

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 17.

26 April 1919.

16^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Examen voor analyst — Dr. L. HAMBURGER, Eenige gezichtspunten betreffende het stikstofvraagstuk en daarmede samenhangende problemen, I. — Dr. E. H. BUCHNER, Het atoom van Bohr in de organische chemie. — Referaten. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Dr. A. J. C. DE WAAL, Octrooien. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie. — Nieuwe boeken. — Verbetering.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als leden:

H. LIER, chem. cand., Hartingstraat 12, Utrecht.

M. J. WEIDEMA, scheik. ing. a. d. Nederlandsche Cocainefabriek, Weesperzijde 132, Amsterdam.

Adresveranderingen:

Dr. T. VAN DER LINDEN, adjunct-chef-fabriek der Handelsvereeniging „Amsterdam”, Balistraat, Soerabaya.

Mej. M. W. FÜHRI SNETHLAGE, Peperstraat 1, Leeuwarden.

Dr. A. KOREVAAR, Delistraat 34, s-Gravenhage.

J. J. VALKENBURG, scheik. ing., Paul Krügerlaan 40, Enschede.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,

Schelpenkade 46, Leiden.

Examen van Analyst

(ingesteld door de Nederl. Chem. Vereeniging).

In de week van 14 tot 19 April zijn opgeroepen 12 candidaten, waarvan zich terugtrók 1 candidaat. Afgewezen werden 4 candidaten, geslaagd zijn 7, te weten: de dames W. A. SMIT en N. WEYERSE en de Heeren E. A. G. I. CHRIST, J. S. N. CRAMER, H. W. VAN EKKEREN, A. GROL en G. T. VERHORST.

EENIGE GEZICHTSPUNTEN BETREFFENDE HET STIKSTOFVRAAGSTUK EN DAARMEDE SAMENHANGENDE PROBLEMEN. I.

DOOR

L. HAMBURGER.

Bij het in de volgende bladzijden weergegeven eerste deel eener op verzoek van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging gehouden voordracht (vergadering van 13 Juli 1918), hebben verschillende factoren tot beperking gedwongen. Daarbij kwam, dat er in ons land reeds veel is gesproken en geschreven over het stikstof-vraagstuk¹⁾, zoodat het wenschelijk leek, ten einde het vervallen in herhalingen te vermijden, om slechts enkele gezichtspunten naar voren te brengen. Uit den aard der zaak kon de behandeling der besproken problemen slechts uiterst beknopt zijn. De economische daaronder, voor zoover medegedeeld, zijn in het later te verschijnen tweede deel ondergebracht.

A. Eenige theoretische gezichtspunten.

I. Berekeningen bij de toepassing van thermodynamische vergelijkingen op scheikundige reacties.

§ a. Inleiding. Geen reactie verloopt absoluut volledig. Het is bekend, hoe in menig geval de thermodynamica ons in staat stelt het „evenwicht” te berekenen. De drijvende kracht van elke reactie is de affiniteit, welke wij met van 't Hoff, in thermodynamischen zin, definieeren als den maximum arbeid, dien de reactie kan leveren wanneer zij

¹⁾ W. Reinders, „Natuurkundige Voordrachten, Diligentia; Den Haag”, 1910/11 pag. 13.

W. Reinders, Tijdschrift der Alg. Techn. Ver. van Beetwortelsuikerfabr. en Raffinadeurs 1917/18, 174.

F. M. Jaeger, De stikstofnood en de middelen tot zijne bestrijding, Groningen, 1918.

A. Heldring, Voordracht voor de afdeeling Amsterdam der Maatschappij van Nijverheid, 1918.

A. M. A. A. Steger, Voordracht op de vergadering der Vereeniging van gasfabrikanten; Groningen, 1918.

Evenmin heeft men buiten onze landspalen gezwegen. Wij veroorloven ons als voorbeeld te wijzen op de even merkwaardige als leerrijke voordracht van C. Matignon, Rev. gén. de chim. pure et appl. 28, 6—12, 50—56 (1917).

isotherm, omkeerbaar verloopt. Volgens de warmteleer kan deze affiniteit uitgedrukt worden door de formule ²⁾

$$A = Q_0 - \sigma_p' T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \Sigma v' \ln p' + KT \quad (1)$$

waarin A de maximaal te winnen arbeid, Q_0 de reactie-warmte, bij verloop der omzetting bij het absolute nulpunt, σ_p' het verschil der soortelijke warmten (bij constanten druk) der ontstane met de verbruikte producten, R de gasconstante voorstellen; terwijl σ'' een term is, die rekening houdt met de veranderlijkheid der specifieke warmten met de temperatuur.

Bij de vele toepassingen, die de chemici van deze en analoge betrekkingen hebben gemaakt zijn zij vaak verder gegaan, dan gewenscht was. F. E. C. Scheffer ³⁾ heeft hierop gewezen. Terwijl wij naar diens publicatie verwijzen, zij het ons veroorloofd de aandacht te vestigen op berekeningen, welke wij, reeds een zevental jaren geleden hebben uitgevoerd (doch niet gepubliceerd) en welke langs anderen weg tot een soortgelijke conclusie voerden. Geven wij hiervan een voorbeeld.

§ b. Reken voorbeeld.

Bij het evenwicht wordt in vergelijking 1) A gelijk aan 0. Men krijgt dan:

$$RT \Sigma v' \ln p' = Q_0 - \sigma_p' T \ln T - \sigma'' T^2 + KT \quad (2)$$

Meet men de evenwichtsdrukken bij vier temperaturen dan kunnen uit de uit 2) voortvloeiende vier vergelijkingen de vier onbekenden Q_0 , σ_p' , σ'' en K berekend worden.

Neem eens voor die temperaturen aan:

T 863°, 918°, 955° en 1000° en voor de daarbij behorende waarden van het linker lid van vergelijking 2):

$$-4243.18, -2352.50, -906.22 + 1064.84 \text{ } ^4).$$

Dan kan men zich afvragen, wat de bijbehorende waarden der bovengenoemde „onbekenden” zijn.

In 1912 heeft A. van Royen ⁴⁾ hiervoor aangegeven:

$$Q_0 = -25665; \quad \sigma' = +175.327; \quad \sigma'' = 0.09579; \quad K = 456.010.$$

Inderdaad voldoen de getallen die men voor $RT \Sigma v' \ln p'$

²⁾ Voor de letterteekens zijn dezelfde aangehouden als F. Haber gebruikt heeft in zijn „Thermodynamics of technical gasreactions”.

³⁾ F. E. C. Scheffer, Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, 25, 592 (1916).

⁴⁾ Deze waarden zijn ontleend aan de in zijn dissertatie weergegeven onderzoeken, van van Royen (Bonn 1911) voor de reactie $\text{Fe O} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$.

Mijn keuze van deze reactie spruit uit utiliteitsgronden voort, aangezien ik hiervoor reeds in 1911/1912 de berekeningen had uitgevoerd. Dezelfde conclusies zijn uit metingen van elke andere, passende reactie te verkrijgen. Reeds direct kan men zeggen, dat de opgaven van die decimalen door van Royen zonder zin is. Aan zulk een nauwkeurigheid beantwoorden de metingen niet.

bij de verschillende temperaturen vindt, aan de waargenomen data, wanneer men deze waarden voor Q_0 , σ_p' , σ'' en K toepast.

Bij het zelfstandig narekenen dier grootheden door oplossing der onbekenden uit de vier vergelijkingen valt echter het volgende op:

1. De getallen, die bij berekening ontstaan zijn verbazend groot.
2. De zeer groote getallen worden meermalen van elkander afgetrokken, waarbij relatief kleine waarden ontstaan.

3. Tengevolge van 1) en 2) brengen kleine fouten in de uitgangswaarden, zoowel als minder nauwkeurige berekening (logarithmen-tafel met gering aantal decimalen) groote verandering in de uitkomsten teweeg. Ten einde dit nader aan te toonen hebben wij de berekening op twee grondslagen uitgevoerd:

A. Men gaat precies van de boven gegeven waarden van $RT \sum v' \ln p'$ uit en onderzoekt welken invloed de onnauwkeurigheid der berekening heeft.

B. Men rekent nauwkeurig uit, maar onderzoekt welken invloed een kleine verandering in de uitgangswaarden heeft.

A. Invloed van de berekening.

Achtereenvolgens zijn de resultaten berekend met een logarithmen-tafel van V, VI, VII, VIII decimalen. Men vindt deze in onderstaande tabel vereenigd.

	V.	VI.	VII.	VIII.
$\log. \sigma'$	2.53417	2.416680	2.3689480	2.37823483
$\log. (2 \sigma'')$	0.40067	3.164939	0.5551598 - 1	0.56171994 - 1
$\log. K$	3.32254	0.588908 - 1	3.1147476	3.12462660
$-Q_0 \dots$	202240	-112879	-99589.88	-102146.56

Eerst van 7 decimalen af worden de resultaten wat meer constant. Terwijl Van Royen vindt:

$$\left. \begin{aligned} Q_0 &= -25665 \\ \sigma_p' &= -76.143 \\ \sigma'' &= -0.09579 \\ K &= +380.767 \end{aligned} \right\} \text{I.}$$

volgt uit kolom VIII van bovenstaande tabel:

$$\left. \begin{aligned} Q_0 &= -102147 \\ \sigma' &= 238.910 \\ \sigma'' &= 0.18226 \\ K &= 1332.375 \end{aligned} \right\} \text{II.}$$

Hoe het komt, dat de waarden II) zoo zeer van die der door Van Royen gevondene afwijken, weten wij niet en op zich zelf is dit ook niet belangrijk. Het cardinale punt hier is evenwel dat zoowel de waarden I als de waarden II in de vergelijking 2) gesubstitueerd de veranderlijkheden van het evenwicht met de temperatuur weergeven met een nauwkeurigheid, welke binnen de door de waarnemingsfouten gestelde grenzen is gelegen.

B. Invloed van een kleine verandering in de uitgangswaarden.

Beschouwen wij ter beoordeeling van de betrouwbaarheid der uitgangswaarden eerst de temperatuurmetingen, waarvoor Van Royen een gemiddelde fout van 0.7° berekent. Een critisch onderzoek der medegedeelde metingen toont aan, dat de fout veel grooter moet zijn. Laat ons echter veronderstellen, dat de fout slechts pl.m. 1° is. Zoo zal men dan kunnen aannemen, dat de uitgangswaarden, als boven opgegeven, niet behooren bij de temperaturen 863° , 918° , 955° , 1000° , maar bij 862° , 919° , 954° , 1001° . Bepaalt men met behulp van een logarithmentafel van 8 decimalen hiermede rekening houdende, de waarden der vier gezochte „onbekenden”, dan vindt men

$\log. \sigma' = 3.50466572$	terwijl boven gevonden werd $\log. \sigma' = 2.378.23483$
$\log. (2\sigma'') = 0.52183851$	$\log. (2\sigma'') = 0.56171294 - 1$
$\log. K = 4.27217914$	$\log. K = 3.124.62660$
$Q_0 = + 1.494.513$	$Q_0 = - 102.146.56$

De waarden zijn dus zoowel van grootte, als van teeken verschillend!

Conclusies.

1. Het is verkeerd om aan de berekende waarden van σ' enz. een physische beteekenis te hechten.
2. Het gebruik van een groot aantal termen in de toegepaste thermodynamische vergelijkingen vormt, zoolang de nauwkeurigheid der metingen niet grooter is, een onnoodige dus verkeerde complicatie.

Het is noodzakelijk ook in ander opzicht critiek uit te oefenen op de wijze, waarop men algemeen onder chemici de thermodynamische vergelijkingen op scheikundige reacties heeft willen toepassen. Beschouwen wij daartoe als voorbeeld het vlamboogprocédé, waarbij men soortgelijke berekeningen heeft toegepast als bij het H a b e r-procédé.

§ c. Critiek op berekeningen bij het vlamboogprocédé.

In het bijzonder bij het Haber-procédé, waarbij, zooals bekend is, stikstof met waterstof onder druk en in tegenwoordigheid van een katalysator tot reactie wordt gebracht, kon, dank zij de nauwkeurige onderzoeken van Haber en le Rossignol ⁵⁾ een bruikbare reactie-vergelijking worden opgesteld, waaruit de afhankelijkheid van het NH_3 -rendement van de temperatuur over een groot temperatuurgebied kon worden berekend. Een dergelijke toepassing der thermo-dynamica heeft men beproefd bij het vlamboogprocédé — de vereeniging van stikstof en zuurstof onder invloed van elektrische ontladingen. Dit komt ons niet toelaatbaar voor. Het gaat onder de omstandigheden van de vlamboog niet aan in de vroeger aangegeven formules waarden voor de „temperatuur” zonder meer in te vullen. Gaan wij ter nadere motiveering hiervan met J. Stark ⁶⁾ iets dieper op het thermodynamische temperatuurbegrip in.

„Laat een gas een bepaalde gemiddelde temperatuur bezitten en tusschen twee volkomen spiegelende en thermisch niet geleidende wanden ingesloten zijn, waarbij tevens aangenomen zij dat in hetzelfde geen materiele omzettingen plaats vinden. Dan stelt zich in het gas een bepaalde verdeling der moleculaire snelheden in en wel een zulke, voor welke de entropie van het gas een maximum of die welke de waarschijnlijkste is.”

Deze verdeling wordt bepaald door de verdeelingswet van Maxwell—Boltzmann. „Wij zullen haar zuiver thermisch nemen en in dit geval van een thermische temperatuur spreken.”

„Ook in een mengsel van neutrale moleculen en ionen is een zuivere temperatuurverdeling mogelijk. Wanneer evenwel in dit gas een electromagnetische kracht werkt en de ionen zich in strooming bevinden, dan is de snelheids-verdeling in het algemeen niet meer die van Maxwell-Boltzmann: de ionen winnen ten opzichte van de neutrale gasmoleculen een overmaat van kinetische energie. Wij krijgen een mengsel van twee verschillend getempereerde gassen: De neutrale moleculen en de onder invloed van het elektrische veld zich bewegende ionen. Men zou de temperatuur van de ionen in dit geval electrisch kunnen noemen. Het ligt voor de hand, dat voor het mengsel der twee verschillend getempereerde gassen de thermische verdeelingswet niet meer

⁵⁾ F. Haber en le Rossignol, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 181 (1908).

⁶⁾ J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902, p. 417. Ann der Phys. (4) 12, 683 (1903).

geldt. Deze geldt nog minder voor de verdeeling der electriciteit temperatuur der ionen. Sluiten wij het gas, waardoor de electriciteit stroomt op een bepaald oogenblik tusschen twee absoluut spiegelende, thermisch niet geleidende wanden onder gelijktijdige wegneming van het electricische veld, zoo blijft de toestand van het gas niet constant, doch verandert zoo lang tot de toestand van de zuiver thermische temperatuur-verdeeling opgetreden is."

Dezelfde redeneering geldt voor het aanwezig zijn van een chemische reactie in het gas.

„De wetten van de electricische- en chemische temperatuurverdeling zijn afwijkend van geval tot geval, omdat ze afhankelijk zijn van de speciale voorwaarden der proef. De opgave der gemiddelde temperatuur karakteriseert met behulp van de wet van Maxwell-Boltzmann wel den toestand van het zuiver thermisch getempereerde gas volledig, doch voor een electricisch of chemisch getempereerd gas zegt de opgave van een gemiddelde temperatuur alleen nog niets over den moleculair-kinetischen toestand." *)

*) Bij het zenden van electricische ontladingen door gassen als de edele gassen, waterstof, stikstof en dergelijke kunnen zich tot op relatief zeer hoge drukken naast de gasionen, vrije electronen in aanmerkelijke hoeveelheden handhaven. (J. Franck en G. Hertz) ⁷⁾. Dit is op verschillende wijzen voor de waarneming toegankelijk te maken. Als voorbeeld moge gewezen worden op reeds vroeger door ons medegedeelde belangrijke drukverschillen, welke bij gelijkstroom-ontladingen tusschen kathode en anode optreden, wanneer tusschen beide een capillair geplaatst wordt en groote stroomdichtheden worden toegepast. ⁸⁾ Wij hopen binnenkort op de theorie van die verschijnselen op een andere plaats terug te komen. Berekeningen leeren, dat het electriciteitstransport bij drukken ter grootte van 1 mM. voor een overgroot deel door electronen wordt tot stand gebracht. Over hetgeen zich bij grootere drukken afspeelt kunnen o.a. de lichtverschijnselen bij Tesla-ontladingen ons iets meer leeren. Terwijl bij zuivere stikstof de lichtbundels zich wijd en vrij vertakken, wordt bij de aanwezigheid van sporen zuurstof het aspect der optredende electroluminescentie geheel veranderd: de ontledingsstralen worden veel en veel korter en veranderen ook van kleur.

