

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 44.

3 November 1917.

14^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Algemeene Vergadering. — Dr. H. J. PRINS, scheik. ing., Uit de historie der katalyse. — Referaten. — Boekaankondingen. — Personalialia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz. — Dr. A. J. C. DE WAAL, Octrooien. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als lid:

P. VAN GRONINGEN, scheik. ing., Oude Langendijk 14, Delft.

Adresveranderingen:

J. A. INSINGER, „Bergerac”, Naarden.

J. H. VAN DER HAVE, Vest 34, Dordrecht.

Algemeene Vergadering in de a.s. Kerstvacantie.

Het voornemen bestaat op 28 Dec. a.s. te Utrecht een Algemeene Vergadering te houden, waarin voor een beperkt aantal sprekers gelegenheid zal zijn tot het doen van kleine mededeelingen. Hun, die daarvan gebruik wenschen te maken, wordt verzocht dit zoo spoedig mogelijk aan den ondergeteekende mede te deelen.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

UIT DE HISTORIE DER KATALYSE

DOOR

H. J. PRINS.

De belangrijkste opheldering betreffende de katalytische werking is aan de organische chemie te danken. Het ontbreken der ionisatie doet het zuiver chemische karakter der stoffen op den voorgrond treden en veroorlooft een gemakkelijker beoordeeling van den gang eener reactie. Verreweg het meest zijn die katalytische werkingen bestudeerd, die in verband staan met de katalytische werking van metaalverbindingen, zooals $AlCl_3$, waarvan de bijzondere katalytische kracht door FRIEDEL en CRAFT ¹⁾ is ontdekt.

Verschillende hypothesen omtrent de katalyse heeft men trachten toe te passen op het $AlCl_3$; ten slotte is de verklaring van GUSTAVSON ²⁾ de meest gangbare geworden, gelijk dan ook alle katalysen gemeenlijk tot een hypothetische tusschenreactie worden teruggebracht. Toch is door BÖESEKEN ³⁾, die indertijd het eerst de additieproducten van $AlCl_3$ aan zuurchloriden ontdekte, welke vondst schijnbaar de hypothese van GUSTAVSON steunde, al heel spoedig aangetoond, dat deze niet de juiste kon zijn, terwijl ook FRIEDEL en CRAFT ⁴⁾ reeds belangrijke argumenten tegen deze hypothese hadden aangevoerd.

Mocht dan ook door BÖESEKEN's onderzoek gebleken zijn, dat zich additieproducten van $AlCl_3$ en zuurchloriden vormden en deze eventueel tusschenproduct konden zijn, toch bleek hem, dat er ook reacties waren, waarbij van een dergelijk tusschenproduct geen sprake kon zijn ⁵⁾

Eveneens vond BÖESEKEN ⁶⁾ dat er stoffen waren, die zich wel met het $AlCl_3$ vereenigden, maar niet of zeer langzaam reageerden. Dit voerde BÖESEKEN tot het inzicht, dat dergelijke additioneele verbindingen met de katalytische werking *niets* te maken hebben ⁶⁾, daarentegen zou de katalytische werking een lossere maken van de atomen tengevolge hebben. ⁷⁾

Als gevolg zijner opvatting, dat de chemische binding door het

1) Ann. de chim. et de phys. (6) 1, 449 e.v. (1884).

2) Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 503 (1890).

3) Rec. trav. chim. 19, 19 (1900); 20, 102 (1901).

4) Ann. de chim. et de phys. (6) 14, 472 (1888).

5) Rec. trav. chim. 22, 301 (1903).

6) Ibid. 23, 104 (1904); 24, 7, noot 3 (1905).

7) Ibid. 27, 6 (1908); 29, 87 (1910).

contrast der atomen veroorzaakt wordt, gaf BÖESEKEN in 1910 aan, dat de katalysator blijkbaar het contrast der atomen verminderde, deze verschoven daardoor, zoodat hij deze ruimtelijke voorstelling den naam van dislocatie gaf, die onder omstandigheden zelfs een disso-
ciatie kon worden ¹⁾).

Terloops zij hier opgemerkt, dat RUFF naar aanleiding van zijn onderzoekingen over de werking van AlCl_3 op SO_2Cl_2 en de katalytische werking van verschillende metaalchloriden op chloorsulfonzuur tot de conclusie kwam, dat het AlCl_3 dissocieerend werkt ²⁾, dat de tusschenproducten geen verklaring geven en het chloorsulfonzuur alleen katalytisch gesplitst werd door de metaalchloriden, die *niet* onder zoutzuurontwikkeling chemisch inwerkten ³⁾!

De door mij gevonden synthese van het heptachloorpropan werd dan verder door BÖESEKEN aangehaald als voorbeeld eener katalytische werking zonder vorming van tusschenproducten ⁴⁾.

BÖESEKEN was er zich echter volkomen van bewust, dat de onderstelling eener dislocatie, eventueel dissociatie, geen verklaring van de katalytische werking was, hetgeen door hem op de algemeene vergadering van de Ned. Chem. Vereeniging op 21 Juli 1911 ⁵⁾ als volgt werd uitgedrukt:

„Vragen wij ons nu echter af, of ons deze *dislocatie*-theorie geheel zal kunnen bevredigen, dan moeten wij er ook ontkennend op antwoorden, want, al heeft zij ook grooter waarschijnlijkheid dan de theorie der tusschenproducten, over de oorzaak der dislocatie tasten wij dan toch in het duister”.

De oorzaak der activeering — volgens BÖESEKEN dislocatie — het directe verband tusschen katalyse en affiniteit, tusschen katalytische werking en chemische reactie, tusschen katalysator en geactiveerde verbinding en de gewichtige rol der additieproducten als chemische merkteekenen der katalytische werking is in den loop van datzelfde en het volgende jaar vastgelegd in mijne theorie der wederzijdsche activeering en daarmee was voor het eerst een rationeele verklaring der katalyse — dat is een herleiding tot de affiniteit — verkregen ⁶⁾.

