorium.

Tot de vele eigenaardigheden rekenen wij ook het opgeven van twee atoom- resp. moleculairgewichten, oude afgeronde en nieuwe internationale 1915; prettig is het ook geven van synonieme benamingen en een korte qualificatie van vaak voorkomende stoffen (in de metallurgie) in tabel III.

Tabel V bevat een aantal analyses van metallurgische producten, niet in cijfers doch in formules, voor wat betreft de gewoonlijk te bepalen bestanddeelen en soms ook de bijzondere.

De tweede afdeeling behandelt meer fysische bepalingen, geleidingsvermogen, enz.; verder ook bepaalde, zoogenaamd praktische, gegevens, zooals verkokingsqualiteit van steenkool of gedrag van vuurvaste materialen enz.,

Op zich zelf genomen is het interessant te lezen, hoe een „public analyst” tracht het publiek in te lichten, op welke wijze het verstandige vragen stellen moet met betrekking tot opdrachten voor analyses, maar ik heb weinig geloof in des publieks vatbaarheid voor zoo iets.

Tabel VII bevat van een aantal stoffen typische analyses en blanco ruimte voor het zelf invullen van eigen materiaal-analysen.

Het derde gedeelte is een speciale behandeling van derde-rail rails, voor wat betreft het electrisch geleidingsvermogen; de gegeven numerieke waarden hebben voor metrische landen het bezwaar van op niet-metrische maten betrekking te hebben, wat ze voor ons dus daarmee onbruikbaar maken.

Kenmerkend voor het boekje is de originaliteit van opvatting, maar de prijs is rijkelijk hoog, zoowel met betrekking tot de waarde van den inhoud als met betrekking tot het doel: voorlichting van cliënten en cliënten in spe.

A. Vo.

Wasserdichtmachen von Papier, von H. WANDROWSKY. Abdruck aus Nummern 23 bis 31 der „Papier-Zeitung” von 1915. Verlag der „Papier-Zeitung”, CARL HOFMANN, Berlin S. W. 113, 31 pp.

Uitdrukkingen als „in bewährter Weise” of „nach den Erfahrungen des Verfassers” toonen aan, dat hier geen compilatie van al of niet beproefde recepten is gegeven. Overigens is niet *alleen* de practijk aan 't woord, maar wordt op plausible wijze de stof ingedeeld in drie groepen van methodes. De eerste: het bestrijken met een of ander laagje, waardoor 't papier wel dicht maar niet „wasserfest” (dus indien al nat, dan toch nog samenhangend) wordt, zoeken men in het opgegeven werk van A. WEICHELT: Buntpapierfabrikation, dat geprezen wordt. De twee andere zijn: het impregneeren met paraffine, was, hars e. d., dus het opvullen der poriën, en daarnaast het behandelen met middelen, die de vezel waterafstootend maken, waarbij

't papier minder van eigenschappen verandert, en o. a. ook plakmiddelen aanneemt, wat geparaaffineerd papier niet doet. Door combineeren der methoden wordt 't papier ook gas-dicht.

De laatst bedoelde methode doet wat denken aan looien. Beschreven wordt de behandeling met aluminium-acetaat (er scheidt zich een onoplosb. basisch acet. op de vezel af), het behandelen met lijm-opl. of caseïne-opl., die later gehard worden, door formaldehyd, bichromaat, e. d. Zeer goed moet de behandeling met oplosmiddelen voor cellulose voldoen: ammoniakale opl. van koperoxyde-ammoniak, of de analoge zinkhoudende vloeistof (kleurloos). Het effect is analoog aan dat van een zwavelzuurbehandeling voor perkament. Metaaloxiden en metaalzeepen worden genoemd, en hun gebruik beschreven. De toepassing van acetyl-cellulose vond ik niet genoemd. Enkele octrooien besluiten het overzicht. Daar het *hoe* meestal door het *waarom* gevolgd wordt, is de lectuur van het geheel ook voor den niet direct belanghebbende de moeite waard.

A. J. C. D. W.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Het is heden 25 jaar geleden, dat Prof. Dr. H. P. WIJSMAN — thans hoogleeraar te Utrecht — het hoogleeraarsambt aan de Rijksuniversiteit te Leiden aanvaardde met een rede over „het verband van de toxicologie met andere natuurwetenschappen”.