Reeds Franck en Hertz toonden aan, dat door 1 % zuurstof in de stikstof de snelheid der electricisch geladen deeltjes tot op 1/150 wordt teruggebracht ten opzichte van die, welke in zuivere stikstof aanwezig is. Dit is een gevolg daarvan, dat voor de ionisering van stikstof een tamelijk belangrijke „stoot-energie" der electronen benodigd is, ⁹⁾ terwijl bij de zuurstof daarentegen, dat

⁷⁾ J. Franck, Verh. d. D. phys. Ges. 12, 291 en 613 (1910). Zie verder J. Franck en G. Hertz. Ibid 15, 34, 373, 613, 929 (1913), 16, 417 (1914), 18, 213, (1916).

⁸⁾ L. Hamburger, Diss. Delft (1917) p. 92. Versl. Kon. Ak. v. Wetensch. 26, 1071 (1917).

⁹⁾ Wanneer de botsing tusschen electron en stikstofdeeltje niet tot ionisering leidt, zoo moet men weliswaar aannemen, dat er toch een onelastische botsing plaats grijpt, maar tot een directe binding van het electron aan het stikstofmolecuul komt het daarbij niet.

een sterk electronegatief gas is ¹⁰⁾ elk electron, dat met een zuurstof-molecuul botst door hetzelfde „opgevangen” en aan de categorie der vrij beweeglijke electronen onttrokken wordt.

Bij de NO-synthese is het juist de aanwezigheid van zuurstof, welke ten gevolge heeft, dat geen ongebruikte vrije electronen voorhanden kunnen blijven. Ook daar waar door ioniseering der stikstof nog nieuwe electronen vrij komen, zullen deze door de aanwezige zuurstof opgevangen worden en daarop dus hun activeerenden invloed (zie later) kunnen uitoefenen. Hierin moet wel de oorzaak gezocht worden van de relatief hooge rendementen, welke bij het vlamböög-procede zijn verkregen (verg. pag. 567).

Laat ons deze kwestie ook van een ander gezichtspunt bezien. In een „Bijdrage tot de kennis van electrochemische gasreacties, waaraan stikstof deelneemt” ¹¹⁾, hebben wij uiteengezet, hoe bij zeer uiteenlopende soorten van electrische ontladingen steeds een groot gedeelte van door de ontlading getroffen gasdeeltjes in stukken werd uiteengeslagen. ¹²⁾ Men heeft dus in de ontladingsbaan met zeer gecompliceerde verschijnselen te doen. Hier houdt de geldigheid van het thermodynamisch grondveste temperatuur-begrip op.

Zij, die in de ontladingsbaan de „temperatuur” willen bepalen, door het insteken van sondes van bepaalde elementen, onder constatering van het al of niet smelten daarvan, laten zich door den schijn bedriegen. Dit geldt evenzeer voor hen, die de „temperatuur” optisch willen meten door de lichtuitstraling van een in den stroombaan aangebrachten temperatuurstraler te bepalen.

Men ziet de ontoelaatbaarheid van zulk een soort van temperatuurmeting ook in door een uiterst geval te nemen. In den vacuüm-kathodestraaloven smelt men de subjecten door deze aan een krachtigen bundel van kathode-stralen te onderwerpen. Zou men hier van een temperatuur van de electronen willen spreken?

Tegen het voorgaande zal men misschien als bezwaar aanvoeren, dat de bekende „thermische berekeningen” omtrent het evenwicht $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$ zoo prachtig met het experiment overeenstemmen. Dit geeft ons aanleiding om aan te toonen, hoe onvoldoende ook in ander opzicht de grondslag dier berekeningen is. Daartoe dient er op gewezen te worden, dat men experimenteel in bepaalde gevallen er in geslaagd is, een opbrengst van $\frac{1}{5}$ van

¹⁰⁾ Dit wil zeggen, dat de moleculen van dit gas een groote voorkeur voor de binding van negatieve electronen vertoonen.

¹¹⁾ L. Hamburger, Chem. Weekbl. 15, 931 (1918).

¹²⁾ Ook voor vaste stoffen geldt dit.

het „berekende” rendement te behalen.¹³⁾ Daarbij is in die gevallen als temperatuur van den boog 4200° aangenomen, terwijl ondersteld werd, dat de afkoeling van het gasmengsel op voldoende lagere temperatuur, om ontleding van NO te voorkomen, met oneindige snelheid geschiedde.¹⁴⁾

Een en ander wordt evenwel in een eigenaardig licht geplaatst, wanneer wij aan de onderzoekingen van K. Jellinek¹⁵⁾ aandacht schenken. Deze bestudeerde de ontledingssnelheid van NO in porceleinen, platina en iridium-vaten bij temperaturen tusschen 689° en 1750° en concludeerde o.a. dat bij een temperatuur van 2300° het evenwicht in een duizendste van een seconde bereikt werd. Wij kunnen voorspellen, dat bij een temperatuur van 3300° hetzelfde resultaat in 10—^e seconde zou zijn bereikt. Wanneer dan de boog bestond uit een verhitte gaslaag van slechts 0.01 mm. dikte, zou het evenwicht vrij wel moeten worden bereikt, zelfs wanneer de lucht erdoor geforceerd wordt met een snelheid van 1000 Meter per seconde¹⁶⁾. Omgekeerd moet met ten minste zulk een ontledingslaagje grenzende aan het ontladingsvlak der plat uitgespreide vlamboog rekening worden gehouden. Onder zulke omstandigheden is het volslagen onbegrijpelijk, dat slechts zoo weinig van het NO zou ontleden, dat $\frac{1}{5}$ van het theoretische rendement zou behouden blijven. Dit bezwaar klemte te meer, waar er geen sprake van is, dat men in de practijk, ook wanneer men het gas met een snelheid van 1000 M. per seconde door de vlamboog zou blazen het NO-gehalte op 7 % (zijnde $\frac{1}{5}$ van het theoretische gehalte behoorende bij een temperatuur van 4200°) zou kunnen brengen.

De overeenstemming tusschen „berekening” en experiment is op dit gebied dan ook een geheel schijnbare. Niet in rekening gebrachte factoren hebben elkander opgeheven en tot een schijnresultaat geleid. *)

¹³⁾ - Vergelijk b.v. F. Haber, Thermodyn. of Techn. Gasreactions, p. 275.

¹⁴⁾ Zoodat bekend is, moet men de verbinding NO slechts als bij hooge temperatuur bestendig beschouwen en streeft men in de practijk naar een zeer snelle afvaling tot zóó lage temperatuur, dat de ontledingssnelheid van het stikstofoxyde practisch nul is geworden.

¹⁵⁾ K. Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 229 (1906).

¹⁶⁾ Waarbij dan nog ondersteld is, dat zoodra de laag ter dikte van 0.01 mm. gepasseerd is, het gasmengsel volkomen „afgeschrikt” is.

*) Als eerste heeft wel E. Warburg (Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 540 (1906)) het voor waarschijnlijk gehouden, dat het mechanisme der NO-vorming van electrochemischen en niet van thermischen aard zoude zijn. In experimenteel opzicht hebben later vooral F. Haber en zijn leerlingen hiervoor nadere bewijzen gebracht (Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 725 (1907); 14, 689 (1908); 16, 789 (1910)).

Tenslotte kan ook nog de vergelijking met de vorming van NH_3 leeren hoe verkeerd het is het vlamboog-„evenwicht” thermisch op te vatten. Immers, niettegenstaande NH_3 in tegenstelling met NO bij hooge temperatuur ten eenenmale onbestendig is, blijkt de synthese van ammoniak uit stikstof en waterstof met behulp der electriche ontlading mogelijk.

De reeds in sprekers proefschrift medegedeelde onderzoekingen over ontladingen door mengsels van stikstof en waterstof hebben geleerd, dat de vorming van NH_3 aan dezelfde wetten is onderworpen, als de vorming van actieve stikstof bij ontladingen door stikstof. Volgens R. Strutt ¹⁷⁾ bestaat de actieve stikstof uit stikstofatomen. Ook de waterstof is tot dissociatie in staat (deze is ook thermisch zelfs bij niet al te exorbitante temperaturen geconstateerd door I. Langmuir ¹⁸⁾). Uit de proeven van A. König ¹⁹⁾ volgt dat actieve stikstof zich met actieve waterstof snel kan verbinden. Aan de electriche synthese van het NH_3 gaat dus de splitsing der moleculen der componenten vooraf. De mogelijkheid blijft natuurlijk open, dat ook een vergaande dislocatie der moleculen voldoende voor de synthese is. (zie later).

§ d. Over berekeningen bij de ammoniak-synthese volgens Maxted ²⁰⁾.

Kort geleden heeft Maxted mededeeling gedaan van proeven, waarbij de binding van stikstof en waterstof tot ammoniak aldus werd tot stand gebracht:

De componenten bevinden zich in een vlam, welke door een overmaat aan waterstof en toegevoegde zuurstof wordt gevoed en waarvan de producten aan plotselinge afkoeling worden onderworpen. In het theoretische deel der publicatie neemt hij een hooge temperatuur der vlam aan, waarbij dan de reactie zou plaats grijpen. Hij extrapoleert in verband hiermede de door Haberen zijn leerlingen vastgestelde formule voor de afhankelijkheid van het evenwicht van ammoniak met zijn componenten bij verschillende temperaturen tot een zeer hoogen warmtegraad. Zooals men weet, leert deze formule, dat bij lage temperatuur het evenwicht geheel aan de zijde van ammoniak ligt, doch bij hoogere temperatuur (1000°) geheel aan den kant van de ontledingsproducten. Uit den algebraïschen vorm der formule zou echter, wanneer zeer groote extrapolatie toegelaten was, volgen, dat bij uiterst verhoogde temperatuur het ammoniak-rendement weer zou toenemen.

¹⁷⁾ R. J. Strutt, Proc. Lond. Roy. Soc. A 85, 219 en vlg. deelen.

¹⁸⁾ J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 860 (1912) en vlg. deelen.

¹⁹⁾ A. König, Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 267 (1915).

²⁰⁾ E. B. Maxted, Journ. Chem. Soc. 113—114, 168 (1918).

Wij hebben echter uit het eerste deel van ons betoog gezien, dat het niet toelaatbaar is formules met een groot aantal termen en dan nog wel voor groote extrapolatie te gebruiken. Doch bovendien hebben wij reeds bij de bespreking van het thermodynamische temperatuurbegrip erop gewezen, dat men niet van een zuiver thermische temperatuurverdeling kan spreken, wanneer een heftig verloopende chemische reactie in het gas aanwezig is.

Daarmede vervalt de theoretische grondslag, dien Maxted aan zijn experimenten heeft willen geven. De onderstelling, dat het evenwicht van Haber bij zeer hooge temperatuur zich weer aan de zijde van het ammoniak zou bevinden is dan ook onjuist te achten. De oorzaken van de ammoniak-vorming onder de omstandigheden van de proeven van Maxted zijn o.i. van geheel soortgelijken aard als bij de boven kort beschreven elektrische ammoniak-synthese. **) Onder invloed van de hooge hitte en de begeleidende heftige reactie, ²¹⁾ heeft dissociatie der moleculen der componenten plaats. Koelt men nu zeer snel af, dan kunnen de atomen van de stikstof zich met de atomen van de waterstof tot ammoniak verbinden. *)

II. Over een interpretatie der heterogene metaal-katalyse.

Aan de in het onderstaande aan te geven interpretatie der heterogene metaalkatalyse willen wij de opmerking laten voorafgaan, dat daarbij, ten einde de behandeling wat eenvoudiger te kunnen houden, steeds min of meer geïdealiseerde gevallen zullen worden beschouwd.

§ e. Invloed van een adsorptie-laagje op het reactieverloop bij de heterogene metaal-gas-katalyse.

Wij hebben boven de elektrische synthese van het NH_3 iets nader nagegaan en daaruit een bevestiging gevonden van de oorzaak van het gemeenschappelijke, dat in de elektrische NH_3 - en NO -synthese gelegen is. Omgekeerd is in het gemeenschappelijke van de NO - en NH_3 -vorming een grondslag te vinden voor een nader

²¹⁾ F. Haber, Phys. Zeitschr. 12, 1035 (1911), heeft aangetoond, dat bij chemische reacties electronen kunnen vrijkomen. Deze kunnen door hun werking eveneens tot dissociatie van naburige moleculen bijdragen.

*) Noot bij de correctie. Drie maanden na het houden van deze voordracht heeft E. Briner in de Octoberzitting van de Société de phys. et d'histoire naturelle de Genève eveneens critiek uitgeoefend op het thermodynamische deel van de publicatie van Maxted, waarvoor verder verwezen zij naar de Suppl. aux Arch. des sc. phys. et nat. 35, 65 (1918).

**) Hetzelfde geldt voor de door F. Haber en zijn leerlingen experimenteel bestudeerde vorming van NO bij verbranding van acetyleen en dergelijke gassen met zuurstofrijke stikstof-zuurstof-mengsels, ev. onder druk (Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 337, 383 (1909)).

inzicht in de werking der voor de synthese volgens Haber gebruikte katalysatoren. Wij willen zulks als een bijzonder geval beschouwen van de algemeen geldige opvatting van de activeering, welke de reactie tusschen de componenten inleidt.

Vooraf is het echter noodig te herinneren aan het werk van I. Langmuir ²²⁾ in Amerika, die nader licht heeft geworpen op de theorie der heterogene gasreacties, een gebied, dat voor hem slechts al te spaarzaam was behandeld.

Terwijl Bodenstein en Fink ²³⁾ ter verklaring van het reactieverloop van vele heterogene reacties hadden aangenomen, dat door een der bestanddeelen van de gasphase een adsorptie-laagje van variabele dikte gevormd werd (een dikte, die afhankelijk was van den partieelen druk van het in aanmerking komende gas) stelde Langmuir zich op het standpunt, dat deze opvatting niet kon worden gehandhaafd, in verband met de resultaten zijner onderzoekingen omtrent chemische reacties bij uiterst lage gasdrukken. De constateering van het feit, dat de aard van het empirisch vastgestelde reactieverloop ook bij zeer lage drukken geheel gelijk bleef aan hetgeen door Bodenstein en Fink was gevonden, maakte het onmogelijk langer aan te nemen, dat de dikte van het bedoelde adsorptie-laagje steeds evenredig met den betreffenden partieelen gasdruk bleef. Wilde men de opvatting van Bodenstein en Fink getrouw blijven, dan zou daaruit voortvloeien, dat bij hoogere gasdrukken het adsorptie-laagje een uiterst groote dikte verkrijgt, hetgeen in strijd met het experiment is.

De uit de proefondervindelijke resultaten voortvloeiende consequenties leidden Langmuir tot de opvatting, dat men wel met een adsorptie-laagje rekening dient te houden, doch dat dit een dikte van ten hoogste een molecule bereikt, zoodat de tegenwerkende actie van sommige gassen te wijten is aan het overdekken van een meer of minder groot deel van het werkzaam oppervlak van den katalysator door een dergelijke dunne laag. *)

²²⁾ J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1142 (1915).

²³⁾ M. Bodenstein en C. Fink, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 1 (1907).

*) Langmuir's studiën omtrent chemische reacties bij zeer lage drukken hebben het mogelijk gemaakt, dieper in het wezen der verschijnselen te dringen, omdat bij voldoende lage drukken diffusieverschijnselen in de gasphase worden uitgeschakeld. Als een resultaat van Langmuir's onderzoekingen, hetwelk voor ons betoog hier van bijzonder belang is, verdient aandacht de door hem geconstateerde absolute storing van bepaalde reacties — ontleding van CH_4 , ontleding van NH_3 enz. door verhitte metalen — bij

Het deel van het oppervlak, dat bij gegeven temperatuur aldus geparalyseerd wordt, is afhankelijk van den druk en aard van het betrokken gas. Slechts wat het blanke katalysatoroppervlak treft, wordt door den katalysator geactiveerd.

§ f. Adsorptie-laagje en Richardson-effect.

Een krachtige empirische steun voor die opvatting dat het metaaloppervlak slechts gedeeltelijk met een laagje van een ander soort van moleculen — en wel ter dikte van hoogstens een molecuul — wordt bedekt, is voor alles te vinden in de geconstateerde afhankelijkheid der electronen-emissie van heete metalen (bij bepaalde temperatuur) van de grootte van het „naakte” metaaloppervlak. Zoodra het metaaloppervlak geheel met een laagje ter dikte van een molecule bedekt is, wordt de emissie van electronen (Richardson-effect) tot een onderdeel van het oorspronkelijke bedrag verminderd.