Daarbij ben ik uitgegaan van een algemeene opvatting der affiniteit, zooals deze tot op zekere hoogte ook door MICHAËL ⁷⁾ is gegeven;

1) Rec. trav. chim. 29, 92 (1910); 30, 381 (1911).

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 34, 1758 (1901).

3) Ibid. 34, 3513 (1901).

4) Versl. Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 18, 777 (1910).

5) Chem. Weekbl. 8, 575 (1911).

6) Proefschrift, Delft, October 1912.

7) Journ. f. prakt. Chem. 37, 520 (1888); 68, 487 (1903).

deze houdt geen bijzondere hypothese in, maar een algemeen logisch affiniteitsbegrip, waarbij voorloopig geen nadere bepaling noodig is, dan dat de affiniteit wordt opgevat als een, ook naar de ruimte, algemeene, dat is alzijdig gelijkmatig gerichte kracht, die eerst door de ruimtelijk bepaalde atomen ruimtelijke veranderingen zal ondergaan. Uit de ervaring der chemie blijkt verder, dat de affiniteit onder de categorie der wisselwerking moet worden gerekend, waaruit volgt, dat het principe der wederkeerigheid de chemie beheerscht. De verschillende elementen vertoonen uit den aard der zaak een affiniteit, die naar kwaliteit en quantiteit met de elementen verschilt. Het periodiek systeem vertoont de verandering in de kwaliteit naast de veranderingen in quantiteit ten opzichte van één element als eenheid gekozen. Deze quantitatieve verschillen worden door de valentie aangegeven voor zooverre zij namelijk groot genoeg zijn om de relatief stabiele binding van minstens een atoom mogelijk te maken. Het is dus duidelijk, dat geringere veranderingen door de valentie niet worden uitgedrukt. Algemeen genomen is de valentie natuurlijk relatief, omdat zij een wederkeerige afhankelijkheid uitdrukt en dus maar zeer betrekkelijk constant kan zijn ¹⁾.

Voor het juist interpreteren van de feiten is het aannemen van de constante valentie een onoverkomelijke hinderpaal.

Zoo is dan de valentie een betrekkelijk constante, eventueel constant wisselende, grootheid, die als zoodanig geen rekening houdt met de wisselingen in atoom- en bindingsenergie, die, als gevolg van de wederkeerigheid der affiniteit, noodzakelijk moet worden aangenomen.

In de schrijfwijze der valentie kunnen de quantitatieve veranderingen bij benadering door additioneele streepjes worden aangegeven, de kwalitatieve zijde dier verandering is voorloopig alleen door de benamingen relatief positief of negatief duidelijk te maken.

Rekening houdende met de vrije atoomenergie, kunnen wij met vrij groote zekerheid voorspellen welke atomen der beschouwde verbindingen het eerst met elkaar in reactie zullen treden; kunnen dusdoende het beginpunt der reactie in de constitutieformule aangeven; tevens weten we, dat de eigenlijke chemische reactie met een additie begint, omdat dit een noodzakelijk gevolg is van de definitie der affiniteit als wederzijdsche aantrekking; dit laatste is geen hypothese zooals KÉKULÉ, WERNER, MICHAËL en anderen hebben aangenomen.

Ten slotte is er een categorie van veranderingen, die optreden vóór

¹⁾ PRINS, Proefschrift, Delft, 1912: „Algemeene Inleiding”.

de eigenlijke reactie en deze zijn het, die, volgens mijn theorie der wederzijdsche activeering, de katalytische werkingen voorstellen.

In tegenstelling met BÖESEKEN's herhaaldelijk gegeven meening, dat de verbindingen van den katalysator met de geactiveerde binding *niets* met de katalytische binding te maken hebben, zag ik juist in deze additieproducten de mogelijkheid eener verklaring, omdat zij volgens mijne theorie de onmiddellijke en rechtstreeksche, gevolgen waren van een te sterke katalytische werking, maar juist daardoor een onloochenbaar bewijs van het bestaan dier werking leverden ¹⁾.

Door dit terzijde stellen van de additieproducten sloot BÖESEKEN de mogelijkheid eener verklaring der katalytische werking uit, die trouwens alleen mogelijk is, indien men de affiniteit in den algemeenen vorm gebruikt, zooals door mij is aangegeven; immers in de formeele valentie-leer is er geen plaats voor een vóór stadium der chemische reactie, omdat een verdeeling der chemische reactie in stadia een verdeeling der valentie vooronderstelt!

BÖESEKEN's onderstelling eener dislocatie vestigt dus de overtuiging, dat de vorming der additieproducten niet een gevolg is van de katalytische werking, maar als een nevenreactie moet worden beschouwd, die niet met de katalytische werking in verband staat. Ik heb er reeds op gewezen, dat deze onderstelling eener dislocatie geen verklaring der katalytische werking is, omdat, zooals BÖESEKEN terecht opmerkt, deze de oorzaak der dislocatie in het duister laat ²⁾.

Ik heb deze kwestie van een energetisch standpunt beschouwd en dan ook een eventueele ruimtelijke verandering der atomen buiten beschouwing gelaten, omdat m.i. de energetische verandering primair en belangrijker is. Verder heb ik de additieproducten als direct gevolg van een te ver gedreven katalyse herkend en daarmee de katalytische werking teruggebracht tot een phase in de uiting der affiniteit, die onder bepaalde omstandigheden een chemische reactie tengevolge kan hebben en zóó onmiddellijk tot de chemische reactie nadert, dat in de meeste gevallen dan ook een chemische reactie naast de katalytische werking zal zijn op te merken; bovendien moet volgens mijn verklaringswijze deze werking wederkeerig zijn; er moet dus gesproken worden van wederzijdsche activeering; katalysator en geactiveerde stof moeten van rol kunnen verwisselen ³⁾.

1) PRINS, Proefschrift, Delft, 1912, pg. 11 e.v.

2) Chem. Weekbl. 8, 575 (1911).

3) PRINS, Proefschrift, Delft 1912, pg. 54 en noot; Journ. f. prakt. Chem. N.F. 89, 434, 443 (1914).