De lezers van het Chem. Weekblad mogen hierbij herinnerd worden aan hetgeen over Prof. WIJSMAN werd medegedeeld in jaargang 1914, blz. 670—671, ter gelegenheid van zijn 25-jarig doctoraat in de plant- en dierkunde en de scheikunde.

Aan Dr. G. DOYER VAN CLEEFF, leeraar in de scheikunde aan de 2e H. B. S. m. 5-j. c. te Amsterdam, is op zijn verzoek eervol ontslag verleend bij het einde van den loopenden cursus.

In „Vooruitgang der techniek en chemie der suikerindustrie” van Maart behandelt de Heer C. BREEBAART, w. i., het voorwarmen van de verbrandingslucht voor de ketelvuren.

Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap. Den 10^{en} Maart sprak Dr. P. E. VERKADE, T., over „De structuur van het glutakonzuur”. De eerstvolgende spreker zal Dr. T. FOLPMERS zijn, over „Tyrosinase”.

Van 't Hoff-fonds. Men meldt uit Amsterdam aan de N. R. Ct.:

Op voorstel der commissie voor de beoordeeling aan wie eene subsidie zal worden toegekend uit het van 't Hoff-fonds, eene stichting waarvan het bestuur wordt gevoerd door de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, zijn de volgende vijf subsidiën toegestaan: zes honderd veertig francs aan Prof. F. EPHRAIM te Bern, voor de voortzetting zijner studiën over de natuur der neven-valenties; zes honderd gulden aan Dr. P. E. VERKADE te Delft ter aanschaffing van een instrumentarium voor het bepalen van verbrandingswarmten; één honderd gulden aan Dr. D. H. WESTER te 's Gravenhage, voor een onderzoek over de chemische bestanddeelen van enkele Loranthus-soorten; twee honderd gulden aan Dr. C. H. SLUTTER te Vught, ter aanschaffing van BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie, en van grondstoffen voor een onderzoek over formaldoxim; vier honderd mark aan Prof. E. JÄNECKE te Hannover, ter voortzetting van zijn onderzoek over smelt- en overgangspunten bij hoogen druk.

Het Bureau voor Handelsinlichtingen (Dir. O. KAMERLINGH ONNES), Oudebrugsteeg 16, Amsterdam, vestigt de aandacht op de volgende stoffen, die volgens mededeelingen uit Nederlandsche zakenkringen *niet* in Nederland bereid worden.

Van eenige dezer meent de Redacteur v. h. Chem. Weekbl. dit te moeten betwijfelen.

Gaarne ontvangt hij van de lezers van dit bericht een opgaaft van de stoffen uit onderstaande lijst, die volgens hunne ervaring of informatie wel hier te lande worden gefabriceerd, onder mededeeling van het adres der fabriek:

absolute alcohol (99–100%), aethylmorphine, aluin, aluminiumsulfaat, ammoniak-soda, anthraceen, anthrachinon, anthranilzuur, arsenik, aspirine, bariumchloride, bariumperoxyde, bariumsulfaat, benzidine, benzonaphtol, bijtende soda, blauwsteen, borax, boterzuur, cadmium, calciumhydroxyde, cellon, chloor (vloeib.), chloorkalk, citroenzuur (loodvrij), cobaltoxyde, cremor tartari, cyaanamide, diacetylmorphine, diaethylmalonylureum, dianisidine, dinitrophenol, dioninesubstituut, formaldehyd, gasolie, guajacol, guajacol-carbonaat, houtasch, hydrochinon, indanthreen, ichthylsubstituut, kalium-chloraat, kaliumchloride, kaliumchromaat, kaliumhydroxyde, kopervitriool, lanoline, loodarsenaat, lysolsubstituut, magnesiumchlorideloo, magnesium-chloride, magnesiumperoxyde, magnesiumsulfaat, melkzuur, methylaceton, methylsulfonylsubstituut, metol, naphthol (β), natriumcarbonaat, natrium-hydrosulfiet, natriumsulfaat, natronkalk, paranitrotoluol, perubalsem, phenazon, phosphine, phosphor, phosphorzuur, phosphorzuuranhydride, pyrogallol, resorcine, salicylzuur, saponificaatstearine, smalt, thymoljodide, tinasch, tindioxyde, toluidine, trichlooraethyleen, vandycksbruin, wijnsteen-zuur.