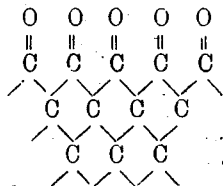
Verschillende vragen werpen zich hierbij onmiddellijk op:

§ g. Stabiliteit van een uni-moleculair adsorptie-laagje.

Waarom blijft de dikte van een dergelijk adsorptie-laagje tot 1 atoom of 1 molecuul beperkt? Zijn de moleculen van dit laagje chemisch aan den ondergrond gebonden of fysisch? Welk onderscheid tusschen een chemische en een fysische binding kan men

aanwezigheid van sporen van bepaalde verontreinigingen; en wel zoodra deze in een hoeveelheid aanwezig zijn, dat zij een laag ter dikte van ongeveer een atoom op het oppervlak van den vasten katalysator kunnen vormen. Zulke en andere feiten wijzen er op, dat bij heterogene, katalytische gasreacties de verschijnselen van versnellingen der reacties in hooge mate bepaald worden door het treffen der gasmoleculen op het „naakte” katalysatoroppervlak; onwerkzaam is het oppervlak, dat bedekt is en waarvan wij beneden zullen zien dat de electronen-emissie vrijwel uitgeschakeld is.

Beschouwen wij nog een oogenblik als voorbeeld van wat anderen aard de storing van de omzetting van CO_2 met gloeiende koolstof tot koolmonoxyde, door sporen van zuurstof. Door bijzondere proefnemingen maakt Langmuir het waarschijnlijk, dat — de vaste koolstof als een eindeloozen keten van koolstofatomen beschouwend — het koolstofoppervlak met een „chemisch” gebonden zuurstoflaagje bedekt is. (zie fig.).



De CO_2 moleculen, welke het oppervlak van den katalysator treffen, kunnen daardoor niet meer met koolstofatomen reageeren, beschermd als deze zijn door de „palissadeering” van de zuurstofatomen.

als kenmerkend beschouwen? De eerste vraag kan men tot op zekere hoogte ook anders en wel tweeledig stellen:

Is er in de natuur een bijzondere neiging tot vorming van laagjes ter dikte van een atoom of een molecuul?

Zijn laagjes van grootere dikte soms in hooge mate instabiël?

Hierop moet het antwoord, al zal dit enkelen aanvankelijk mischien vreemd voorkomen, zeer stellig luiden:

Laagjes ter dikte van een beperkt aantal moleculen zijn, vergeleken met laagjes ter dikte van een molecule, in hooge mate instabiël.

Reeds. Raleigh ²⁴⁾ heeft zulks experimenteel gevonden voor dunne lagen van kamfer, Devaux ²⁵⁾ en Langmuir ²⁶⁾ voor olie en dergelijke stoffen; Prof. dr. W. Reinders en spreker ²⁷⁾ voor zeer verschillende metalen. Deze regel blijkt dus terug te keeren ook bij zeer uiteenlopende soorten van stoffen. Zoodra de omstandigheden er toe leiden, dat op den ondergrond, waarop het „vreemde” laagje wordt aangebracht, zooveel van die stof wordt gedeponeerd dat de dikte van het laagje grooter dan 1 molecule zou moeten worden, treedt — bijzondere vertragsingsverschijnselen buiten beschouwing gelaten — conglomeratie op; doch zoodanig, dat tusschen de grovere deeltjes een vlies ter dikte van een molecuul aanwezig blijft. Op de oorzaak dezer verschijnselen komen wij later terug. Constateeren wij thans nog slechts het feit dat eerst wanneer de hoeveelheden stof zoo groot worden, dat daaruit laagjes ter dikte van honderden of duizenden moleculen kunnen worden gevormd, een ander stabiel stadium blijkt in te treden.

Tot het unimoleculaire adsorptie-laagje terugkeerend, moeten wij opmerken, dat voor de vorming daarvan natuurlijk zeer geringe hoeveelheden aan materie reeds voldoende zijn. Dit kan ons verklaren, waarom ook in de praktijk der technische, heterogene katalyse buitengemeen geringe sporen van specifieke verontreinigingen zoo funest ten opzichte van het verloop der beoogde reacties kunnen werken.

In het voorgaande ontbreekt nog de beantwoording der vraag, of de adsorptielaagjes chemisch of fysisch aan den ondergrond

²⁴⁾ Lord Raleigh, Phil. Mag. 48, 331 (1899).

²⁵⁾ H. Devaux, Ann. rep. Smiths. Inst. 1913, 261; Soc. franc. phys. 55. 3 (1914); 57, 3 (1914).

²⁶⁾ I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1848 (1917).

²⁷⁾ W. Reinders en L. Hamburger, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 25, 661 (1916), 26, 595 (1917).

zijn gebonden. Neemt men aan, dat men met chemische krachtwerkingen heeft te doen, wanneer deze van zeer specifieke aard zijn en over afstanden werken, welke met atomaire dimensies vergelijkbaar zijn *), dan is stellig alle reden aanwezig om aan te nemen, dat de adsorptie laagjes ter dikte van een atoom (molekuul) chemisch aan den ondergrond zijn gebonden. Tot dit resultaat komt men evenzeer in het kader der opvattingen van Stark. **)

§ h. Veranderingen in de structuur van den katalysator.

In werkelijkheid zal het oppervlak van den katalysator niet als star mogen worden beschouwd. Men heeft toch, bij de Haber-synthese b.v., wat de waterstof betreft met diffusie in het lichaam van den katalysator rekening te houden. Veel wijziging behoeft zulks in onze tevoren gewonnen opvatting niet te maken. In het algemeen n.l. verlopen de katalytische reacties, waarmede wij hier te maken hebben, zoo enorm snel, dat de omzettingen, in het inwendige van den katalysator verloopend, practisch geen gewicht in de schaal werpen. Overigens zijn er verschillende argumenten aan te voeren voor de opvatting, dat — voor zoover men niet vorming van hydruren in beschouwing behoeft te nemen — de in metalen opgeloste waterstof in atomairen (misschien tijdelijk geioniseerden) toestand verkeert.

Men zij voorts er aan indachtig, dat het op het oppervlak van den katalysator zeer stormachtig moet toegaan.

Verscheidene ervaringen wijzen op gedeeltelijke nitruur-vorming van het katalysator-oppervlak met er mede in aanraking komende stikstof, en daarop weer volgende dissociatie. Trouwens de later nog nader beschouwde invloed, die de krachtvelden op elkaar uitoefenen, dus de daarmede steeds gepaard gaande constellatie-veranderingen van de atomen aan het oppervlak, brengen een enorm effect te weeg. *) Op het oppervlak spelen zich verschijnselen af, waarvoor onze gewone mechanische aanduidingen veel te zwak zijn. Zij vormen de prikkels voor de reeds lang geleden geconstateerde omzetting van den katalysator uit den „mechanisch bewerkten” in den meer stabielen, den grof gekristalliseerden vorm. Het is in

*) Physische krachtwerkingen zijn van meer algemeen aard en kunnen over grooteren afstand haar invloed doen gelden. Gurvich (Zeitsch. f. physik. Chem. 87, 323 (1914)) voert als verdere criteria van een chemische attractiekracht aan: hare actie op een gegeven massa hangt er van af of deze reeds al of niet verzadigd is door andere massa's; zij werkt atomistisch, d. w. z. discontinu in bepaalde richtingen. Vergel. verder J. Langmuir (Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1848 (1917)).

**) Vergel. hiervoor de na mijn voordracht verschenen artikelen van Dr. Jacobs in dit weekblad. ³⁰⁾

*) Deze „terugslag” van de door den katalysator geactiveerde moleculen op den katalysator ligt geheel in de lijn van de theorie der wederzijdsche activeering, over welke laatste iets meer in § k.

de techniek evenzeer als in wetenschappelijke kringen welbekend, hoezeer mechanische behandeling grooten invloed heeft op de mechanische eigenschappen der elementen, en hoe, omgekeerd, geschikte prikkels de wijziging tot den grof gekristalliseerden toestand inleiden.

Herinneren wij er aan, dat tot dusdanige prikkels ook sporen van verontreinigingen gerekend mogen worden, waarvan bekend is, dat zij in het bijzonder bij hooge temperatuur in hooge mate de veranderingen in de (micro-)structuur bevorderen.

De katalysator ondergaat dus bij de katalyse op den duur een uiterlijk zichtbaar wordende verandering. Het feit zelf is reeds in 1813 door Thenard geconstateerd voor een geheele reeks van metalen, die katalytischen invloed op de ontleding van ammoniak uitoefenen. Hij toonde naast de onveranderlijkheid van de hoeveelheid van den katalysator de veranderlijkheid van de kwaliteit er van aan: „het ijzer werd zeer bros, het koper viel bij het verwijderen uit de buis uiteen”.

§ 1. De totstandkoming der activeering en de bouw van het atoom.

Ter beantwoording blijft nog de vraag, hoe wij ons het totstandkomen van de activeering, welke de katalyse mogelijk maakt, moeten voorstellen. Wij zullen daarbij voortbouwen op de reeds door J. Boësen *) aangegeven voorstelling, welke aanknoopt aan de moderne beschouwingen over onze atoomwereld.

Nemen wij, om onze gedachten wat nader te bepalen, het voorloopig beeld in oogenschouw, dat Rutherford ons van den bouw van het atoom heeft gegeven: ²⁸⁾

Een zeer kleine positieve kern, waaromheen zich op relatief zeer grooten afstand negatieve electronen in gesloten banen bewegen (of, zooals enkelen thans aannemen, zich in evenwichtsstanden bevinden).

Daaruit vloeit voort, dat waar atomen of moleculen dicht op elkander gehoopt zijn, de krachten invloed op elkaar zullen uitoefenen. Reeds bij de lichtverschijnselen, die men bij gecomprimeerde gassen onder invloed van elektrische ontledingen waarneemt, heeft men blijkens de typeerende veranderingen in het spectrale beeld met zulk een invloeditoefening in hooge mate te maken. ^{**)}

*) Zie blz. 579.

²⁸⁾ J. Clay, Chem. Weekbl. 13, 1094 (1916).

^{**)} Zooals men weet zijn dezelfde electronen, die voor de manifestatie van het chemisch karakter der atomen verantwoordelijk moeten worden gesteld ook debet aan de optische eigenschappen der stof (vergel. b.v. J. Clay's opstel over den bouw van het atoom). ²⁸⁾ Ook de photo-electrische eigenschappen, en de ionisatie zijn aan deze (buitenste) electronen toe te schrijven.

Wij kunnen ons van de belangrijkheid van dergelijke invloeden ook bewust worden, wanneer wij denken aan de moedige bepalingen van Mejuffrouw J. Bender ²⁹⁾ (onder de oorzichtige leiding van haar leermeester J. Königsberger) van het critisch punt van kwik. Uit hare waarnemingen toch kan men afleiden, dat het reusachtig verschil in optische eigenschappen tusschen vloeibaar- en dampvormig (onzichtbaar) kwik optreedt, zoodra de afstand der valentie-electronen der naburige atomen met 30 % wordt gewijzigd.

Het atoommodel van Rutherford heeft den stoot gegeven tot een aantal andere hypothesen over den bouw der atomen, welke hypothesen bij toetsing aan het experiment van groote waarde bleken te zijn. Theorie en proefondervindelijk onderzoek hebben doen aannemen, dat de grootte van de positieve lading van de kern een aantal malen de absolute waarde van de lading van het electron is. Dit aantal is hetzelfde als het rangnummer van het element in het periodiek systeem en wordt atoomnummer genoemd.

De kern is omgeven door electronen, welker aantal gelijk is aan het atoomnummer. Men neemt aan, dat de electronen in concentrische ringen zijn gerangschikt.

Voor den wederzijdschen invloed van de velden der naburige atomen komen het meest de electronen der „buitenste ringen” in aanmerking. Juist die buitenste electronen beschouwt men met J. Stark c.s. als de valentie-electronen, d.w.z. als die electronen, die het chemische karakter der moleculen bepalen. *)

Het zijn vooral J. J. Thomson ³¹⁾, W. Kossel ³²⁾, G. N. Lewis ³³⁾ en L. Végard ³⁴⁾ geweest, die de in het periodiek systeem aangeduide periodiciteit der chemische eigenschappen der elementen in verband met den bouw van het atoom hebben gebracht, **) waarbij bedoelde periodiciteit in laatste instantie werd teruggevoerd tot de neiging, die in de natuur tot uiting schijnt te komen, dat ringen met een bepaald aantal van electronen een groote stabiliteit vertoonen.

*) Voor de opvatting van Stark aangaande de katalyse bij intermoleculaire reacties vergelijke men J. Stark, *Die Elektrizität im chemischen Atom*, p. 153—156 (Leipzig 1915).

²⁹⁾ J. Bender, *Phys. Zeitschr.* 16, 246 (1916), 19, 412 (1918).

³⁰⁾ W. Jacobs, *Chemisch Weekbl.* 15, 1476, 1566 (1918).

³¹⁾ J. J. Thomson, *Phil. Mag.* (6) 27, 757 (1914).

³²⁾ W. Kossel, *Ann. d. Phys.* 49, 229 (1916).

³³⁾ G. N. Lewis, 35, 1448 (1913); 38, 762 (1916).

³⁴⁾ L. Végard, *Verh. d. D. phys. Ges.* 19, 328, 344 (1917).

**) Zij hebben daarbij voortgebouwd op de opvatting van R. Abegg, dat de valentie als een polaire functie dient te worden opgevat. (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 39, 330 (1904), 50, 309 (1906), *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 38, 1386 en 2330 (1905)).

Zoodoende wordt de scheiding der elementen in twee groote klassen in dier voege teruggevonden, dat er een groote tegenstelling moet bestaan tusschen die soorten van atomen, waarbij de buitenste ringen minder en die welke meer electronen bevatten dan het aantal, dat met den stabielen ring overeenkomst.

Deze twee klassen toch correspondeeren met de electropositieve en de electronegatieve elementen, d. w. z. met die welke gaarne een negatief electron afstaan, resp. die, welke er gaarne een opnemen.

Het is mogelijk, dat deze opvattingen voor enkele jaren nog door chemici als te fantastisch zijn beschouwd. Maar de resultaten van de onderzoekingen van vooraanstaande physici op dit gebied hebben een basis verschaft, waarop niet zonder recht een nieuw gebouw opgetrokken kan en moet worden. Wanneer wij met de bovengenoemde onderzoekers inzien, dat het chemische karakter der elementen geheel door aantal en rangschikking der electronen wordt bepaald, dat de sterkst tegengestelde electropositieve en electronegatieve elementen tot elkander in vereeniging gebracht worden door afgifte en opneming van electronen onder vorming der polaire verbinding, dan moeten wij er wel van doordrongen zijn, hoezeer de koppeling der krachtvelden bij „botsing” van atoom tegen atoom of molecule een reusachtigen invloed, een „activeering” op de beschouwde subjecten-tengevolge moet hebben. Houden wij daarbij in het oog, dat waar botsingen tusschen moleculen aan de orde zijn, in het bijzonder ook acht op den bouw (rangschikking der atomen) van het molecuul, vooral bij samengestelde individuen, zal moeten worden geslagen. Wij mogen niet nalaten in dit verband eraan te herinneren, dat reeds A. K e k u l é erop heeft gewezen, dat bij de nadering van moleculen de samenhanging der atomen daarin gewijzigd wordt, daar „een deel der verwantschaps-kracht door de atomen van het andere molecuul wordt gebonden tot eindelijk de tevoren vereenigde atomen geheel hun samenhang verliezen en de nieuw gevormde moleculen zich afscheiden”.

Een enkele uit het voorafgaande voortvloeiende consequentie willen wij in deze paragraaf nog toepassen op het bijzondere geval der heterogene katalytische stikstofbinding. Men zij er daarbij tevens aan indachtig, dat uit de „electrische interpretatie” de mogelijkheid voortvloeit, om een band te leggen tusschen de H a b e r- en de „electrische”-katalyse. Bij de electrische NO-synthese (en de electrische NH_3 -synthese) heeft de dislocatie der

gasmoleculen plaats door den stoot der in het krachtveld zich bewegende electrisch geladen deeltjes. Bij de Haber-synthese is zij het gevolg van den invloed, dien de krachtvelden der met den katalysator botsende deeltjes van de oppervlakte-electronen daarvan ondervinden. Volgens hetgeen wij reeds vroeger opgemerkt hebben, worden immers de atomen in de moleculen N_2 en H_2 door valentie-electronen, d. w. z. electronen van den buitensten ring bij elkander gehouden. Het zullen juist deze zijn, die het eerst bij de botsing met de buitenlaag van electronen *) van het katalysatoroppervlak invloed ondervinden. De krachten, die de atomen in het molecuul bijeenhouden moeten daardoor enorm worden gewijzigd.