Als phase in de chemische reactie, als uiting van de neiging tot chemische binding, moet de katalytische werking ook in de chemische reactie een rol spelen, vandaar, dat ook de componenten van een relatief langzaam verlopende reactie onderling en ten opzichte van andere mede aanwezige verbindingen, als katalysatoren kunnen optreden. Daarmede is dan tevens het nauwe verband tusschen katalytische werking en geïnduceerde reacties voor het eerst aangegeven en verklaard ¹⁾. Tevens verklaart de temporaire katalyse, gedurende een chemische reactie, de veranderingen (isomerisatie, ontleding, nevenreacties), die de componenten der reactie kunnen ondergaan.

De onderbouw dezer verklaring, de affiniteit algemeen opgevat, geeft, nader uitgewerkt, opheldering omtrent de richting en het primaire aangrijpingspunt eener reactie. Ik heb o.m. aan de reacties, die onder invloed van het $AlCl_3$ verlopen laten zien op welke wijze deze algemeene beginselen kunnen worden toegepast, hoe daardoor een rationeele indeeling mogelijk wordt en beslist kan worden tusschen verschillende mogelijke voorstellingswijzen van een reactie; daarbij is aangetoond, dat de aromatische kern zich direct kan addeeren aan een onverzadigde binding en aldus een overeenkomst bestaat tusschen de aromatische kern en verbindingen als water en alcohol, waarop ik later nog uitvoerig terugkom.

Deze algemeene beginselen maken verder een rationeele indeeling van alle organisch-chemische reacties mogelijk, waardoor nieuwe syntheses voorspeld kunnen worden ²⁾.

De vruchtbaarheid van mijne theorie der wederzijdsche activeering is door mij in vele gevallen bewezen; ook BÖESEKEN in zijne verhandelingen gedurende 1912 en later verschenen, heeft de bruikbaarheid mijner theorie herhaaldelijk aangetoond ³⁾, in BÖESEKEN'S monografie over de „Koolwaterstoffen” zijn talrijke voorbeelden van deze toepassing ⁴⁾ te vinden.

Zaandam, 23 October 1917.

1) Journ. f. prakt. Chem. N.F. 89, 448 e.v. (1914).

2) Chem. Weekbl. 14, 932, (1917) en literatuur aldaar.

3) Rec. trav. chim. 32, 1 e.v., 124 e.v., 184 e.v. (1913); ibid. 33, 193, e.v. (1914).

4) BÖESEKEN, Koolwaterstoffen I, Delft, 1915—1916, pg. 7, 8, 20, 73 [PRINS, Journ. f. prakt. Chem. i.c. pg. 441—442 e.v.], pg. 79 [PRINS, Chem. Weekbl. 11, 784 (1914)], pg. 81 [PRINS, ibid. 11, 474 e.v. (1914)], pg. 82, 83 [PRINS, ibid. 11, 119, 778 (1914)], pg. 86 [PRINS, Proefschrift, 1912, pg. 45], pg. 113 [PRINS, ibid. pg. 41, 47], pg. 119 [PRINS, Chem. Weekbl. 12, 33 (1915)], pg. 145 [PRINS, ibid. 11, 474 (1914)], pg. 181 [PRINS, Proefschrift 1912, pg. 6], pg. 186—187 [PRINS, Chem. Weekbl. 10, 1002 (1913)] enz.

REFERATEN.

J. J. VAN LAAR, Over de grondwaarden der grootheden b en \sqrt{a} bij verschillende elementen, in verband met het periodiek systeem. V. De elementen der koolstof- en titaniumgroepen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **26**, 45–57 (1917).

Reeds bij *antimonium* en *bismuth* hadden wij gevonden (zie IV), dat in plaats van de normale *restwaarden* voor $\sqrt{a_k}$ (nl. 9, resp. $11 \cdot 10^{-2}$) de sterk verhoogde *valentie-aantrekkingen* 32,5, resp. $36 \cdot 10^{-2}$ optreden, hetgeen op *vrije atomen* wijst. Bij arsenicum, selenium en tellurium vonden wij de waarden van $\sqrt{a_k}$ slechts *partieel* verhoogd, doordat deze elementen bij de kritische temperatuur slechts *gedeeltelijk* tot afzonderlijke atomen zijn gedissocieerd.

Ook bij de *koolstofgroep* vinden wij bij alle elementen de atomistische, d. w. z. zeer veel hogere waarden voor $\sqrt{a_k}$. In plaats van de normale waarden 3, 5, 7, 9 en $11 \cdot 10^{-2}$, resp. voor C, Si, Ge, Sn en Pb, werden de waarden 32, 34, 36 38 en $40 \cdot 10^{-2}$ gevonden; terwijl de waarden van b_k dezelfde bleken te zijn als vroeger in verbindingen werden gevonden (zie I).

De hooge kritische temperaturen, zoomede de hoog gelegen kook- en smeltpunten – niet alleen bij deze groep, maar ook bij andere (metaal) groepen – zijn alleen aan *deze* omstandigheid, d. w. z. aan de zoo sterk verhoogde waarden van $\sqrt{a_k}$ te danken. Bij atomistische koolstof (C_1) is deze waarde *ruim tienmaal* groter dan bij tot moleculen verbonden koolstof (C_n). Waar thans de kritische temperatuur van koolstof ongeveer 6500° abs. bedraagt, zou deze slechts $\pm 253^\circ$ abs. = -20° C. bedragen, indien koolstof tot moleculen C_2 verbonden ware¹⁾ evenals N_2 , O_2 , Cl_2 etc. Hieruit volgt tevens, dat ook reeds bij de *gewone* temperatuur koolstof atomistisch optreedt.

Verder moet de *electrische geleidbaarheid* van koolstof (graphiet) en van alle metalen aan het aanwezig zijn van *vrije atomen* worden toegeschreven. Dat vloeibaar of vast chloor, zwavel, phosphorus etc. zich niet als metalen gedragen, is alleen aan het feit toe te schrijven, dat hier geen vrije atomen optreden. En dat selenium en tellurium, alsook arsenicum den overgang vormen van „metalloïden” tot metalen, komt alweer daar vandaan, dat de moleculen dezer elementen reeds partieel tot vrije atomen zijn uiteengevallen.