Prof. VAN DER WIELEN schrijft in het Pharm. Weekbl. van 11 Maart:

„De bereiding van geneesmiddelen en chemicaliën in Nederland. Een nieuwe opleving van de belangstelling in de bereiding van geneesmiddelen en chemicaliën in Nederland valt na de laatste maatregelen, in Duitschland genomen ten opzichte van den uitvoer van deze producten, te constateeren. Van verschillende zijden komen bij ons berichten in over artikelen, die men voornemens is te maken. Informaties worden genomen naar adressen van Nederlandsche fabrikanten, die, door het nalaten van het maken van reclame voor hunne producten, bij vele Nederlandsche afnemers onbekend zijn. Men wil zich werpen op de bereiding van stoffen, die voorlang reeds met succes in Nederland worden bereid, terwijl aan den anderen kant vele ondernemenden neiging hebben, om allen hetzelfde te maken. Het gevolg van een en ander zal zijn, dat er tekorten zullen blijven bestaan van zeer belangrijke geneesmiddelen, terwijl aan de andere zijde te vreezen staat, dat er overproductie van andere stoffen zal komen. Dit alles is te voorkomen. Wat de kleurstoffen en andere technische chemicaliën betreft, zal een samenwerking van direct belanghebbenden moeten tot stand komen. Dit zal ook het geval zijn met de voorziening in de behoefte aan geneesmiddelen. Er diende een centrale instelling te bestaan, waardoor de geneesmiddelproductie hier te lande zou worden geregeld. De inrichting van een dergelijke centrale zou kunnen uitgaan van de fabrikanten zelf, zou ook kunnen uitgaan van de voornaamste afnemers, de groothandelaren en de apothekers. In het laatste geval zou het initiatief genomen moeten worden door de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie. Er zal aangedrongen moeten worden op regeeringssteun; ook elders zijn chemische fabrieken eerst met behulp van subsidies van de regeeringen hunner landen of wel door beschermende rechten tot ontwikkeling gekomen.”

Naar de „Nieuwe Zeeuwsche Courant” meldt, is — behoudens goedkeuring der algemeene vergadering — door het Bestuur der Vereeniging tot stichting van een coöperatieve suikerfabriek te Middelburg tot directeur dier fabriek benoemd Dr. P. J. H. VAN GINNEKEN te Stampersgat, thans onder-directeur der coöperatieve suikerfabriek te Dinteloord.

Vraag en aanbod (Gratis).

[Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.]

Te koop gevraagd 1):

acetyleetentetrachloride †
 aniline †
 arachide-olie (Ned. fabr.) †
 azijnzure kalk (grauwe kalk) †
 azijnzuur †
 azijnzuuranhydride †
 bauxiet †
 benzonaphitol †
 bijtende soda †
 blauwhoutextract †
 boorzuur †
 borax (chem. zuiver) †
 Borneoline †
 bruinsteen (fijn gemalen)
 bruinsteen (80/85 %) †
 calciumcarbide †
 caoutchouc †
 carbolzuur †
 caseïne †
 celluloid †
 chem. prod. voor de vernis- en
 lakindustrie
 chinine-sulfaat †
 chloor (vloeib. in cylinders) †
 chlooralk †
 chloorzwavel †
 cocaïne
 curcumawortel †
 fluorpepton (Ned. fabr.) †
 graphiet (Ceylon- en Madagascar-) †
 graphiet (fijngemalen) †
 hars †
 hars (Amer.)
 harsgom (Ned. fabr.) †

herba majorana †
 hydrochinon †
 kaliumchloraat
 kaliumpermanganaat †
 kaneelzuur †
 kolanoten †
 kwik †
 loodmenie (voor kristalbereiding) †
 metol †
 mirbanolie †
 morphine (zoutzure) †
 natrium †
 natronwaterglas (38°) †
 nikkel †
 oleïne (dunne, bruine) †
 palmpittenolie †
 phosphorzuuranhydride †
 platina, zie adv.
 potasch †
 pyrogallol †
 quebracho-extract †
 salicylzuur †
 salpeterzuur †
 Solvay-soda †
 sublimaat †
 Sumatrane †
 talk †
 vanadium †
 vischlijm †
 wormzaadolie †
 zoutzuur (ruw, sterk) †
 zwavelkoolstof †
 zwavelzuur, arseenvrij ($\pm 66^\circ$ Bé) †