§ 1. Oorzaak van de stabiliteit der unimoleculaire adsorptielagen

Wij wenden ons thans tot de vraag, waarin de grond is te zoeken van de zich in de natuur manifesterende neiging tot vorming van adsorptie-laagjes ter dikte van een molecule.

1. Ter beantwoording van deze kwestie is het in ons geval noodig de aandacht weer op het oppervlak van het metaal te vestigen. In het bijzonder zullen wij daarbij rekening moeten houden met de aanwezigheid van electrische dubbellen aan het oppervlak der metalen, welke vele onderzoekers als de oorzaak beschouwen van electromotorische krachten. De onderstelling van het bestaan dier electrische dubbellen schijnt nader gemotiveerd door de resultaten van proefnemingen over thermo-ionenstroomen en over het foto-electrisch effect.

Door Richardson is aangetoond, dat de vrije electronen ontsnappend uit een heet metaal een volkomen gedefinieerde hoeveelheid arbeid verrichten ten koste van hun kinetische energie, welke aan de thermische beweging te danken is. Met dezen arbeid wordt door de constante w in de vergelijking van Richardson rekening gehouden:

$$i = A \sqrt{T} \cdot e^{\frac{-w}{kT}} \quad (\text{hierin is } i \text{ de thermo-ionenstroom, } T \text{ de temperatuur, } k \text{ de gasconstante}).$$

Het feit dat w steeds positief is, bewijst, dat de electrische kracht bij het oppervlak van metalen steeds tracht de electronen terug te houden. Daaruit volgt, dat de buitenlaag van de electrische dubbel-laag altijd negatief en de binnenlaag altijd positief is.

Wat het foto-electrisch effect betreft, zij eraan herinnerd dat

*) Wij komen op het bestaan van deze laag van electronen in par. j terug. Bij een meer uitvoerige behandeling zou het aanbeveling verdienen in het bijzonder ten opzichte van de electronegatieve elementen in plaats van valentie-electronen het begrip van valentie-plaatsen in te voeren (vergel. W. Kossel, l.c., p. 241).

de kinetische energie van de uitgeworpen electronen met de frequentie ν van het exiteerende licht verbonden is door de formule van Einstein $\frac{1}{2} m v^2 = h(\nu - \nu_0)$, waarin h de constante is van de vergelijking van Planck en waarin $h\nu_0$ correspondeert met w in de formule van Richardson.

2. J. Frenkel³⁵⁾ meent, op grond van de bij de onderzoekingen over het Richardson- en het foto-elektrisch-effect vastgestelde resultaten, dat het bestaan van elektrische dubbellen op het oppervlak van metalen buiten twijfel is. Vragen wij ons daarbij met dezen onderzoeker af, wat de oorsprong er van is en denken wij ons hiertoe een metallisch lichaam absoluut gereinigd van vreemde stoffen, en in vacuo geplaatst. Het bestaat uit gelijke atomen, welke tamelijk dicht op elkander gehoopt zijn. Ieder atoom bestaat uit een positieve, centrale kern van zeer geringe afmetingen en een stel van electronen, welke daarom rondraaien (Rutherford; zie vroeger).

Wij kunnen de massa van de electronen verwaarloozen ten opzichte van die van de kern en daarom de beweging van de laatste verwaarloozen ten opzichte van de eerste.

Dit wil zeggen, dat wij bij benadering de kern als onbeweeglijk mogen beschouwen. Denken wij ons een vlak gaande door de uiterste kernen en noemen wij dat vlak korthedshalve het oppervlak van het lichaam. De helft van de om deze kernen roteerende electronen zullen zich aan de buitenzijde van het oppervlak bevinden, ev. te zamen met een aantal andere electronen, welke tot kernen behoren, die binnen dat oppervlak gelegen zijn op een afstand, welke niet de straal van de grootste electronenbaan overschrijdt. Noemen wij deze straal, welke met de baan der valentie-electronen correspondeert, de atoomstraal r ; dan zal een laag ter dikte r binnen het oppervlak positief geladen zijn, aangezien een deel van de electronen, welke tot zijn kernen behoort buiten het oppervlak ligt en daar een negatieve laag vormt van diezelfde dikte r .

3. Wat zal er nu gebeuren wanneer het vacuüm gedeeltelijk wordt opgeheven?

Dan zal de buiten het oppervlak aanwezige laag van electronen aansprakelijk moeten worden gesteld voor de vorming van het adsorptielaagje. Elk der „reikhalzende” valentie-electronen zal zoo snel mogelijk het vreemde (electronegatieve) molecuul aan

³⁵⁾ J. Frenkel, Phil. Mag. 33, 297 (1917).

zich trachten te binden. Aldus kan een totale bedekking van het werkzame katalysatoroppervlak met een laag ter dikte van één molecuul plaats vinden. De gevolgen daarvan ten opzichte van de katalytische werking hebben wij vroeger gememoreerd.

Wanneer eenmaal het metaaloppervlak met een uni-moleculaire (atomaire) laag is bedekt, is aan de „chemische” krachtwerking tusschen het oppervlak van het vaste lichaam en de gasmoleculen voldaan. Reeds F. H a b e r ³⁶⁾ heeft bij één korte discussie van een publicatie van M a r c opgemerkt, dat, op basis van de theorie van B r a g g, de adsorptie het resultaat van onverzadigde chemische krachten aan het oppervlak van het vaste lichaam kan zijn.

De krachten tusschen de eerste geadsorbeerde laag gasmoleculen en een eventueel volgende laag is te gering, dan dat een tweede laag tot stand komt.

§ k. Toepassing van de algemeene theorie der wederzijdsche activeering op de electrische interpretatie der heterogene metaal-katalyse.

Wij willen, waar wij aan het einde van paragraaf i aangeduid hebben, hoe de „activeering” door den katalysator „electrisch” kan worden opgevat de katalytische werking nog eens van wat algemeener standpunt uit bezien.

Reeds van 't H o f f ³⁷⁾ heeft den grondslag gelegd voor de gedachte, dat het bij een logische theorie der katalyse niet ter zake kan doen, of de invloed tusschen katalysator-moleculen en „reactie-moleculen” tot een totale dissociatie der reageerende moleculen leidt of niet. Hij was het, die reeds de meening tot uiting bracht, dat de opheffing van den passieven weerstand door den katalysator te danken zou zijn aan de verandering in de oriëntering van de moleculen, welke aan de reactie moet voorafgaan. Daarna is veel gedaan en weinig nagelaten om een groote verwarring in de begrippen op dit gebied te stichten. Een tijdlang heeft men ook eenzijdig de katalytische actie aan de vorming van tusschenverbindingen toegeschreven. Eerst J. B o ë s e k e n ³⁸⁾ en H. J. P r i n s ³⁸⁾ hebben het accent weer op de juiste gedachte gelegd en deze zoowel in het algemeen, als in het bijzonder met groote schranderheid tot uitdrukking gebracht. Experimenteel bleek, dat in menig geval de vorming van een tusschen-verbinding zelfs schadelijk op de katalytische actie kon werken.

Nogmaals: de activeeringstheorie leert, dat het in beginsel er niet toe doet, of bij de activeering de in beschouwing zijnde mole-

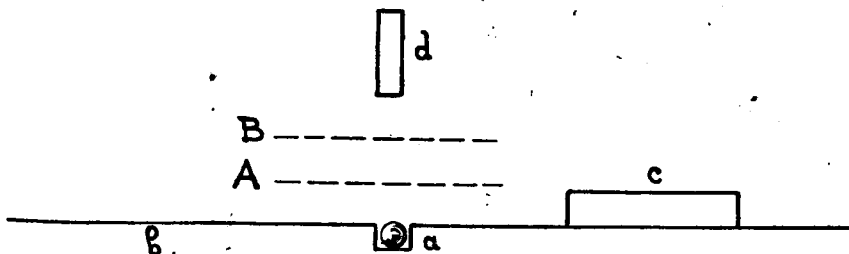
³⁶⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 521 (1914).

³⁷⁾ Vorlesungen über theor. Chem. 2e druk, 1901, 206 en vlg.

³⁸⁾ Zie b.v. de samenvattingen: J. B o ë s e k e n: Versl. v. Akad. v. Wetensch. 23, 291 (1914); H. J. P r i n s: Chem. Weekbl. 14, 1001 (1917).

Het volgende beeld, waaraan men niet angstvallig hechte, doch dat als illustratie kan dienen, moge dit op elementaire wijze plausibel maken.

Men denke zich een ijzeren kogeltje a rustend op een grondvlak b; dan zal op zichzelf de magneet c niet in staat zijn a tot zich te trekken. De kleinere magneet d (katalysator) zal daartoe wel kunnen helpen door a omhoog te heffen (dislocatie van den ondergrond). Daarbij zal a op zijn baan naar c in hoogsten stand culen een dislocatie, of een dissociatie ondergaan, of een tusschenverbinding met den katalysator vormen. ³⁹⁾



bijv. ter hoogte van A of van B komen. Beschouwt men den afstand tusschen de werkende deelen als maatstaf van het meer of minder gebonden zijn, dan kan al naar de sterkte-verhouding van d tot c de dislocatie ten opzichte van b respectievelijk de attractie tot d wisselende waarden aannemen. Als twee uiterste gevallen kan men dan beschouwen:

1) a wordt van zijn oorspronkelijke „binding” met den ondergrond slechts weinig losgemaakt („dislocatie”; „Löckerung”) door d en kan daardoor met c „reageeren”.

2) d functioneert zoo krachtig, dat een „binding” tusschen a en d tot stand komt, waardoor een reactie met c onmogelijk wordt. Dit is een voorbeeld van een geval, dat de vorming van een „tusschen-verbinding” belemmerend op het verloop der door den katalysator te bevorderen reactie werkt. ⁴⁰⁾

³⁹⁾ Men veroorlofe mij in het voorbijgaan de opmerking, dat op dit punt de theorie omtrent het mechanisme van de electrolytische dissociatie van J. J. Thomson, zooals die is uitgewerkt door J. Kendall en J. E. Booge, Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 2323 (1917), een leemte vertoont. Zij toch nemen aan, in navolging van de reeds door A. Werner in 1893 uitgesproken opvatting (Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 294 (1893)) dat aan de electrolytische dissociatie een verbinding tusschen solvent en opgeloste stof moet zijn voorafgegaan. Al heeft deze in vele gevallen plaats, tot een uiteindelijke binding behoeft het in vele gevallen niet te komen en zal dit inderdaad ook niet het geval zijn (vergelijk ook J. J. Thomson). De gedachte, dat de ionisatie als een uiteindelijk geval van de activeering kan worden opgevat, is reeds door H. J. Prijs (diss. Delft 1912 p. 15) geuit.

⁴⁰⁾ Het is duidelijk, dat een dergelijk beeld onder beschouwing van electrische bipolen (multipolen) kan worden opgesteld.

Aan de hand van deze opvatting en van wat in § 1 werd behandeld, willen wij trachten een antwoord te geven op de vraag, of bij de heterogene metaal-gas-katalyse van een bijzondere groep van metalen een sterk op den voorgrond tredende katalytische werking dient verwacht te worden.

Uit het tevoren behandelde volgt, dat een metaal met te groote chemische activiteit niet geschikt is, om als katalysator dienst te doen, omdat dan een te stabiele verbinding tusschen den katalysator en één of meerdere der reageerende componenten ontstaat.

Ook de te activeeren gasen moeten dus niet te reactief zijn. Al klinkt het wat naief zoo is toch noodig zich in dit verband te doordringen van het begrip, dat de katalyse in het algemeen alleen evenzeer merkbaar als mogelijk is bij reacties, waarbij ieder der deelnemende stoffen traag reageert ten opzichte van elke andere en ten opzichte van den katalysator.

De kennis omtrent den bouw van het atoom leert ons, dat de meest reactieve metalen, die zijn, waarvan de buitenste ring van negatieve corpuscula slechts één electron bevat. Neemt het aantal electronen in den buitenring toe, dan nemen de metallische eigenschappen af, evenzeer als het vermogen, om één of meer electronen gemakkelijk aan andere elementen af te staan; wordt het aantal electronen in den buitensten ring bijv. 5 of 6, dan manifesteert zich zelfs op krachtige wijze de neiging, om negatieve electronen te binden en wel tot zulk een aantal, dat de buitenring dat aantal electronen bevat, waarbij de grootste stabiliteit verkregen wordt. Elementen wier buitenste ring dit „stabiele aantal” bevat zijn niet meer tot reactie in staat (edele gasen).

Gaan wij van edele gasen over tot elementen, die een electron meer bevatten, zoo gaat dat electron als eersteling in een nieuwen „ring” over, zoodat men dan weer met een reactief element te doen krijgt, dat slechts één electron in den buitensten ring bevat, hetwelk het gaarne wil afstaan. Wanneer wij dus voor de functie van katalysator naar metalen zoeken, die geringe reactiviteit vertoonen, zoo moeten wij daartoe ons oog vestigen op die elementen, welke, met de edele gasen den overgang vormend tusschen de krachtig electronegatieve en electropositieve elementen, een zoo groot mogelijk aantal electronen in den buitensten ring bevatten.

O.a. L. Végard (l.c.) heeft een tabel aangegeven, welke de rangschikking in ringen van de negatieve electronen aangeeft. Past men daarop de hier ontwikkelde gezichtspunten toe dan

lezen wij uit die tabel duidelijk de bevoorrechte plaats van de groep der ijzer- en platina-metalen voor de heterogene metaalgaskatalyse af. *)

Voor een verdere ontwikkeling van ons inzicht ligt hier nog een groot veld van arbeid open.

Doch wat wij wel reeds hebben kunnen ervaren is, dat de nieuwe kennis de oude feiten recht kan laten wedervaren. De heterogene katalyse blijft opgevat als oppervlaktewerking van den katalysator. Hoe grooter dit oppervlak is, des te grooter is de kans, dat de reactie-katalytischen invloed ondervindt. Vandaar dat de verdeling van den katalysator een uiterst groote rol moet spelen.

De katalytische werking kan geparalyseerd worden, wanneer de katalysator met een laagje ter dikte van een molecuul van een verontreiniging wordt bedekt. De hoeveelheid van die verontreiniging zal afgezien van een ev. coaguleerende werking te grooter moeten zijn, naarmate het oppervlak sterker is ontwikkeld. Het is bekend, dat in het laboratorium, evenzeer als in de techniek, enorme oppervlakken van den katalysator worden toegepast.

Samenvatting.

- I. 1. Het gebruik van een groot aantal termen in de toegepaste thermodynamische vergelijkingen vormt, zoolang de nauwkeurigheid der metingen niet grooter is, een onnoodige, dus verkeerde complicatie. Het is bovendien ontoelaatbaar aan de veelal berekende waarden der in die termen vervatte „constanten” physische beteekenis te hechten.
2. Alle thermodynamische berekeningen, betrekking hebbende op het vlamboog-procédé, zijn principieel onjuist.
3. Bij de NO-synthese is het de aanwezigheid van de zuurstof, welke ten gevolge heeft, dat geen ongebruikte vrije

*) Wanneer men dieper op de zaak ingaat, kan het bevreemden, dat de ijzer- en platina-metalen, die zulk een groot aantal negatieve electronen in den buitensten ring bezitten, niet een sterk electronegatief karakter bezitten. Vergel. hierover evenwel W. Kossel, l.c. p. 250. Voorts verdient het opmerking, dat de ijzer- en platina-metalen analoog aan de edelgassen den overgang tusschen de electropositieve en de electronegatieve elementen vormen. Juist die wat tragere elementen komen, voor katalytische werkingen in aanmerking. Heeft men evenwel met de traagheid der edelgassen te doen, dan gebeurt er niets meer. Bij hooge atoomgewichten wordt het aantal „werkzame” valenties (in onderscheid met „latente” valenties; Kossel l.c. p. 248) grooter. Vanuit dit gezichtspunt moet de werking van Uraan als katalysator worden beschouwd. Ook speelt het algemeen afnemen der negatieve eigenschappen met het stijgen van het atoomgewicht hierbij een rol.

electronen voorhanden kunnen blijven. Dit geeft een aanwijzing van de oorzaak der relatief hooge rendementen, welke bij het vlamboog-procédé zijn verkregen.