1) Inderdaad, daar T_k door a_k is bepaald, zoo is $\left(\frac{2 \times 3}{32}\right)^2 \times 6470 = 253$.

Ook voor de parallelgroep Ti, Zr, Ce, Th vonden wij hetzelfde. De waarden van $\sqrt{a_k}$ loopen daar van $35 \cdot 10^{-2}$ tot $41 \cdot 10^{-2}$, terwijl die van b_k weer onveranderd zijn gebleven. (autoref.)

F. A. H. SCHREINEMAKERS, In-, mono- en divariante evenwichten. XVI. Versl. Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 25, 1259–1268 (1917).

Een evenwicht $E = F_1 + F_2 + \dots + F_n$ van n componenten in n fasen wordt in het P.T.-diagram voorgesteld door eene verzameling van punten, die een veld E vormen. Naar gelang bij een bepaald punt x van een veld één, twee of méér evenwichten E_x behooren, wordt het veld één-, twee- of meerbladig genoemd.

Schrijver beschouwt deze velden in hunne geheele uitgebreidheid, onverschillig of eenige deelen door het optreden van andere fasen al of niet metastabiël kunnen worden.

Doorloopt een punt x het veld, dan kan in een bepaald punt het evenwicht E van n componenten in n fasen overgaan in een evenwicht E_0 van $n-1$ componenten, in n fasen; de hoeveelheid van één der componenten is dan nul geworden.

Het punt x bevindt zich dan op eene grenslijn E_0 van het veld. In de nabijheid eener grenslijn is het veld éénbladig.

Worden in een punt x twee fasen identiek, zoodat er kritische verschijnselen optreden, dan heeft het veld E eene kritische curve E_k ; in de nabijheid dezer curve is het veld eveneens éénbladig.

Als in het evenwicht E eene fasenreactie $\lambda_1 F_1 + \lambda_2 F_2 + \dots + \lambda_n F_n = 0$ kan optreden, dan ligt in het veld eene lijn E_r ; daar het veld in de nabijheid dezer lijn tweebladig is, noemt de schrijver haar „keerlijn”.

Na toelichting der algemeene beschouwingen door voorbeelden uit binaire en ternaire stelsels, worden ten slotte nog de méérbladige velden besproken. (autoref.)

F. A. H. SCHREINEMAKERS, In-, mono- en divariante evenwichten. XVII. Versl. Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 25, 1402–1414 (1917).

Schrijver leidt eerst de evenwichtsvergelijkingen af voor een evenwicht $E = F_1 + F_2 + \dots + F_n$ van n componenten in n fasen. Daarna beschouwt de schrijver deze evenwichten bij constanten druk en leidt af:

„in een evenwicht van n componenten in n fasen is bij constanten

druk de temperatuur maximum of minimum, als er tusschen de phasen eene phasenreactie kan optreden”.

Daarna worden de voorwaarden afgeleid, waaronder deze temperatuur één maximum is, of een minimum of geen van beide. Hij vindt o.m.

„is een der phasen eene vloeistof en zijn de $n-1$ andere vaste verbindingen dan is, als het evenwicht stabiel (of metastabiel) is, de temperatuur een maximum; als het evenwicht labiel is, dan kan de T ook een minimum zijn.

De schrijver beschouwt vervolgens deze evenwichten bij eene temperatuur $T_R + \Delta T$, die dus slechts weinig van de maximum- of minimumtemp. T_R verschilt. ($\Delta T < 0$ als T_R een maximum, $\Delta T > 0$ als T_R minimum is). Het evenwicht, dat bij T_R optreedt, wordt E_R , de beide evenwichten, die bij $T_R \pm \Delta T$ optreden, worden E' en E'' genoemd. Er wordt nu o.m. aangetoond:

„de concentratiegebieden van E_R , E' en E'' liggen buiten elkaar; het concentratiegebied van E_R ligt tusschen die van E' en E'' .”

Ter toelichting van dezen regel wordt het optreden dezer evenwichten in ternaire stelsels besproken en met een vijftal diagrammen verduidelijkt. (autoref.)

G. ROMIJN, Macrothricidae in Nederland. Tijdschr. Nederl. Dierk. Ver. (2) 16, 7-15 (1917).

Onderzoek naar het voorkomen dezer dieren in zoetwater hier te lande. Van de 11, die voor Duitschland aangegeven zijn, werden er 8 met zekerheid herhaaldelijk aangetroffen.

Boekaankondigingen.

Principe de CARNOT contre formule empirique de CLAUDIUS. Essai sur la thermodynamique par L. SELME. Paris, DUNOD & PINAT, 1917, 148 blz.

Er zijn in de natuurkundige wetenschappen, evenals op elk ander gebied, twee soorten van afwijkende meeningen. De eene soort wordt gevonden bij schrijvers, die absoluut niet op de hoogte zijn van hun onderwerp — hetwelk voor hen dus een „bovenwerp” is — en er maar wat op los fantaseeren, zonder kennis der vaststaande feiten. Aan deze soort auteurs hebben wij een menigte boekjes en brochures over perpetuum mobile cirkelkwadratuur en allerlei vreemdsoortige stoffhypothesen te danken.

Maar er is een ander soort van schrijvers, die zeer goed op de hoogte zijn, en wier afwijkende opinie aan een groote mate van oordeels-onafhan-

kelijkheid is toeteschrijven. Het zijn de menschen, die niet klakkeloos nabauwen wat z.g. „*autoriteiten*” (dewelke men nog al veel in Duitschland aantreft) nu eenmaal hebben gedecreteerd.

Tot dezulken, welke dieper op de dingen ingingen, en tot den logischen, „*erkenntnisztheoretischen*” ondergrond doordrongen, behoorde o. a. MACH. Tot dezulken zou ook de ingenieur SELME behooren — indien zijn standpunt wat ruimer ware geweest.