Te koop aangeboden:

aluminium (platen) †
 aluminiumsulfaat †
 alcohol (absolute, 99.5 %) †
 amylalcohol (Ned. fabr.) †
 anilineverfstof †
 antimoon (regulus) †
 broom †
 carborundum (poeder) †
 chemicaliën voor analytische, me-
 dische en technische doeleinden,
 zie adv.
 chemische en pharmaceutische
 producten, zie adv.
 chlooralk-ervangingsmiddel †
 eigeel †
 grondnoten †
 indicatoren, zie adv.

kaliumchloride †
 kiezelfluormagnesium †
 lithographische verven (Ned. fabr.) †
 mangaanchloride †
 moffellakken (Ned. fabr.) †
 natriumnitrat †
 natriumoxalaat †
 natriumsulfiet †
 normaaloplossingen, zie adv.
 paraffinum liquidum †
 platina, zie adv.
 reagentia (zuivere), zie adv.
 salpeterzuur, zie adv.
 stearine †
 zinksulfaat †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavelzuur, zie adv.

1) Bij aanbieding moet worden vermeld, of de stof al of niet van Neder-landschen oorsprong is.

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

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

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Auswahl neuerer Werke auf dem Gebiete der Mathematik, Naturwissenschaften und Technik nebst Grenzwissenschaften aus dem Verlag von B. G. TEUBNER in Leipzig, bis Sommer 1915.

Proefstation voor Vorstenlandsche tabak. Mededeeling No. XX: 1. Proeven over groene bemesting door Dr. O. DE VRIES. 2. Groenbemestingsproeven op de onderneming Kebon Aroem door F. A. G. HOFSTEDE. 3. Overzicht van de resultaten der bemestingsproeven 1910-14 door Dr. O. DE VRIES. No. XXI: Fermentatieproeven door Dr. O. DE VRIES. 1. Verslag omtrent proeven met het afzuigen van lucht uit fermenteerende stapels. 2. Proeven met warmte-isolatie bij fermenteerende tabaksstapels. 3. Over de warmte-verdeeling in fermenteerende tabaksstapels. 4. Proeven over het verbroeien van tabak.

Over het aantal parallelperceelen bij veldproeven, door Dr. O. DE VRIES; overgedrukt uit Teysmannia 1915, Nos. 8 & 9.

Correspondentie.

Ter bespreking zijn ontvangen:

W. HERZ, Grundzüge der Geschichte der Chemie. Richtlinien einer Entwicklungsgeschichte der allgemeinen Ansichten in der Chemie; Stuttgart, 1916, 142 pp.

A. SPRECHER, Same und Keimung von Hevea brasiliensis; Buitenzorg, 1915.

H. KLUT, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle; Berlin, 1916, 185 pp.

Leden der Nederl. Chem. Ver., die deze boeken eerstdaags wenschen te bespreken, gelieven zich spoedig te wenden tot den Redacteur. De boeken worden het eigendom van de besprekers.

Gevraagd worden goede binnenlandsche adressen van fijn gemalen bruinsteen en andere chemische producten voor de vernis- en lakindustrie, verder van Amerik. hars.

Men wordt dringend verzocht de figuren, die dienen moeten ter toelichting van ingezonden verhandelingen, geheel gereed voor fotografische reproductie (verkleining) te zenden. Na de reproductie kunnen begrijpelijkerwijs veranderingen niet meer worden aangebracht.

Verhandelingen, waarvoor men een spoedige plaatsing wenscht om prioriteits- of andere redenen, kunnen reeds ongeveer een week na het inzenden geplaatst worden, indien de omvang kleiner is dan 8 blz. druks.

Ter vermindering van strafport, wordt men verzocht op drukproeven geen mededeeling te doen nopens aantal afdrukjes, enz.

Voor het gemak van hen, die nog op 't laatst een aanwijzing willen geven betreffende afdrukjes, enz., zij medegedeeld, dat de drukker van het Weekblad, de Heer C. DE BOER JR. te Helder, aan het telefoonnet is aangesloten (intercommunaal No. 50).