4. De theoretische grondslag door Maxted aan zijn ammoniak-synthese gegeven, is onjuist. De oorzaken van het tot stand komen der ammoniak-synthese bij Maxted zijn van geheel soortgelijken aard als bij de elektrische ammoniak-synthese.
- II. 5. Bij de heterogene katalyse ondervindt de katalytische werking in hooge mate invloed van de aanwezigheid van adsorptielaagjes. Wanneer het oppervlak van den katalysator met een laagje van een andere stof ter dikte van een atoom (molecule) is bedekt kan de werking van den katalysator geheel geparalyseerd zijn.
6. Er is in de natuur een bijzondere neiging tot vorming van adsorptielaagjes ter dikte van een atoom (molecuul).
 7. De rekristallisatie van den katalysator wordt door den prikkel der oppervlakte-processen ingeleid.
 8. De heterogene metaalkatalyse is direct terug te brengen tot de werking der oppervlakte-electronen van het katalytisch werkend metaal.
 9. Deze veroorzaken ook de vorming van de adsorptielaagjes ter dikte van een atoom (molecuul) met (electronegatieve) verontreinigingen. Dit verklaart waarom minimale hoeveelheden van een verontreiniging in zoo hooge mate invloed kunnen uitoefenen op de activeering.
 10. Op de elektrische interpretatie is de algemeene activeeringstheorie zeer wel van toepassing.
 11. Tusschen de elektrische NO-synthese en alle syntheses van ammoniak uit de elementen (Haber, Maxted, electrisch) bestaat in hooge mate samenhang.⁴¹⁾
 12. Uit de kennis van den bouw van het atoom is de bijzondere plaats van de metalen uit de achtste groep van het periodiek systeem ten opzichte van de heterogene metaal-gas-katalyse te verklaren.

⁴¹⁾ Op den samenhang tusschen alle wijzen van stikstofbinding hoop ik later terug te komen.

Naschrift.

Het ligt voor de hand, dat de in de §§ h—k der voordracht in het kort gegeven katalytische beschouwingen voor dieper gaande studie en uitbreiding vatbaar zijn. Wij willen in een naschrift hiertoe, zij het ook al weer zeer beknopt, in een drietal notities overgaan.

I. Algemeene toepassing der „electrische interpretatie” op het gebied der Katalyse.

Het is duidelijk dat de „electrische interpretatie” van veel algemeener toepassing moet kunnen zijn, dan alleen voor het engere gebied der heterogene metaal-gas-katalyse. Hoewel ons de tijd ontbreekt, om deze uitbreiding in den breede gemotiveerd den lezer voor te leggen, willen wij er ons toch niet aan onttrekken met een enkel woord aan te geven, hoe de betreffende gedachten-gang voor zeer uiteenlopende katalytische verschijnselen van toepassing mag worden geacht. Inderdaad blijkt daarbij die mogelijkheid tot elasticiteit aanwezig, welke zoozeer noodig is, wanneer een ongeëvenaarde veelheid van verschijnselen, gelijk het gebied der katalyse vertoont, van één algemeen gezichtspunt uit moet worden beschouwd.

Wij hebben reeds vroeger opgemerkt, dat bij de heterogene metaal-gas-katalyse enkele metalen een bijzondere plaats innemen en dat de meer reactieve elementen voor een dergelijke katalyse ongeschikt zijn. Men kan evenwel het geval hebben, dat deze reactiviteit door één vermogen tot polymerisatie van het beschouwde element verzwakt wordt, of dat een (polaire) verbinding van het element als katalysator voor een zekere reactie wordt toegepast. Het vermogen tot activiteit der disponibele valentie-electronen (-plaatsen) wordt dan immers reeds voor een groot deel door het element, waaraan de binding plaats vond, in beslag genomen. Het is duidelijk dat hiermede tevens de gedachtenovergang van de heterogene naar de homogene katalyse mogelijk is geworden en dat ook de sterk electronegatieve elementen een rol kunnen vervullen, nu ook zij door de binding een doelmatige tempering hunner aggressiviteit hebben ondergaan.

Een fraai voorbeeld van de katalytische werking eener polaire verbinding bij een homogene gasreactie is de katalytische werking van een spoor van waterdamp op de vereeniging van ammoniak en zoutzuur, van welke reactie men weet dat zij practisch niet

plaats vindt, wanneer het ammoniak zoowel als het zoutzuur, volkomen droog zijn.

Zonder aan de verklaring welke J. J. Thomson (l.c.) hiervan heeft gegeven al te letterlijk te willen hechten, mag het toch wel de moeite waard geacht worden daaraan het volgende te ontleenen: Thomson wijst er op dat NH_3 en HCl zelf polaire verbindingen zijn en elkaar dus wel aantrekken, doch dat de kracht waarmee dit in elk individueel geval geschiedt verschillend is, o.a. omdat deze afhankelijk is van de hoeken, welke de assen der electrische doubletten met elkander maken. De attractie immers verkrijgt pas een belangrijke waarde, wanneer die hoek zeer gering is.

Wanneer evenwel een spoortje water aanwezig is, zoo zal elk watermolecuul (zelf een zeer sterk polaire verbinding) als kern kunnen fungeeren, ⁴²⁾ waaraan de moleculen NH_3 en HCl als het ware worden vastgeankerd. Zoodoende zullen de moleculen NH_3 en HCl zich aan H_2O hechtend, langen tijd bij elkaar kunnen zijn, tengevolge waarvan de doubletten zich kunnen richten; en dan zal altijd reactie intreden. ⁴³⁾

Weder tot de algemeene beschouwing terugkeerend, willen wij er nog aan herinneren, dat door sterke variatie der omstandigheden (temperatuur, druk), welke immers evenzeer voor de reageerende stoffen als voor de katalysator-moleculen een verandering in eigenschappen (reactiviteit enz.) tengevolge heeft, een niet te overzien aantal stoffen in het kader van een bepaalde katalytische werking kunnen worden betrokken.

Gaan wij tot gecondenseerde systemen over, zoo mogen wij bedenken, dat het overgrootste deel der anorganische verbindingen door een polair karakter is gekenmerkt, hetgeen tevens een groote

⁴²⁾ De gascondensatie om elk watermolecuul is te danken aan de zeer groote electrische kracht rondom het watermolecuul-doublet.

⁴³⁾ Men vergelijkte dezen gedachtengang met wat in de voordracht ten opzichte van de aldaar gegeven figuurlijke voorstelling is gezegd.

Thomson wijst ook nog op het volgende: Neemt men inplaats van een polair molecuul een geladen ion, dan is het veld nog veel sterker en dus ook de condensatie daaraan nog sterker. Het is welbekend, hoe in die richting uitgevoerde experimenten een dergelijke condensatie volkomen bewezen. De vraag is alleen, waarom de reactie-snelheid in zulk een geïoniseerd gas niet grooter is. Dit komt, omdat bij het gewone type van ionisatie het aantal geladen ionen zoo ontzettend klein is in verhouding tot het aantal moleculen van een stof, zelfs wanneer deze slechts als spoortje aanwezig is. Terwijl er bij een partieelen waterdampdruk van 10^{-6} atmosfeer reeds 2, 8, 10^{13} moleculen water per ccm aanwezig zijn, verkrijgt men bij uiterst sterke ionisatie door middel van Röntgen-stralen slechts 1/3000 van dit aantal in den vorm van ionen per ccm.

Daarentegen is het welbekend, hoe in het negatieve glimlicht van een ontladingsbuis, waar men veel ionen heeft, alle soorten van chemische reacties vlot tot stand komen.

een voorbeeld hebben van een geval, waarbij een ongetemperde aggressiviteit toch met een krachtig katalytische functie gepaard gaat. Dit is klaarblijkelijk strijdig met onze vroegere opmerking, dat slechts stoffen die een gematigde activiteit ten opzichte van de reageerende componenten bezitten een ongestoorde katalytische werking kunnen vertoonen. Het is juist in verband met deze denkbare moeilijkheid, dat wij de hier gegeven discussie reeds bij voorbaat ingeleid hebben met de opmerking, dat men dezen eisch der getemperde aggressiviteit slechts als geldig voor den primairen katalysator zal kunnen achten. Gaan wij in het volgende nader de oorzaak dezer beperking na. Reeds bij de vroeger beschouwde, heterogene metaal-gas-katalyse, hebben wij ten opzichte van verschillende denkbare gevallen de mogelijkheid eener dissociatie van de gasmoleculen van één of meer der reageerende componenten onder invloed van den primairen katalysator onder oogen gezien. Bij de boven in bespreking gebrachte categorie der katalytische kringprocessen dient dan ook de vraag gesteld te worden: Hoe is de aanwezigheid der atomen van A of der atomen van B, die het katalytische kringproces mogelijk maken, teweegebracht. En dan moet het antwoord luiden: daarvoor was een primaire katalysator noodig, met dusdanige eigenschappen, dat daaraan althans niet de gevormde reactieve brokstukken vastgekoppeld, geïmmobiliseerd konden worden.

Bij het photochemische chloorknalgas-proces, ⁴⁴⁾ dat een voorbeeld is van een dergelijk katalytisch kringproces, wordt de rol van den primairen katalysator door het licht vervuld, hetwelk de vorming van een relatief geringe hoeveelheid atomair chloor teweebrengt, dat op soortgelijke wijze als in de vergelijkingen 1—3 is aangegeven, als secundaire katalysator fungeert. Deze primaire katalysator voldoet aan den eisch, dat hij den secundairen katalysator niet vastlegt (immobiliseert).

Een dergelijke secundaire katalysator onderscheidt zich in zijn werking o.a. van die, welke wij bijv. bij de heterogene metaal-gas-katalyse hebben leeren kennen, doordat hij slechts een kortstondig bestaan heeft, wanneer de primaire katalysator ontbreekt. Immers de hoeveelheid atomair A en (of) atomair B moet, wanneer zij niet door de actie van den primairen katalysator aangevuld wordt, onherroepelijk verdwijnen door recombinatie van A met collega

⁴⁴⁾ Vergel. bijv. W. Nernst over de chloorknalgas-reactie. Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 334 (1918). Zie ook E. Warburg; Sitz-ber. d. K. Pr. Akad. d. Wiss. 1916, 323.

A tot A_2 , van B met collega B tot B_2 en van A met B tot AB. En zelfs voor zoover dergelijke hereenigingen nog niet terstond tot een algeheele vernietiging van den secondairen katalysator hebben geleid, verdient het toch opmerking, dat in tegenstelling met de vroeger beschouwde katalytische werkingen, de versnellend werkende atomen A of B (gelijk de reactieschema's 1, 2 en 3 leeren) steeds door andere worden vervangen.

Het kan dan ook niet verwonderen, dat in dit soort van homogeen katalytische kringprocessen sporen van verontreinigingen een nog veel sterkere rol vervullen, dan reeds bij de vroeger beschouwde heterogene metaal-gas-katalyse het geval bleek te zijn. Immers sporen van verontreinigingen zullen onmiddellijk den atomairen, reactieven, secondairen katalysator vastleggen en aan den kringloop onttrekken.

Bekijken wij na deze critische beschouwing van den secondairen katalysator, nu ook nog eens den primairen wat meer op den keper. Bij de photochemische reacties maakt men gelijk bekend is onderscheid tusschen die van de eerste en die van de tweede soort, al naar gelang de donkerreactie (in dezelfde richting als de lichtreactie verlopend gedacht) een verlies of winst aan vrije energie zou opleveren.⁴⁵⁾ Zoo beschouwd, behoort de photochemische chloorknalgas-omzetting tot de categorie der eerste soort. Toch zagen wij, hoe ook hier de primaire katalysator door blijvende energie-afgifte in de vernieuwing van den secondairen katalysator voorziet. In zooverre blijkt dus ook de primaire katalysator, wanneer men de uiteindelijke onveranderdheid als criterium van den echten katalysator stelt, geen ware katalysator te zijn.

Zoo moeten wij dan ten slotte constateeren, dat juist in deze grensgevallen van energetische, katalytische kringprocessen, waarbij het oppervlakkig schijnt, dat ook uiterst reactieve brokstukken een katalytische rol kunnen vervullen, noch de primaire, noch de secundaire „katalysator”, tot de categorie der ware katalysatoren mogen worden gerekend. Wij behoeven ons daarbij niet tot het photochemische voorbeeld te bepalen. Zeer duidelijk is die rol van den energie-toevoer ook bij de omzetting van gloeiend wolfram met waterdamp aan te toonen, waarbij een kringproces optreedt tengevolge van het ontstaan van atomaire waterstof (Langmuir).⁴⁶⁾

⁴⁵⁾ E. Warburg, Verh. d. deutsch. phys. Ges. 1907, 757.

⁴⁶⁾ Vergel. bijv. Chem. Weekbl. 13, 538 (1916).

Hier is deze vorming van waterstof-atomen primair te danken aan de dissociatie der waterstof-moleculen met behulp der energie, welke aan de onder zeer hooge temperatuur verkeerende energiebron ontleend wordt. Ook hier wordt aan het tot stand komen van een groot effect (kringproces) geenerlei belemmering in den weg gesteld, doordat de energiebron (het gloeiende wolframlichaam) de gevormde reactieve atomen waterstof in geenerlei opzicht immobiliseert.

Wij zijn in het tweede deel van dit naschrift tegen wil en dank wel meer in bijzonderheden afgedaald, doch het leek noodig op het aangeroerde zoo moeilijke gebied iets meer detailleerend in te gaan. Tevens willen wij dan van die gelegenheid gebruik maken om aan het behandelde nog de volgende, korte opmerking vast te knopen. Wij zagen boven dat als secundaire katalysatoren zeer reactieve atomen een rol kunnen spelen, d. w. z. atomen die gaarne één (of meer) electron(en) afgeven, respectievelijk opnemen. Een uiterste geval is natuurlijk, dat de electronen zelf vrijkomen en de rol van secundairen katalysator vervullen. Het is toch bekend, dat bij chemische reacties electronen geëmitteerd kunnen worden (F. Haber). ⁴⁷⁾ Aldus kan de eenmaal in gang gezette reactie verder zelf de katalytisch werkende electronen leveren en is dit dan één van de gevallen, waarbij zich een auto-katalytische werking manifesteert.

III. „Rekristallisatie” van den katalysator.

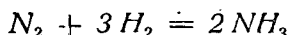
In een even merkwaardige als belangwekkende voordracht heeft C. Bosch ⁴⁸⁾ er o.a. op gewezen dat smeedijzer in aanraking met een heete, geconcentreerde oplossing van ammoniumnitraat binnen uiterst korten tijd, in dagen, ja in uren, in een broze modificatie wordt omgezet, zoodat van smeedijzeren verdampers de koppen der klinknagels afspringen en zelfs groote stukken uit de ketelplaten vallen. Buis-slangen springen en worden zoo bros, dat zij met een hamer gelijk glas kunnen worden stukgeslagen. Soortgelijke ervaringen had men reeds vroeger met natriumnitriet-oplossingen opgedaan, maar hier duurt het weken en jaren voordat deze verschijnselen optreden; smeedijzer houdt het bij lage temperatuur in een vacuüm-verdamper jarenlang uit. Na vastgesteld te hebben, dat men hier niet met een chemische omzetting te doen heeft,

⁴⁷⁾ F. Haber, Physik. Zeitschr. 12, 1030 (1911).

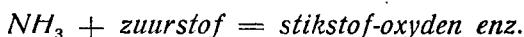
⁴⁸⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 368 (1918).

verklaart Bosch, dat het noch hem noch zijn staf tot nu toe is gelukt de oorzaak van dit gedrag van ammoniumnitraat op te helderen.

Beproeven wij eens in hoeverre het in §§ h—k onzer in-de voor-gaande bladzijden weergegeven voordracht behandelde hier eenige opheldering kan verschaffen. Het is een bekend feit, dat ijzer voor de reactie:



evenzeer als voor de reactie:



een zeer goede katalysator is. ⁴⁹⁾

Wij willen er nu aan herinneren, dat men, gelijk o.a. reeds van 't Hoff heeft gedaan, als voornaamste kenmerk van een waren katalysator het feit dient naar voren te brengen, dat deze bij de in beschouwing zijnde (evenwichts) reactie evenzeer de omzetting in de eene richting versnelt (vertraagt) als in de tegengestelde richting. ⁵⁰⁾ Wij hebben reeds in § h onzer voordracht er op gewezen, dat de katalysator van de stoffen waarop het katalytisch werkt een uiterst krachtigen „terugslag” ondervindt. Dit geldt dus niet alleen voor stikstof en waterstof, doch evenzeer voor ammoniak en stikstof-oxyden.