Want er zijn verscheidene zeer goede dingen in dit ruim 140 blz. grootte werkje, en het is een goed werk, telkens weer opnieuw te wijzen op de groote verdiensten van CARNOT bij de opstelling van het fundamenteele naar hem genoemde principe, waaruit door uitbreiding de z.g. Tweede Hoofdwet der Thermodynamica is voortgevloeid — maar het is onjuist gezien, daarbij de evenzeer groote verdiensten van CLAUSIUS e. a., die het principe van CARNOT tot een algemeener principe hebben uitgebreid, te willen loochenen of zelfs te verkleinen. De Heer SELME gaat zoover te beweren, dat hij de toevoegingen van CLAUSIUS e. a. een ramp acht, zoodat hij weer tot het oude standpunt van CARNOT wil terugkeeren.

Dit alles is daaraan toe te schrijven, dat de heer SELME — hoe geleerd en goed op de hoogte van zijn onderwerp hij ook zij — toch niet buiten het altijd eenigszins beperkte ingenieurs-standpunt is getreden, en zich niet tot een hooger, meer algemeen wetenschappelijk standpunt heeft weten op te werken. Ook is hij te veel onder den invloed der z.g. „*energetische*” beschouwingen van OSTWALD, die vóór den oorlog het puürste Deutsche materialisme ook in de wetenschap heeft trachten in te voeren.

Dat de z.g. tweede hoofdwet, de uitbreiding van het principe van CARNOT, eigenlijk een *waarschijnlijkheidswet* is, en dat het de onsterfelijke verdienste van BOLTZMANN is geweest, dit duidelijk te hebben in het licht gesteld, en daardoor de *wezenlijke* beteekenis der door CLAUSIUS ingevoerde entropiefunctie (het analogon van wat CARNOT „*calorique*” noemde) te hebben vastgesteld — deze zeer gewichtige en zeer essentiele kant der kwestie is blijkbaar niet in het hoofd van den Heer SELME tot bewustzijn gekomen. Hij spreekt er zelfs niet over. Te veel blijft hij m. i. op het enge *machinisten*-standpunt staan, waarbij slechts van „*CARNOT*’jes” (arbeidsdiagrammen) sprake is. Wij kennen dit standpunt uit onzen Marine-Instituutstijd (Onderwijs in de stoomwerktuigkunde).

Zóó ver daalt de Heer SELME natuurlijk niet af. Hij blijft wetenschappelijk man. Maar zijn denksfeer is te beperkt. En daardoor alleen komt hij tot zoo zonderlinge conclusies als „*La manière de voir de CARNOT était inspiré par la simple métaphysique du bon sens et de la raison. Plus on examine celle que CLAUSIUS lui a opposée, plus on la trouve sophistiquée*”. Terwijl hij spreekt van het „*monsterlijke*” idee der *toenemende* entropie (*tératologique* notion d’entropie croissante), zoodat hij dan ook fel optreedt tegen de ongelijkheid $\frac{dQ}{T} < dS$ (pp. 146—147).

Aanbevelen voor *studie* kunnen wij het werkje van den Heer SELME dus helaas niet. Maar ter overweging in de handen van ouderen en gerijpten kan het zeer zeker nuttig zijn.

J. J. v. L.

De Technische Vraagbaak voor Nederland en Koloniën. Een handboek bevattende een verzameling van gegevens, wenken en prijsberekeningen op technisch en bouwkundig gebied, met een duizendtal figuren. Bijgebragt door Ir. J. E. DE MEYER JR., civiel-ingenieur. Tweede belangrijk vermeerderde en geheel bijgewerkte druk. Deventer, Æ. E. KLUWER, 1917; 1079 pag., geb. f 12.50.

Van dit zeer bruikbare en verdienstelijke werk is de tweede druk verschenen. Dit is om twee redenen een verblijdend teeken, ten eerste, omdat hieruit blijkt, dat het boek veel gebruikt wordt en ten tweede, omdat de samensteller hierdoor in de gelegenheid geweest is, het boek geheel up to date bij te werken.

De Technische Vraagbaak kan, wat den inhoud betreft, het beste vergeleken worden met de Duitse hütte, voor Nederlandsche toestanden. Toch is het een geheel oorspronkelijk werk, waarvoor den samensteller alle eer toekomt. Het bevat een schat van gegevens, welke elkeen, die in de techniek werkzaam is, dagelijks noodig heeft, als cijfers, tabellen, formules e. d.

f Juist voor den chemicus zijn dergelijke boeken veel waard, omdat zij hem uitsluitel geven over vraagstukken, die buiten het eigenlijke gebied der chemie liggen, maar er toch onmisbaar bijbehooren.

Het eenige bezwaar van het boek is misschien, dat het door een civiel-ingenieur is samengesteld, waardoor natuurlijk het bouwkundig gedeelte overwegend is. Intusschen blijkt uit onderstaand kort overzicht van den inhoud, dat ook het algemeen technische gedeelte op volledigheid aanspraak kan maken.

Het boek bevat o. m.: mechanica, beton, landmeten, hout, steen, metalen, transportwerktuigen, stoomketels, natuur- en scheikundige gegevens, verlichting, ventilatie en verwarming.

Bij elke afdeeling zijn zooveel mogelijk de prijzen der artikelen vermeld, terwijl talrijke figuren tusschen den tekst zijn opgenomen. Aan het slot van het boek vinden we een register, dat 42 bladzijden beslaat.

G. D. C.

• • •
Raum und Zeit in den gegenwärtigen Physik. Zur Einführung in das Verständnis der allgemeinen Relativitätstheorie. Von MORITZ SCHLICH. Verlag von JULIUS SPRINGER, Berlin, 1917; 68 pp., M. 2.40.

De begrippen in zake relativiteit hebben snel opgang gemaakt; de vorm, waarin ze echter worden uitgesproken, hebben velen afgeschrikt. Hieraan komt de schrijver van bovengenoemd boekje tegemoet door op zeer onderhoudende wijze, niet 't minst door aanhalingen van anderen, de hoofdzaken der relativiteitstheorie duidelijk aan te geven.