Terwijl in een stof als natrium-nitriet in het bijzonder van het „nitriet-deel” een werking, als in § h bedoeld, mag worden verwacht, moet men van een stof als ammonium-nitraat, waar ook het ammoniak immers in de richting van een constellatie-verandering van het ijzer ageert, een uiterst krachtig effect verwachten. Terwijl bij een stof als natriumnitriet de werking van het nitriet

⁴⁹⁾ Bosch vermeldt in zijn voordracht, hoe op zijn aandringen de staf der B. A. S. F. naar andere contactstoffen dan platina voor de oxydatie van ammoniak zocht (terloops zij er hier op gewezen, dat zulks onafhankelijk van hem ook in Engeland is geschied), waarbij direct de aandacht op ijzer viel. „Ich habe damals meinen Mitarbeitern oft im Scherze gesagt, das Eisen sei besonders vertrauenswürdig und aussichtsreich, da schon das komplizierte Spektrum zeige, welch komplizierter Natur dieses Element sei und komplizierte Naturen viel leichter nach verschiedenen Richtungen zu beeinflussen seien als einfache Elemente mit nur ein paar lumpigen Spektrallinien.”

Wij kunnen niet nalaten deze scherts aan te halen en daarbij tevens te herinneren aan de reeds in onze voordracht tot uiting gebrachte opmerking, dat de elektronen van de buitenste ringen der atomen evenzeer aan de optische, als aan de chemische (katalytische) eigenschappen van het element debet zijn.

⁵⁰⁾ Over de omkeerbaarheid van de ammoniak-oxydatie hebben kort geleden P. A. Guye en F. Schneider een nadere mededeeling gedaan. (Helv. Chim. Acta 1, 33 (1917).)

door het gebonden zijn aan-een ander element niet tot volle uiting zal kunnen komen, is daarentegen dit beletsel in de ammonium-verbinding in een bekrachtiging verkeerd.

De vraag wordt dus vooral deze: Waarom voert die (na het voorafgaande naar wij meenen niet onbegrijpelijke) prikkel juist tot een omzetting van het walsijzer in een gekorrelde toestand. Onwillekeurig denkt men dan aan het werk, hetwelk in ons land door Ernst Cohen en zijn medewerkers is verricht. In het algemeen kan men zeggen, dat al het mechanisch bewerkte materiaal metastabiel is ten opzichte van den grof kristallijnen toestand. In de techniek geeft dit vaak tot onaangename verschijnselen aanleiding. Het is welbekend, dat ketelplaten, welke langen tijd aan temperaturen van ongeveer 500° zijn blootgesteld, overgaan in een grofkristallijnen, brozen toestand. In dunne koper- en ijzerdraden, die uit kristalletjes van 3 tot 5.10^{-4} cm. diameter samengesteld zijn, ontstaan na lang gloeien kristal-individueen ter lengte van ettelijke millimeters. ⁵¹⁾

De omzetting van smeedijzer in den grof-gekristalliseerden toestand is dus een vrijwillig verlopend proces, dat onder invloed van katalysatoren kan worden versneld. ⁵²⁾ Zonder bijzondere hulpmiddelen is die overgang bij 500° merkbaar. Met bepaalde prikkels gaat het reeds bij veel lager temperatuur. Voor die prikkels leenen zich dan in het bijzonder, gelijk wij tevoren betoogd hebben, dezelfde stoffen, welke harerzijds katalytischen invloed van het ijzer ondervinden.

Men zou de tegenwerping kunnen maken, dat de omstandigheden, waaronder bij de beschouwde technisch-katalytische gasreacties gassen als NH_3 enz. katalytischen invloed van het ijzer

⁵¹⁾ In dit verband moge nog gewezen worden op een kortgeleden verschenen studie van R. Gross over „Sammelkristallisation in Beziehung zum Atomfeld der Kristalle“ (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 15, 276 (1918)). Reeds Tammann heeft erop gewezen, dat bij het trekken of strekken van een metaal verschuivingen der atomen langs glijvlakken plaats grijpen, waarbij onder verbruik van een deel der voor het trekken gebruikte energie, atomistische spanningen in het kristal teweeggebracht worden. Hierdoor is het gestrekte kristal met het gegroeide vergeleken metastabiel en zet het zich vrijwillig in de structuur van het laatste om. Bij den getrokken wolframdraad bijv. heeft men, gelijk Gross reeds opmerkt, te doen met een bundel door het trekken verkregen langgestrekte vezels, waarbij het vermogen tot buigen op soortgelijke wijze tot stand komt als bij de uit afzonderlijke draden gewonden garens (touwen). De diameter van zulk een vezel bedraagt bij de gebruikelijke gloeilampdraden gemiddeld ongeveer 10^{-4} cm.

⁵²⁾ Er zij aan herinnerd, dat bij toepassing van platina voor de katalytische oxydatie van ammoniak zelfs dit ductiele element in een grof gekristalliseerden toestand overgaat, wanneer sporen van bepaalde verontreinigingen de op rekristallisatie gerichte actie versterken.

ondervinden, geheel anders zijn dan die waaronder de verandering in het ijzer optreedt, welke wij hier in beschouwing hebben genomen. Daartegenover dient te worden opgemerkt, dat het hier de uitdamping geldt, bij betrekkelijk hooge temperatuur, van verzadigde oplossingen, waarbij men dus met een groote concentratie van ageerende moleculen heeft te maken. Die groote concentratie is vergelijkbaar met hooge gasdrukken, waarbij de omzettingen reeds bij veel lager temperatuur merkbaar worden dan onder gewone drukkingen het geval zou zijn. Omgekeerd zal men dan volgens het beginsel der wederzijdsche activeering moeten verwachten, dat het ijzer ook bij relatief lage temperatuur een merkbaaren invloed zal ondervinden.

Wij mogen niet nalaten erop te wijzen, dat de rekristallisatie (van metalen resp. andere stoffen) evenzeer wordt ingeleid, wanneer men op het oppervlak sporen van gassen bij voortduring (bijv. door een kringproces) laat inwerken. Een fraai voorbeeld hiervan kan men constateeren bij verhit wolfram, wanneer men hierop in een overigens inerte omgeving (resp. met verdund gas gevulde ruimte) een weinig waterdamp laat inwerken. Daardoor wordt de overgang in een grof kristallijnen toestand ten zeerste bevorderd. Dit parallelisme tusschen chemischen en katalytischen invloed op de rekristallisatie ligt dan ook zeer voor de hand, wanneer men zich van de gedachte doordringt, dat dezelfde electronen (van den buitensten ring) welke debet zijn aan de katalytische eigenschappen van het beschouwde element, ook als de dragers van de chemische eigenschappen fungeeren.

Ten slotte zij er nog aan herinnerd, dat in tegenstelling met smeedijzer, gietijzer zeer wel bestand is tegen, en dan ook gebruikt wordt voor de uitdamping van oplossingen van ammonium-nitraat. Er is voor deze bestendigheid tweemaal grond aan te voeren:

1. Het gietijzer is niet mechanisch bewerkt. 2. Het is (van begin af aan) grof kristallijn.

Samenvatting.

1. Een algemeenere toepassing der „electrische interpretatie” op het gebied der katalyse wordt gegeven.
2. Op een bepaalde soort van katalytische kringprocessen en autokatalytische omzettingen wordt nader ingegaan.
3. Aan de hand van een merkwaardig, aan de praktijk ontleend

voorbeeld wordt de „rekristallisatie” van den katalysator nog eens nader beschouwd en aan de hand daarvan o.a. een mogelijke verklaring aangegeven van het gedrag van smeedijzer ten opzichte van ammoniumnitraat.

A a n h a n g s e l .

Ten einde het volgen van het gedeelte der voordracht, dat op het werk van L. V é g a r d (l.c.) betrekking heeft, wat gemakkelijker te maken, meenen wij goed te doen in een aanhangsel de door V é g a r d opgestelde tabel onder het directe bereik van den lezer van dit weekblad te brengen. Men zal eenerzijds goed doen zich voor oog en te stellen dat in de toekomst de daarin gegeven waarden naar zich laat-aanzien wijziging zullen ondergaan, *) doch anderzijds moge men bedenken, dat aan wat tot richtsnoer bij het opstellen van die tabel heeft gediend, vooreerst wel niet zal kunnen worden getornd, voor zoover de volgende twee punten betreft:

1. De bouw van opeenvolgende elementen vertoont een vergelijkbaar beeld van een kern met toenemend aantal ringen van electronen daaromheen.

2. De buitenste ring (-en) bepaalt (bepalen) de chemische eigenschappen der elementen. Chemisch verwante stoffen hebben een vergelijkbare constellatie der electronen in de buitenste ring (en).

Men vergelijke overigens de reeds vroeger geciteerde voordracht van J. Clay over den bouw van het atoom. Voorts W. H. Keesom (Chem. Weekbl. 13, 366 (1916)) en J. E. Verschaffelt (Ibid. 16, 362 (1919)).

*) Vergel. bijv. F. E. Aurón (Phil. Mag. 37, 165 (1919)) en L. V é g a r d (Ibid. 37, 275 (1919)). V é g a r d handhaaft evenwel in zijn laatste stuk de waarden voor het aantal electronen in de buitenste ring. Daar juist de buitenste ring voor het hier besproken gebied het meeste belang heeft, hebben wij het niet noodig geoordeeld nader op ev. wijzigingen betreffende de meer naar binnen gelegen ringen in te gaan.

Atom number	Element	Ringnummers										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	H	1										
2	He	2										
3	Li	2	1									
4	Be	2	2									
5	B	2	3									
6	C	2	4									
7	N	2	5									
8	O	2	6									
9	F	2	7									
10	Ne	3 ₂	7 ₈									
11	Na	3 ₄	7	1								
12	Mg	3	7	2								
13	Al	3	7	3								
14	Si	3	7	4								
15	P	3	7	5								
16	S	3	7	6								
17	Cl	3	7	7								
18	Ar	3	7	8								
19	K	3	7	8	1							
20	Ca	3	7	8	2							
21	Sc	3	7	8	3							
22	Ti	3	7	8	4							
23	V	3	7	8	5							
24	Cr	3	7	8	6							
25	Mn	3	7	8	7							
26	Fe	3	7	8	8							
27	Co	3	7	8	9							
28	Ni	3	7	8	10							
29	Cu	3	7	8	10	1						
30	Zn	3	7	8	10	2						
31	Ga	3	7	8	10	3						
32	Ge	3	7	8	10	4						
33	As	3	7	8	10	5						
34	Se	3	7	8	10	6						
35	Br	3	7	8	10	7						
36	Kr	3	7	8	10	8						
37	Rb	3	7	8	10	8	1					
38	Sr	3	7	8	10	8	2					
39	Y	3	7	8	10	8	3					
40	Zr	3	7	8	10	8	4					
41	Nb	3	7	8	10	8	5					
42	Mo	3	7	8	10	8	6					
43	—	3	7	8	10	8	7					
44	Ru	3	7	8	10	8	8					
45	Rh	3	7	8	10	8	9					
46	Pd	3	7	8	10	8	10					

28
not
37

Atom- nummet.	Element	Ringnummers										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
47	Ag	3	7	8	10	8	10	1				
48	Cd	3	7	8	10	8	10	2				
49	Zn	3	7	8	10	8	10	3				
50	Sn	3	7	8	10	8	10	4				
51	Sb	3	7	8	10	8	10	5				
52	Fe	3	7	8	10	8	10	6				
53	J	3	7	8	10	8	10	7				
54	X	3	7	8	10	8	10	8				
55	Cs	3	7	8	10	8	10	8		1		
56	Ba	3	7	8	10	8	10	8		2		
57	La	3	7	8	10	8	10	8		3		
58	Ce	3	7	8	10	8	10	8		4		
59	Pr	3	7	8	10	8	10	8	1	4	5	
60	Nd	3	7	8	10	8	10	8	2	4	6	
61	—	3	7	8	10	8	10	8	3	4	7	
62	Sa	3	7	8	10	8	10	8	4	4	71	
63	Eu	3	7	8	10	8	10	8	5	4	7.2	
64	Gd	3	7	8	10	8	10	8	6	4	13	
65	Tb	3	7	8	10	8	10	8	7	4	74	
66	Dy	3	7	8	10	8	10	8	8	4	75	
67	Ho	3	7	8	10	8	10	8	9	4	76	
68	Er	3	7	8	10	8	10	8	10	4	77	
69	—	3	7	8	10	8	10	8	11	4	771	
70	Ad	3	7	8	10	8	10	8	12	4	772	
71	Gp	3	7	8	10	8	10	8	13	4	773	
72	—	3	7	8	10	8	10	8	14	4	774	
73	Ta	3	7	8	10	8	10	8	14	5		
74	W	3	7	8	10	8	10	8	14	6		
75	—	3	7	8	10	8	10	8	14	7		
76	Os	3	7	8	10	8	10	8	14	8		
77	Ir	3	7	8	10	8	10	8	14	9		
78	Pt	3	7	8	10	8	10	8	14	10		
79	Au	3	7	8	10	8	10	8	14	10	1	
80	Hg	3	7	8	10	8	10	8	14	10	2	
81	Tl	3	7	8	10	8	10	8	14	10	3	
82	Pb	3	7	8	10	8	10	8	14	10	4	
83	Bi	3	7	8	10	8	10	8	14	10	5	
84	Po	3	7	8	10	8	10	8	14	10	6	
85	—	3	7	8	10	8	10	8	14	10	7	
86	Em	3	7	8	10	8	10	8	14	10	8	
87	—	3	7	8	10	8	10	8	14	10	8	1
88	Ra	3	7	8	10	8	10	8	14	10	8	2
89	—	3	7	8	10	8	10	8	14	10	8	3
90	Th	3	7	8	10	8	10	8	14	10	8	4
91	—	3	7	8	10	8	10	8	14	10	8	5
92	U	3	7	8	10	8	10	8	14	10	8	6

In I
 48
 Su

HET ATOOM VAN BOHR IN DE ORGANISCHE CHEMIE.

In mijn artikel over het atoom van Bohr in de organische chemie schreef ik, dat in het watermolekuul de electronenbanen dicht bij de O-kern staan. Dit blijkt bij nader'inzien onjuist, zij staan integendeel aan den kant der H-kernen. Hetzelfde geldt voor het model van het methaan. Tot het verder betoog doet deze wijziging niets af.

Amsterdam, 18 April 1919.

E. H. BUCHNER.

REFERATEN.

J. A. MIDDENDORP, Sur l'oxyméthylfurfurol. *Rec. trav. chim.* **38**, 1—71 (1919).

Beschreven worden de bereiding en eigenschappen van het oxymethylfurfurol en eenige derivaten en omzettingsprodukten. Het oxymethylfurfurol kan alleen in het absolute vacuum onveranderd gedestilleerd worden; bij destillatie onder verminderden druk gaat het gedeeltelijk onveranderd over, terwijl een gedeelte onder uit-treding van water wordt omgezet in di(furfurol-methyl-2)aether. Bij destillatie onder atmosferischen druk ontstaat bovendien nog furfurol, terwijl een groot gedeelte verkoolt. Oxymethylfurfurol is betrekkelijk zeer weinig vluchtig met stoom; van deze eigenschap heeft men langen tijd onbewust gebruik gemaakt bij de pentosaanbepalingen volgens de phloroglucine-methode van TOLLENS. Bij de destillatie van hexosen met zuren ontstaat géén furfurol maar oxymethylfurfurol. Door inwerking van natron ondergaat het oxymethylfurfurol de reactie van CANNIZZARO.

Uit furfurol, methylfurfurol en oxymethylfurfurol werden met eenige reagentia kleurstoffen bereid en deze spectroscopisch onder-zocht. Met behulp hiervan konden in reactieprodukten de aan- of afwezigheid dezer stoffen aangetoond worden. P. J. M.

W. D. COHEN et J. BÖSEKEN, La réduction des cétones aroma-tiques. *Rec. trav. chim.* **38**, 72—88 (1919).

Na een inleiding vermelden schrijvers als conclusie uit de in de litteratuur beschreven gevallen, dat benzophenon door alkalische

reductiemiddelen overgaat in benzhydrol, door zure in benzpinacon. Hierop volgen hun eigen onderzoekingen.

In de eerste plaats wordt beschreven de bereiding van benzophenon, van benzhydrol en van benzpinacon, en de kwantitatieve bepaling van hun mengsels. Daarop volgt de beschrijving van hun proeven over de reductie van het benzophenon. In zure oplossing: met zinkstof en koolzuur ontstaat benzpinacon; met zinkstof en ammoniumchloride ontstaat eveneens benzpinacon; met zinkstof en azijnzuur ontstaat in hoofdzaak benzpinacon; met zinkstof en zwavelzuur ontstaat in hoofdzaak benzpinacoline; electrolytische reductie deed ontstaan benzpinacon met een spoor benzpinacoline. In alkalische oplossing: zinkstof of aluminium in alkalische oplossing vormde benzhydrol; met zinkstof en ammoniak ontstond benzhydrol en benzpinacon; met aluminium-amalgama werd hetzelfde resultaat verkregen; met magnesium-amalgama ontstaat in hoofdzaak benzhydrol. In neutrale oplossing: aluminium-amalgama vormde benzhydrol en benzpinacon. Photochemische reductie: er ontstaat alleen benzpinacon.

P. J. M.

C. F. VAN DUIN, Sur la mobilité du groupe méthylnitramino dans les dérivés de la tétranitrophénylméthylnitramine et dans le trinitrodiméthyldinitraminobenzène. Rec. trav. chim. **38**, 89–100 (1919).

Het is reeds lang bekend, dat ammoniak en aniline gemakkelijk reageeren met s-trinitrophenylmethylnitramine, waarbij de methylnitraminogroep als methylnitramine wordt afgesplitst. Tracht men evenwel deze afsplitsing te bewerkstelligen door inwerking van m-nitraniline, dan gelukt dit niet; zelfs smelten gedurende geruimen tijd met een overmaat m-nitraniline is zonder uitwerking. Schrijver heeft nu de neiging tot substitutie bij eenige derivaten nagegaan; de volgende resultaten werden verkregen: 2.4.6. Trinitromethylnitraminophenol: ammoniak werkt substitueerend, aniline is zonder uitwerking. 2.4.6. Tinitroanilidophenylmethylnitramine: ammoniak en aniline werken substitueerend, m-nitraniline is zonder uitwerking. 2.4.6. Trinitroaminophenylmethylnitramine: ammoniak, aniline en m-nitraniline werken substitueerend, p-nitraniline is zonder uitwerking. 2.4.6. Trinitrodimethylaminophenylmethylnitramine: ammoniak en aniline werken substitueerend, m-nitraniline is zonder uitwerking. 2.4.6. Trinitrodimethylnitraminobenzol: ammoniak geeft aanleiding tot de vorming van nog onbekende producten, aniline werkt substitueerend en m-nitraniline is zonder uitwerking.

P. J. M.

P. W. DE LANGE, Sur la formation de phénol dans l'action du méthylate de sodium sur les chlorophénols supérieurs. Rec. trav. chim. **38**, 101—105 (1919).

Door DE MOOY was aangetoond, dat door inwerking van natriummethylaet op de dichloorbenzolen monochloorphenolen ontstaan in plaats van de te verwachten monochlooranisolen. Een dergelijk resultaat verkreeg HOLLEMAN bij de trichloorbenzolen. Twee oorzaken kunnen hiervoor zijn, n.l.: Uit het natriummethylaet en methylalcohol kan ontstaan dimethylaether en natriumhydroxyde; of wel: het anisol kan door het natriummethylaet ontleed worden, eveneens onder vorming van dimethylaether. In de eerste plaats bleek, dat bij de t° , waarbij gewerkt was, de eerste reactie plaats vindt. Evenwel is de hoeveelheid natriumhydroxyde, die in den tijd van bewerking ontstaat, niet voldoende de geheele hoeveelheid chloorphenol te vormen. Bij verder onderzoek bleek ook de tweede reactie plaats te vinden, en wel sneller dan de eerste. Het chlooranisol is dus wel in hoofdzaak tusschenproduct.

P. J. M.

H. VERMEULEN, Sur quelques dérivés de la résorcine. Rec. trav. chim. **38**, 106—111 (1919).

Met het doel het dimethoxy.1.3.dinitro.2.5.benzol en het dimethoxy.1.3.trinitro.2.4.5.benzol te bereiden, werd het dihydroxy.1.3.nitro.2.benzol genitreerd. Hierbij ontstond alleen het 2.4.dinitro- en het 2.4.6.trinitro-derivaat. Bij de nitreering van dimethoxy.1.3.nitro.2.acetylaminó.4.benzol kwam de nitrogroep op de plaats 6, terwijl BLANKSMA gevonden had, dat bij de nitreering van dimethyl.1.3.nitro.2.acetylaminó.4.benzol de tweede nitrogroep op de plaats 5 kwam.

De bereidingen en nitreeringen der verschillende producten worden vervolgens besproken.

P. J. M.

J. RUTTEN, Omzetting van energie. Het Gas **39**, 19—25 (1919).

Schr. betoogt hoe de reusachtige energieverspilling der laatste jaren noodzakelijk compensatie vereischt en wij ons moeten inspannen een hoog energie-omzettingspercentage te bereiken om de prijzen der eindproducten zoo laag mogelijk te kunnen stellen. De ervaring heeft geleerd, dat zelfs het dicht naderen van het theoretische nuttig effect nog zeer, zéér ver af ligt; toch is er veel bereikbaar, mits logisch wordt te werk gegaan.

Bij verschillende energie-omzettings-methoden wordt veelal als volgt te werk gegaan: Stel dat in een bepaalden energiedrager een theoretische hoeveelheid energië E aanwezig is en dat daarvan, zeg 40 %, wordt omgezet in een krachtmiddel. Met deze 0.4 E wordt verder gewerkt en men tracht met het nuttig effect de 0.4 zoo dicht mogelijk te naderen zonder zich veel te bekommeren om de 0.6 E , die verloren is gegaan.

In een uitstekende stoommachine (turbine), die slechts 4 K.G. tot 280° C. oververhitten stoom van 12 atm. abs. per P.K.U. verbruikt (bij $\frac{1}{20}$ atm. vacuum) worden per K.G. stoom van $\pm$ 720 cal. hoogstens 158 cal. in arbeid omgezet (1 P.K.U. = 632 cal.). Rendement dus hoogstens 22 %. Rekent men, dat 80 % van de energie der kolen in den stoom wordt teruggevonden, een cijfer, dat meestal niet wordt bereikt, dan wordt slechts 18 % v. h. arbeidsvermogen der kolen nuttig gebruikt.

Schr. acht het in het algemeen verstandiger om den afgewerkten stoom resp. het condenswater een zoodanige temperatuur te geven, b.v. door gebruik maken van tegendrukmachines, dat de daarin aanwezige warmte, die het grootste deel der warmte van de verstoekte kolen bevat, nog voor nuttige doeleinden kan worden gebruikt. Fabrieken, die stoom en voor kracht en voor verwarming behoeven, behoorren dezen stoom dus niet gesplitst te houden. Aan de hand van een voorbeeld wordt berekend hoe door een zoodanig „gecombineerd” bedrijf rond 25 % stoom bespaard kan worden.

Na vervolgens belangrijke beschouwingen over het ontgassen en vergassen van kolen te hebben gegeven, eindigt schr. met de volgende conclusies:

- 1°. Het directe gebruik van kolen voor verwarmingsdoeleinden is onjuist.
- 2°. De ontgassingsmethode voor kolen is de meest aangewezen voorzover de destillatie dezer kolen een hoeveelheid bijproducten levert, wier waarde grooter is dan die van het brandstoffenmateriaal, dat voor de destillatie noodig is.
- 3°. Bij het ontwerpen van groote stoomkrachtinstallaties dient er naar gestreefd te worden combinatiebedrijven te stichten, opdat de afgewerkte stoom nuttig kan worden gebruikt.
- 4°. Bij doorvoering van de electrificatieplannen voor Nederland dient punt 3 wel in het oog gehouden te worden, opdat geen energieverlies van om en bij 80 % te constateeren valt.

- 5°. Voor bestaande groote stoombedrijven is alsnog na te gaan, of de afgewerkte stoom door stichting van nevenbedrijven nuttig te gebruiken is.
- 6°. Staatstoezicht op de wijze, waarop energie wordt omgezet, is wenschelijk; het toezicht bepale zich aanvankelijk tot adviseering.
- 7°. De gasfabrieken zijn de aangewezen lichamen om de steenkolen op de doelmatigste wijze vóór te bewarken.

G. A. B. à B.

J. Buys, Iets over koolteerblubber. Het Gas **39**, 25--28 (1919).

Onder den koolteerblubber is te verstaan het waterrijke innige mengsel van teer en water, dat zich moeilijk laat scheiden in zijne componenten en daardoor de aflevering van goed teer tijdelijk onmogelijk kan maken. Schr. gaat aan de hand van een verduidelijking, ontleend aan de kolloïdchemie, na, hoe deze blubbervorming is te verklaren, waarop ook de wijze van koeling invloed heeft. Verder wordt besproken, hoe deze vorming te verhinderen is en hoe scheiding in de bestanddeelen verkregen kan worden.

G. A. B. à B.

P. J. G. NELL, Gascompressorinstallaties. Het Gas **39**, 28--30 (1919).

De gaslooze uren en drukvermindering gedurende den nacht kunnen zeer groot ongerief veroorzaken, b.v. in courantendrukkerijen, die gas behoeven voor de smeltpotten der zetmachines, in ziekenhuizen, laboratoria enz. Schr. beschrijft verschillende gevallen, waarin door compressorinstallaties op eenvoudige wijze in de gasvoorziening gedurende deze perioden werd voorzien en betoogt de wenschelijkheid, het maken van dergelijke inrichtingen overal toe te staan, waar het tijdelijk ontbreken van gas ernstige storingen kan veroorzaken.

G. A. B. à B.

Boekaankondigingen.

De chemische contrôle op het molenstation der Java-rietsuikerfabrieken, door H. VAN NOUHUYS, leider van den Kolonialen Suikercursus te Deventer. Æ. E. KLUWER te Deventer, f 1.90.

In dit korte geschrift heeft de schrijver op zeer verdienstelijke wijze neergelegd, wat hij van de molencontrôle op Java in zijne lessen aan den Kolonialen Suikercursus pleegt te behandelen. Het komt ook ons voor, dat de Heer VAN NOUHUYS daarmee een nuttig werk heeft gedaan, omdat zeer velen hier te lande en op Java, die geroepen zijn deze contrôle hetzij te

doceeren, hetzij toe te passen, hetzij hare resultaten uit de zeer omvangrijke cijferstaten te beoordeelen, in dit beknopte werkje een kostelijke handleiding zullen vinden, die het op 't oog zoo uiterst ingewikkelde mechanisme dezer contrôle op duidelijke, eenvoudige en begrijpelijke wijze belicht.

De hoofdbegrippen en hunne formules, waarop deze door de Technische Afdeeling van het Proefstation zoo vernuftig opgebouwde molencontrôle berust, n.l. het sappehalte, het vezelstofgehalte, het suiker- en brisgehalte van het riet, alsmede het rietgewicht zelf, enz.; worden in een kort bestek duidelijk uiteengezet. Evenzoo vindt men de nevenbegrippen op klare manier besproken, zooals het colloïdwater, het adsorbtiewater, het zoogenaamde ampassap, en tutti quanti.

Zij die de zeer uitvoerige verhandelingen der Technische Afdeeling en de daarop betrekking hebbende wijzigingen in het Archief voor de Java-suikerindustrie en in de Bulletins der Afdeeling hebben bestudeerd, en misschien hebben ondervonden, dat zij aan het eind hunner studie gekomen de fundatie van het schijnbaar duizelingwekkende gebouw weder kwijt waren, zullen naar onze meening met behulp van dit geschriftje tot het inzicht komen, dat de zaak intrinsiek inderdaad toch zoo bevattelijk en eenvoudig is.

Wij betreuren het daarom, dat de schrijver door de hooge kosten is moeten afwijken van zijn oorspronkelijk plan om de geheele fabriekscontrôle, ook die op het fabrikaat, in druk te doen verschijnen. Op deze wijze aangevat, dus als een helder excerpt, heeft een dergelijke uitgaaf naast de meer uitvoerige, oorspronkelijke publicaties ongetwijfeld nog zeer veel reden van bestaan.

W. H. TH. H.

Dr. N. J. A. TAVERNE, Scheikundige vragen en vraagstukken. Zwolle, W. E. J. TJEENK WILLINK, 1918; 26 blz., f 0.40 + 10%.

In dit boekje heeft de samensteller 122 vragen en vraagstukken gegeven, zoowel over anorganische als over organische scheikunde. De opgaven zijn zeer geschikt om leerlingen van H.B.-Scholen, en daarmee gelijk gestelden, eenige routine te doen krijgen in het oplossen van scheikunde-vraagstukken. Tusschen de opgaven ter berekening zijn vragen gesteld, waarmede de leerling zelf toetsen kan, of hij de theorie begrepen heeft. Het eerste 50-tal vraagstukken sluit aan bij de verschillende hoofdstukken der anorganische scheikunde. Hierbij vindt men eenvoudige opgaven over oxydatie, mengsels en verbindingen naast die over dissociatie's en meer ingewikkelde reacties. Na een 10-tal titratievraagstukken volgt een hoofdstuk, speciaal gewijd aan moleculairgewichtsbepaling, kookpuntsverhooging, vriespuntsverlaging en electrolytische dissociatie. Een 20-tal vraagstukken hebben betrekking op de organische scheikunde. Aan deze verzameling zijn nog toegevoegd de opgaven der Eindexamens H.B.S. 1901 tot en met 1918, wat met het oog op de voorbereiding voor genoemd examen zeker de waarde van het boekje verhoogt. Een antwoordenlijstje maakt

het boekje nog bijzonder geschikt voor zelfoefening, terwijl we ook nog een tabel der elementen aantreffen, vermeldende de symbolen, de valentie en de afgeronde atoomgewichten.

Het werkje, waarmee de kleine lijst van scheikundevraagstukkenboekjes weer is vermeerderd, zal zeker vele gebruikers vinden. G. v. d. H. O.

HEINR. RAUSCHELBACH, Divisionstafel, inhoudend drei- oder vierziffrige Quotienten aller ein- bis dreiziffrigen Dividenden und aller zweiziffrigen Divisoren. Göttingen, VANDENHOECK & RUPRECHT; 1918, 183 blz., M. 7.60 + 10%.

Met behulp van deze „Deelingstafel” is het mogelijk zonder berekening de quotienten te vinden van alle deeling van getallen tusschen 1 en 100 op de getallen tusschen 1 en 10000. De inrichting der tafel komt geheel overeen met die van een logarithmentafel, zoodat voor hen, die het gebruik daarvan kennen, deze tafel zeer handig is. Door een korte duidelijke gebruiksaanwijzing met voorbeelden is deze tafel ook voor hen, die veel deelingen maken, volkomen bruikbaar, wanneer hun kennis omtrent logarithmen en het gebruik daarvan ontoereikend is. Met een beetje handigheid is de tafel ook voor vermenigvuldiging te gebruiken, wanneer men het opzoeken in omgekeerde volgorde verricht. De cijfers zijn duidelijk gedrukt. Het papier echter is een „oorlogskwaliteit” en zou voor het lang stand houden bij een druk gebruik wel wat beter kunnen zijn.

Voor hen, die in laboratoria werken (bij de berekening van analyses), maar ook voor anderen, die veel rekenwerk willen besparen, een alleszins aan te bevelen werk. G. v. d. H. O.

Memorieboek van Pakhuismeesteren van de Thee te Amsterdam 1818—1918. J. H. DE BUSSY, Amsterdam, 1918, 174 pag. met enkele bijlagen.

Vrijwel alles heeft zijn goede zijde: zoo hebben wij nu waarschijnlijk het Memorieboek hierboven genoemd wel te danken aan de theeschaarschte der laatste paar jaren, waardoor de Pakhuismeesteren BIERENS DE HAAN tijd voor het samenstellen van dit werk konden vinden.

Vooraf gaat een interessant artikel over „Het theeverbrauch voorheen en thans”, grootendeels overgenomen uit „Het oud-Hollandsch Huisgezin der Zeventiende eeuw”, door Dr. G. D. J. SCHOTEL en aangevuld met moderne gegevens, voornamelijk betreffende het gebruik van Java-thee.

De verdere inhoud van het boek moge uit de onderstaande titels der hoofdstukken blijken: 2. De theeaanvoer der generale geöctroieerde vereenigde Oost-Indische Compagnie. 3. De Nederlandsche theehandel in het laatste decennium der Oost-Indische Compagnie. 4. De Nederlandsche theehandel gedurende het tijdvak 1795—1817. 5. Pakhuismeesteren van de thee en hunne voorgangers. 6. De China-theehandel sedert 1818. 7. De Java-thee en de Nederlandsche markt. 8. De theemarkt sedert 1914.

De tekst wordt verlucht door tal van tabellen, grafieken, modellen van allerlei handelsdokumenten en eenige zeer geslaagde foto's. Het geheel maakt een buitengewoon prettigen indruk.

Een uitvoerige bespreking van den inhoud is hier niet ter plaatse; hier voor zij men verwezen naar Economisch-Statistische Berichten 1918, pag. 187. Aan hen, die zich voor de thee en alles wat daarmee samenhangt interesseeren, wordt kennismaking met dit boek ten zeerste aanbevolen.

P. E. V.

The W. E. A. Education Year book. 1918. Uitgave The Workers' Educational Association, 16, Harpur Street, Theobald's Road, London, W. C. 1. 516 pag.