Men denke echter niet, na 't boekje doorgewerkt te hebben, in staat te zijn om de theorie te beheerschen. Wel zal men overtuigd zijn van het belang der nieuwere beschouwingen, als EINSTEIN'S analyse van het ruimte- en tijdbegrip, voor het inzicht in 't wezen der natuur.

H. C.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Dr. N. TAVERNE, scheik. ing., is benoemd tot leeraar in de scheikunde aan den opleidingscursus voor landbouwonderwijzers te 's-Gravenhage.

Bij Kon. besl. van 20 October is, met ingang van 1 December, aan Mevr. de Wed. R. G. J. SCHOUTEN, geb. W. S. J. IJCKEN, scheik. ing., op haar verzoek, eervol ontslag verleend als scheikundige bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations.

Bij den Provincialen Keuringsdienst in Drenthe wordt gevraagd een eerste assistent. Jaarwedde (behoudens bewilliging door Provinciale Staten) f 2000.— met 4 verhoogeningen om de twee jaar, telkens van f 100.—. Academische vorming vereischt, kennis van bacteriologie strekt tot aanbeveling. Stukken en aanbevelingen vóór 15 November 1917 te zenden aan den Voorzitter van Gedeputeerde Staten te Assen. Inlichtingen te verkrijgen bij den Directeur van den Provincialen Keuringsdienst, Dr. A. MULDER, te Assen.

Aan het Rijkslandbouwproefstation te Groningen (afd. bodemkundig onderzoek) wordt gevraagd een scheikundige. Jaarwedde f 1800.— f 3900.—. Sollicitatiestukken te zenden aan Dr. D. J. HISSINK te Groningen, bij wien nadere inlichtingen te verkrijgen zijn.

Van de hand van Professor Dr. N. SCHOORL is in de nieuwe „Bibliothekuitgave” van de N. V. v.h. J. C. TH. MARIUS, als eersteling van eene reeks wetenschappelijke publicaties, verschenen: „Picnometers en doppellichamen voor hydrostatische weging”.

Het ligt in de bedoeling van genoemde firma op deze wijze vakkundige verhandelingen te verspreiden over nieuwe en reeds bestaande toestellen van algemeene strekking.

In „De Suikerindustrie” van 22 October publiceert Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS het slot van zijn opstel „Nieuwe gezichtspunten in de fabriekmatige vastlegging van elementaire stikstof.” Zijn besluit is „dat op het oogenblik de directe synthese van ammonia, al dan niet gevolgd door oxydatie tot salpeterzuur, de meest economische wijze van stikstofbinding uit de atmosfeer uitmaakt.”

Octrooien. 1)

Bij het Bureau voor den Industrieelen Eigendom te 's-Gravenhage zijn afschriften der aanvragen en blauwdrukken der teekeningen te verkrijgen à ± 20 cts. per bladzijde en à 25 ct. per oppervlakte van 21 × 33 cM.

Openbaarmakingen van 1 October 1917²⁾.

Klasse 1a, no. 6932 Ned., ingediend 12 Mei 1916. (Voorrang van 19 Juni 1915 af). (Het bewijs van het recht van voorrang is niet ingezonden). Werkwijze en inrichting voor het wasschen van delfstoffen door middel van stroomtoestellen (rheolaveurs). ANTOINE FRANCE, te Luik.

De ruimte boven de afvoeropening der stroomtoestellen wordt zooveel mogelijk tot op constante hoogte gevuld gehouden met producten. De meng-

1) Bewerkt door Dr. A. J. C. DE WAAL.

2) Zie voor de vorige openbaarmakingen Chem. Weekbl. van 1913 tot 1916 en 1917, blz. 82, 133, 155, 233, 282, 333, 431, 462, 503, 539, 614, 634, 675, 616, 845, 927, 963.

producten, die door een of meerdere stroomtoestellen worden afgevoerd, worden weder aan het ruwe nog te behandelen product in de stroomgoot toegevoegd, terwijl men den afvoer der stroomtoestellen door middel van beweegbare kleppen zooveel mogelijk op regelmatige wijze doet plaats vinden. Inrichtingen zijn beschreven. 4½ blz. 2 teek.

Klasse 1a, no. 7148 Ned., ingediend 24 Juli 1916. Werkwijze voor de concentratie van koperertsen. Minerals Separation Limited, te Londen.

Kopersulfide-ertsen worden onderworpen aan een afschuimproces met toevoer van lucht door roeren of op andere wijze in een waterige, erts-schuim afscheidende, omloopvloeistof, waaraan een bijtend alkali is toegevoegd, in een verhouding van ongeveer 1/2 K.G. per ton erts. 3½ blz.

Klasse 5c, no. 6566 Ned., ingediend 19 Januari 1916. Werkwijze voor het bevriezen van waterrijke gronden. A. NOTZNY, te Gleiwitz. 4 blz.

Klasse 8b, no. 7742 Ned., ingediend 8 Januari 1917. Werkwijze voor het vochtecht persen van trijp, pluche, fluweel en dergelijke stoffen. F. H. EIJDMAN JR., te Hengelo.

Door vocht gaat de neergelegde pluis weer overeind staan, en het ingeperste patroon verdwijnt. Men kan dus geen ongeverfde geperste stukken in voorraad houden, om die bij bestelling in een bepaalde tint te verven. Volgens de uitv. kan men nu de neergelegde pluis de eigenschap, zich weer op te richten, doen verliezen, door het patroon vóór de persing te drenken met een alkalische vloeistof, en dan te persen in vochtigen of natten toestand met een heet persijzer totdat de stof na het persen ongeveer droog is. 5½ blz.

Klasse 12i, no. 6678 Ned., ingediend 24 Februari 1916. (Aanvulling bij hoofdaanvraag No. 6242 Ned. Zie D. I. E. No. 11 van 1 Juni 1917, A, rubriek I). (Voorrang van 24 September 1915 af). Werkwijze voor de bereiding van natriumperboraat. Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. ROESSLER, te Frankfurt.

Bij electrolyse van een boraat bevattende alkalicarbonaatoplossing onder vorming van een de reduceerende werking verhinderend neerslag op de kathode vermijdt men vermindering van het stroomrendement door kathodische reductie. Volgens de uitv. voegt men nu aan den electrolyt chroomzuur toe of chromaten, welke basen niet ontledend werken op perboraat-oplossingen. Toevoeging van beschermende colloïden kan van nut zijn. 1½ blz.

Klasse 23b, no. 6368 Ned., ingediend 15 November 1915. Werkwijze voor het omzetten van zwaardere koolwaterstoffen in lichtere. Simplex Refining Company, te San Francisco.

Zij worden voortdurend rondgevoerd in een gesloten kringsysteem, waarvan een vernauwd gedeelte voortdurend, al of niet onder druk verhit wordt. Uit een verwijd gedeelte worden de lichtere koolwaterstoffen afgevoerd en de zwaardere teruggevoerd naar het verhitte deel van den kringloop, behalve een klein deel, dat door versche koolwaterstof vervaagen wordt. De koolwaterstof wordt zoo snel rondgevoerd, dat in verband met het verwijderen van koolstof door het kleine deel der zwaardere koolwaterstoffen, hetwelk uit den kringloop afgevoerd wordt geen koolstofzetting in het verhitte deel van den kringloop plaats vindt. 9 blz. 5 teek.

Klasse 23b, no. 6821 Ned., ingediend 6 April 1916. (Voorrang van 27 April 1915 af). Werkwijze ter onafgebroken behandeling van koolwaterstoffen met vloeibaar zwaveligzuur. Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H., te Berlijn.

Vloeibaar zwaveligzuur wordt van boven naar beneden, en de te reinigen koolwaterstoffen worden van beneden naar boven in tegenstroom t. o. z. van elkaar geleid, zoodanig dat het zwaveligzuur gedurende zijn aanwezigheid in de mengruimte in de gelegenheid is, tijdelijk in de koolwaterstoffen op te lossen. 5½ blz. 1 dubb. 1 enk. teek.

Klasse 23d, no. 6535 Ned., ingediend 8 Januari 1916. Werkwijze voor het regenereren van hydrogeneeringskatalysatoren. H. SCHLINCK & Cie., Aktiengesellschaft, te Hamburg.

De katalysator wordt door een extractiemiddel zoover mogelijk van organische stoffen bevrijd. Daarna wordt hij, zonder dat de laatste resten

der organische stof verwijderd worden, opgekookt met alcohol of een oplossing van alkali of alkali-carbonaat, zoodat de vetresten practisch niet opgelost, noch verzeept worden, men filtreert en wascht met water uit; ten slotte reduceert men in een waterstofstroom onder zeer langzaam stijgen der temperatuur tot 650° C. hoogstens. 3½ blz.

Klasse 23d, no. 6536 Ned., ingediend 8 Januari 1916. (Aanvullingsoctrooi bij hoofdaanvraag No. 6535 Ned. Zie hierboven). Verbetering aan een werkwijze voor het regenereren van hydrogeneeringskatalysatoren. H. SCHLINCK & Cie., Aktiengesellschaft, te Hamburg.

Zie de vorenstaande aanvraag 6535 Ned. Hiervan wijkt de werkwijze eenigszins af, doordat men thans den organische resten bevattenden katalysator kookt met een hoeveelheid zuur, al of niet voldoende voor het volledig oplossen van het in den katalysator aanwezige metaal, waarna men het in oplossing gegane metaal met alkali-carbonaat neerslaat, filtreert, uitwascht en reduceert. 2 blz.

Klasse 30k, no. 7375 Ned., ingediend 23 September 1916. (Vorrang van 23 October 1915 af). Verbetering aan een medische spuitampulle. ODON RAPALLI, te Golders Green.

Zij is voorzien van een lossen zuiger, en heeft aan één kant een verbreed gedeelte, met een komvormige verdieping of plat vlak, geschikt om doorgestooten te worden met een zuigerstaafje. 3½ blz. 1 teek.

Klasse 81a, no. 8246 Ned., ingediend 25 Mei 1917. (Vorrang van 29 Juni 1916 af). Verbetering van een machine voor het vormen en verpakken van blokken vettig materiaal. FR. HESSER, Maschinenfabrik Aktiengesellschaft, te Stuttgart-Canstatt. 6 blz. 2 teek.

Klasse 81e, no. 2486 Ned., ingediend 19 April 1913. Werkwijze tot het transporteren van lichtontvlambare en ontplofbare vloeistoffen. SETTIMO VIESI, te Dinamita (Mexico). 4½ blz. 1 teek.

Klasse 82a, no. 7963 Ned., ingediend 19 Maart 1917. Toestel voor het drogen van groenten, vruchten en dergel. N. V. Maatschappij tot Bouwen Exploitatie van Gemeentebedrijven, te Utrecht.

Bedoeld voor huishoudelijk gebruik. Het heeft een aan onder- en bovenzijde open, of van openingen voorziene kast met op elkaar gestapelde horren, waarbij in een der wanden der kast een opening is uitgespaard, door welke de onderste hor uit het toestel kan worden getrokken. Volgens de uitvinding bevindt zich in de horren afwisselend aan voor- en achterzijde een niet door metaalgaas of dergelijke ingenomen doorlaatopening. 5 blz. 1 teek.

Verleende Octrooien.

Klasse 23d, no. 2178, 30/8 '17. Werkwijze tot het teweegbrengen van katalytische reacties. O. CHR. HAGEMANN, te Yonkers en CH. BASKERVILLE, te New-York City.

Klasse 24c, no. 2091, 23/6 '17. Werkwijze en inrichting om ovens voor de gasfabricatie naar verkiezing met generatorgas of met lichtgas te verhitten. DR. RUDOLF GEIPERT, te Berlijn.

Klasse 29b, no. 2089, 22/6 '17. Werkwijze voor het verspinnen van nitrocellulose-oplossingen voor de vervaardiging van draden, kunstpaardenhaar, kunststroo, films en dergelijke. DR. E. BERL, en DR. M. ISLER, beiden te Tubize.

Klasse 36b, no. 2182, 30/8 '17. Gasfornuis met zuinigheidsbrander. A. H. DE WILDE te Haarlem.

Klasse 33h, no. 2020, 3/5 '17. Werkwijze en toestel voor de behandeling van kurken stoppen. FR. DEBOVE te Ville d'Avray.

Klasse 39b, no. 2187, 6/9 '17. Werkwijze voor het bereiden van kneedbare massa's voornamelijk voor isolatiedoeleinden. Professor A. REGAL, te Weenen.

Klasse 40a, no. 2163, 11/8 '17. Werkwijze voor het behandelen van tincturen. A. B. STODART, te Londen.

Klasse 53g, no. 2155, 5/8 '17. Werkwijze tot verwerking van darmslijm. G. A. BREEK, te 's-Gravenhage.

Klasse 89k, no. 2176, 24/8 '17. Werkwijze voor het bereiden van een droge voedingsstof uit de in de aardappelmeelfabricage verkregen afvalproducten. Dr. BOUWE SJOLLEMA, te Utrecht, en O. MEYER, te Veendam.

Klasse 89k, no. 2185, 31/8 '17. Inrichting voor het onttrekken van aardappelmeel aan fijngemaakte aardappelen en voor het verkrijgen van geconcentreerd vruchtwater. Dr. BOUWE SJOLLEMA, te Utrecht, en O. MEYER, te Veendam.

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):

antimoon (regulus) †
 azijnæther †
 bariumchloraat †
 benzaldehyd †
 bruinkoolteer †
 calciumglycerinophosfaat (Ed. IV)
 in poedervorm †
 cerasine †
 chloorcalcium †
 chroomaluminium en andere chroom-
 zouten †
 chroomzuur (techn. zuiver) †
 collodiumwol †
 diaethylaniline †
 dimethylaniline †
 dubbelkoolzure soda †
 fluorchroom †
 fluorwaterstofzuur †
 harsolie (afval van) †
 harsolie (blauwe of blanke) †
 houtolie †
 Japanwas †
 kaliumbichromaat †
 kaoline †

kieselkrijt †
 kwassiehout †
 kwik †
 methylalcohol (gezuiverd of ruw) †
 natriumchloraat †
 naphthylamine (α) †
 naphthylamine (β) †
 phosphorus (gele of roode) †
 platina, zie adv.
 schietkatoen †
 sel de soude (98%) †
 strontiumoxalaat †
 tannine †
 toluidine †
 tragacanthgom †
 vaseline (gele en witte), chem.
 en techn. zuiver †
 vetzuren of grondstoffen voor de
 bereiding er van †
 xylidine †
 zuiveringsmassa voor acetyleen †
 zwavel (bloem- of pijp-) †
 zwavelkoolstof (techn.) †

Te koop aangeboden:

aluminiumnitraat †
 ammoniumcarbonaat †
 amylicetaat (chem zuiver en
 techn.) †
 anilinekleurstoffen †
 Arabische gom †
 berylliumnitraat †
 chemicaliën voor chemische, me-
 dische en technische doeleinden,
 zie adv.
 chroomaluminium (techn. zuiver) †
 cobaltoxyde †
 curcumapoeder †
 cyaanalkalium †
 cyaannatrium †
 eigeel (Chineesch) †
 ferrophosphor †
 geel bloedloozgout †

goudglid †
 harsolie †
 kaliumpermanganaat †
 kaliumsalpeter (zuiver) †
 kopersulfaat †
 krijt (gepraec.) †
 loodsulfaat †
 magnesiumnitraat †
 melksuiker †
 mierenzuur †
 natriumthiosulfaat †
 natriumwolframaat †
 onderchlorigzuurnatrium †
 oxaalzuur †
 platina, zie adv.
 pegu-catechu †
 potasch †
 puimsteenpoeder †

1) Bij aanbieding moet de herkomst van het artikel worden vermeld.

ricinusolie †
 salmiak †
 salpeterzuur, zie adv.
 terpentijn (Venetiaansche) †
 valerianaanzuur aluminium †
 vanilline †
 wijnsteen †

zout (ruw) †
 zoutzuur †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavelnatrium (geconc. opl. en gekrist.) †
 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).

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

Correspondentie.

Handelsregister. De Heer A. MERTENS, Javastraat 104, 's-Gravenhage, wenscht gegevens te verzamelen voor een handelsregister, waaruit blijken kan, welke firma's hier te lande werkelijk Nederlandsche zijn. Hij verzoekt mededeelingen, die voor de samenstelling er van dienen kunnen.

Wie kan een voorschrift geven voor *houdbaar* „celicaliseeren” (zoogenaamd „silicaten”) van gecementeerde muurvlakten (buitenwerk)?

J. te A. Ter verdere gasbesparing kunt U uw droogstoof verwarmen door middel van een elektrische gloeilamp. De fitting moet buiten de kast zitten en de lamp wordt aan de binnenzijde opgedraaid. De droogkast moet goed geïsoleerd zijn, bijv. door asbest. Door de keuze van de lamp (10, 16 of 25 kaarsen bijv.) kan men gemakkelijk de gewenschte temperatuur bereiken. (K. VIETS, Mikrokosmos 1916/17, No. 10, via Pharm. Weekbl.)

Gratis aangeboden aan belangstellende:

Mededeelingen XVII—XXI van het Proefstation voor Vorstenlandsche tabak.

Aanvragen te richten tot den Redacteur.

Ter overneming aangeboden:

W. OSTWALD, Verwandtschaftslehre (Lehrb. d. allgem. Chem.), 1902.

R. FRESENIUS, Qual. u. quant. Anal., 1875.

G. VORTMANN, Chem. Analyse organ. Stoffe, 1891.

REGNAULT, Cours élémentaire de chimie, 4 dln., 1849.

NERNST, Theoretische Chemie, 1893.

F. SWARTS, Cours de chimie inorganique, 1908.

F. SWARTS, Cours de chimie organique, 1908.

W. BERSCH, Ein Bild d. chem. Gross-industrie, 2 dln., 1900.

Brieven (met postzegel voor doorzending aan den aanbieder) te richten tot den Redacteur.