Dit jaarboek van de Workers' Educational Association verschijnt voor de eerste maal. De inhoud is, zooals in de voorrede wordt medegedeeld, minder bestemd om als vraagbaak dienst te doen, dan wel om actueele paedagogische vraagstukken naar voren te brengen en belangstelling te kweken voor den vooruitgang der opvoedkunde.

Inderdaad is de omvangrijke inhoud hiervoor bijzonder geschikt. In een groote aantal korte, vlot geschreven en meestal goed gedocumenteerde artikelen worden vraagstukken van zeer uiteenlopenden aard behandeld.

De inleiding is van SHAW. Verder wil ik nog speciaal de aandacht vestigen op enkele stukken, t.w.: Thoughts on Working-class Education, Technical Training in the Social Structure en Education and the Organisation of Research, waarin veel belangrijks te vinden is.

Een apart hoofdstuk bevat de opsomming van de inrichting van het onderwijs in de verschillende landen, o.a. ook in ons land. Vooral in den laatsten tijd, nu de paedagogiek meer internationaal is geworden, bezit zulk een overzicht groote waarde. Alleen missen we, helaas treurig bewijs der oorlogspsychose; hierbij alle centrale landen.

Ook omtrent de werking en inrichting der Workers' Educational Association worden bijzonderheden medegedeeld.

Men ziet, dat het geheel zeer de moeite waard is en allen, die belangstellen in paedagogische vraagstukken, ten zeerste kan worden aanbevolen.

G. DE C.

P. GROTH, Chemische Krystallographie, Ver Teil (Schluss); 1063 pag., met 955 Figuren. Leipzig, WILHELM ENGELMANN, (1919), Prijs gebonden: 60 Mark.

Slechts aan weinigen, die den moed hebben om zelfstandig en zonder de medewerking van anderen, een encyclopaedisch werk, de wetenschap hunner keuze omvattend, te ondernemen, is het ook gegeven om hun arbeid voltooid te zien. Tot die enkele bevoorrechten behoort de grijze Münchener hoogleeraar, die ons thans in het vijfde deel zijner Chemische Krystallographie de voleindiging van een lexicon biedt, waarvan de eerste voorbereidende studiën reeds van 1870 dateeren. Een eeresaluut en een

gelukwensch aan den onvermoeiden werker, die zich door dit boek een monument van blijvende waarde en de dankbaarheid van talrijke onderzoekers van thans en later verzekerd heeft!

Voleindigd is een werk als dit natuurlijk nimmer; sedert het verschijnen der eerste deelen toch zijn alweer honderdtallen van nieuwe chemische verbindingen ook kristallografisch onderzocht. En zoo is een *supplement* reeds thans zéér noodig. Mocht de auteur er toe kunnen besluiten, tot de uitgave hiervan alsnog over te gaan, zoo zoude het toevoegen van *één enkel algemeen register* van verbindingen en auteurs, en *één algemeen formule-register*, analoog aan dat van RICHTER's lexicon, ten zeerste gewenscht zijn. De in GROTH's encyclopaedie aanvaarde indeelingswijze, — er werd reeds vroeger op gewezen, — brengt toch mede, dat men de onmiddellijke derivaten eener zelfde verbinding veelal op gansch verschillende plaatsen, ja soms in verschillende deelen van het geheele werk, moet zoeken. Een register, als boven bedoeld, zou de hieruit voortvloeiende bezwaren althans gedeeltelijk ondervangen.

Het thans voltooid deel omvat de kristalbeschrijvingen van meer dan 2600 verbindingen, die tot de aromatische lichamen met meerdere benzolringen en tot de heterocyclische verbindingen van allerlei soort behooren. De indeeling is geschied naar het aantal der in het molekuul voorkomende benzolringen; de onderverdeeling naar de wijze van samenvoeging dier ringen; terwijl bij de heterocyclische derivaten eene indeeling gevolgd is naar het aantal der atomen, uit welke de ring bestaat.

Achtereenvolgens worden behandeld: *biphenyl* en zijne substitutieproducten; *diphenylaeether*, *diphénylamine*, *hydrazo*-, *azo*-, en *azoxybenzol* en hunne derivaten; *diphenylmethaan*; *triphenylmethaan*; *indeen*; *hydrindeen*; *naphtaline* en zijne hydreeringsproducten; *fluoreen*-, *anthraceen*-, en *phenanthreen*-derivaten. Vervolgens eene reeks van carbocyclische lichamen van ten deele nog onopgehelderde structuur: *cantharidine*-, *santonine*-derivaten; enz. Bij de heterocyclische lichamen vindt men: *furaan*-, *thiopheen*-, *pyrrol*-, *pyrazol*-, *indazol*-derivaten; daarna die van *pyron*, *pyridine*, *chinoline*, *isochinoline* en hunne hydreeringsproducten; tenslotte *oxazine*-, *thiazine*-, *triazine*-, en *tetrazine*-derivaten, en de *alkaloiden*. Aan elke groep gaat, — evenals in de vorige deelen, — een kort algemeen overzicht vooraf, waarin op de voornaamste vorm-relatie's der tot de groep behorende derivaten gewezen wordt, en tevens op de nog aanwezige hiaten in onze kennis opmerkzaam gemaakt is; deze algemeene overzichten leveren aldus stof te over voor nog te verrichten experimenteel werk, ook voor den physico-chemicus en den organicus.

In het algemeen is de uitgave geheel gehouden in het kader van die der vorige deelen; weldadig is het, om in dezen tijd van oorlogspapier en oorlogsarmoede, weer eens een boek te zien, dat op werkelijk goed papier en met een fraaie letter gedrukt is! Het aantal figuren van het geheele werk is, met die van dit deel, thans op het respectabele aantal van 3342 gestegen; enkele dezer figuren zijn abusievelijk scheef geplaatst, wat, — vooral als ze naast andere staan, die juist gesteld zijn — niet bijster

fraai is. Maar als geheel doet de uitgave den uitgever in een tijd als deze alle eer aan.

Moge GROTH's werk, vooral in verband met het in de laatste jaren zoo enorm gestegen belang der kristalkunde voor chemie en fysica, weldra in geen chemische, mineralogische, en fysische werkplaats meer ontbreken.

F. M. J.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Dr. A. KOREVAAR, scheik. ing., toegelaten als privatdocent in de chemische technologie aan de Universiteit te Leiden is voornemens zijn onderwijs te beginnen met een openbare les in het Klein Auditorium op 9 Mei a.s., 's namiddags te half vier.

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraal-examen pharmacie de Heer J. J. HOFF.

Met ingang van 16 April is benoemd tot conservator aan de Technische Hoogeschool te Delft de Heer J. G. LE RÜTTE, scheik. ing., assistent voor de technische hygiëne.

Aan de Chr. H.B.S. met 5 j.c. te Leeuwarden wordt tegen 1 Sept. a.s. gevraagd een leeraar in scheikunde (9 uren) en in natuurlijke historie (7 uren). Aanmelding voor 29 April bij den directeur Dr. L. YNTEMA.

Aan het Instituut Ort te Rotterdam (erk. H.B.S. 5j.c.) wordt gevraagd een leeraar in de scheikunde (± 12 uren), al of niet gecombineerd met natuurkunde (± 12 uren). Salaris f 75.— tot f 125.— p. jaar per wekelijksch lesuur. Uitsluitend schriftelijke sollicitatie met afschriften van diploma's vóór 1 Juni aan den Directeur.

Aan de R.-K. H.B.S. voor meisjes te Maastricht wordt tegen 1 Sept. gevraagd een leeres of leeraar in natuur- en scheikunde. Salaris en aantal lesuren nader overeen te komen. Goede positie verzekerd. Sollicitatie en aanvraag om inlichtingen bij den directeur, den Heer J. RESINK.

Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den rubberhandel en de rubbernijverheid te Delft. Bij beschikking van 5 April 1919 van den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel is het eerste lid van Artikel 8 van het Reglement voor den Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den Rubberhandel en de Rubbernijverheid als volgt gewijzigd: 1. De kosten voor elk onderzoek bedoeld in Art. 1, 2e lid, sub a, worden in het algemeen berekend naar het volgend tarief:

Voor elke afzonderlijke	quantitatieve chemische bepaling	f 3.—
" " "	qualitatieve " " "	1.—
" " "	physische " " "	4.—
" " "	mechanische " " "	4.—
" " "	verrichting bij technisch onderzoek " " "	4.—

Deze wijziging is in werking getreden op 15 April 1919.

Octroolen. 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.

De eerst-genoemde datum is die van indiening, een met V aangeduide is de datum van voorrang.

Openbaarmakingen van 1 April 1919 2).

Klasse 8a, no. 10284 Ned., 7-8-18. M. VAN AVERMATE, voorheen te Gent, thans te 's-Gravenhage. Inrichting voor het opbrengen van eene kleefstof, dekkende stof of derg. op eene of andere onderlaag. $7\frac{1}{2}$ blz. 1 teek.

Klasse 8i, no. 7952 Ned., 16-3-17 (V. 14-9-16). E. GIPS, te Aken. Werkwijze voor de bereiding van een wasch- en volmiddel zonder vet en voor het vollen zonder zeep. Dierlijke lijm wordt „ontsloten” door koken met alkalihydroxyde, daarna wordt dit product gecombineerd met vetoplosmiddelen en saponine. Voor het vollen gebruikt men het bedoelde mengsel in combinatie met laminaarzuren-zouten. 3 blz.

Klasse 12d, no. 9019 Ned., 19-11-17, (V. 19-8-16 en 2-9-16). Prof. Dr. R. ZSIGMONDY en Dr. W. BACHMANN, te Göttingen. Membraanfilter en werkwijze voor het vervaardigen van membraanfilters. Bedoeld zijn ultrafilters voor colloïden. Zij lijken uiterlijk op perkament. Vele cellulose-esters, b.v. nitrocellulose slaat uit een mengsel van bepaalde oplosmiddelen, na het verdampen daarvan in vochtige lucht neer in den vorm van filterende membranen van geheel anderen aard, dan de uit gewone collodium-oplossingen verkregen ultrafilters. Het verdampen moet geschieden in vochtige lucht. Een aantal bijzonderheden wordt gegeven. 7 blz.

Klasse 12h, no. 9826 Ned., 6-5-18. (V. 20-10-17). Elektro-Osmose-Aktien-gesellschaft (Graf Schwerin Gesellschaft) te Berlijn. Werkwijze en inrichting voor het toevoeren der stof bij elektro-osmotische ontwateringstoestellen, b.v. voor turfontwatering. Indien de toevoeropening voor de massa dicht bij de anode aangebracht is, geraakt soms versche massa tusschen de anode en de reeds ontwaterde turflaag. Daarom wordt volgens de uitv. de te ontwateren massa toegevoerd langs de electrode, waaraan zich de de vloeistof afscheidt, in welker nabijheid dus de vulopeningen zijn aangebracht. $2\frac{1}{2}$ blz. 1 teek.

Klasse 12m, no. 8687 Ned., 30-8-17. (V. 14-8-16). Standard Oil Company, te New-York. Werkwijze en inrichting voor het bereiden van aluminium-chloride. Aluminiumcarbide wordt met zoutzuurgas behandeld bij een hooge temperatuur, die echter beneden de temperatuur van den electrischen oven ligt. De gasen die bij de werkwijze ontstaan, kunnen dienen om den oven te verhitten, in welken de retort is geplaatst, waarin het proces wordt uitgevoerd. $5\frac{1}{2}$ blz. 1 teek.

Klasse 12p, no. 10233 Ned., 26-7-18. (V. 22-6-17). Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, te Hoechst. Werkwijze tot het bereiden van pyridinebasen.

Paraldehyde wordt met een waterige ammoniakoplossing boven 130° C. verhit. $2\frac{1}{2}$ blz.

Klasse 16, no. 7986 Ned., 26-3-17. Norsk Hydro-elektrisk Kvaelstof-Aktieselskab, te Christiania. Werkwijze tot het bereiden van een stikstofhoudende fosphaatneststof door ontsluiting van fosphaten door middel van salpeterzuur. Calciumcarbonaathoudende of daarmee gemengde ruwe fosphaten worden ontsloten door middel van salpeterzuur in zoodanige hoeveelheid en concentratie, dat na afloop der reactie een vaste massa ontstaat. $3\frac{1}{2}$ blz.

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

2) Zie voor de vorige openbaarmakingen Chem. Weekbl. van 1913 tot 1918 en 1919, blz. 95, 134, 161, 186, 353, 402, 424, 490.

Klasse 30i, no. 8831 Ned., 5-10-17. H. J. CHB. HENGVELD, te 's-Gravenhage. Werkwijze tot het bereiden van reumatiekwatten. Gezuiverde watten worden geïmpregneerd met een oplossing, die salicylzuur, natriumsalicylaat, opium en Spaanschpeper-tinctuur bevat. $3\frac{1}{2}$ blz.

Klasse 32a, no. 8844 Ned., 19-6-17. (V. 19-6-16). Hartford-Fairmont Company, te Canajoharie. Werkwijze en toestel voor het geleiden van glas. 14 blz. 6 teek.

Klasse 37c, no. 8989 Ned., 13-11-17. J. JACOBS, te Stompwijk. Werkwijze voor het afdekken van daken, voornamelijk van houten daken. Een op het dak gehecht weefsel wordt achtereenvolgens bestreken met een koude, een warme en weer een koude verflaag. 2 blz.

Klasse 39b, no. 8610 Ned., 14-8-17. S. VAN RAAP, te Amsterdam. Werkwijze ter vervaardiging van een ebonietsoort. Gevulcaniseerde rubber en desnoods versche wordt, al dan dan niet gemalen, opgelost in drogende oliën of oliën, die met zwavel of een dergelijke stof te vulcaniseeren zijn. Toegevoegd worden paraffine, was of stearine en hars of een derg. product. De oplossing van een en ander geschiedt onder mechanische bewerking. Men voegt dan fijn verdeelde, min of meer adsorbeerende vulstoffen toe, benevens zwavel of andere vulcaniseermiddelen, mengt en vulcaniseert. Recepten worden gegeven. $4\frac{1}{2}$ blz.

Klasse 42e, no. 9485 Ned., 23 2-18. (V. 6-6-17). H. HUCKSCHLAG, te Hausham. Gasreinigingsinrichting voor droge gasmeters, bestemd om op te hangen in de toevorbuis. Volgens de uitv. bestaat zij uit een zeef, die is samengesteld uit een aantal van onderen open of gesloten, in elkaar passende hulzen of buizen met t. o. van elkander verspringende rijen gaatjes of sleuven. $2\frac{1}{2}$ blz. 1 teek.

Klasse 47g, no. 9908 Ned., 28-5-18. J. STRAETMANS, te Maastricht. Tapkraan met kraanhuis, dat op een van schroefdraad voorzien buisvormig bevestigingsstuk geschroefd is, terwijl de bovenrand van dit bevestigingsstuk de zitting der klep vormt. Volgens de uitv. is, om het kraanhuis op elke gewenschte hoogte van 't verbindingsstuk te kunnen instellen of vastzetten, dit verbindingsstuk tot aan de uitvloeiopening van schroefdraad voorzien, terwijl een contravoer of derg. hierover beweegbaar is aangebracht. 2 blz. 1 teek.

Klasse 50b, no. 7909 Ned., 28-2-17. N. V. Machinefabriek „Braat” te Soerabaia. -Crusherrol voor rietsuikerbewerking. $4\frac{1}{2}$ blz. 1 teek.

Klasse 53c, no. 8919 Ned., 24-10-17. Pacific Evaporator Company, te Portland. Werkwijze voor het drogen van groenten en aardappelen. Deze worden aan de werking van stoom onderworpen, en daarbij wordt de temperatuur der groenten zoo laag gehouden, dat de cellen niet open breken. Daarna worden de zoo behandelde groenten gedroogd, waarbij de temperatuur in het materiaal beneden 69° C. blijft. $2\frac{1}{2}$ blz.

Klasse 53e, no. 8365 Ned., 25 6-17. W. P. M. GRELCK, te Lincoln. Werkwijze voor de bereiding van een voedingsmiddel uit zure melk en melkproducten. De bedoeling is de caseïne in licht verteerbaren, fijn verdeelden vorm te winnen. Het uitgangsproduct wordt onder roeren verwarmd tot op 60° C. en op die temperatuur gehonden tot de caseïne is geprecipiteerd. De overige bestanddeelen worden daarna afgescheiden, de melkalbumine b.v. door coaguleeren door verhitting tot op 73° C. of hooger. $6\frac{1}{2}$ blz.

Klasse 53e, no. 10036 Ned., 18-6-18. N. V. ANTON JURGENS' Vereenigde Fabrieken, te Oss. Werkwijze voor de bereiding van kunstmelkproducten, zooals kunstroom, kunstmelk en derg. door emulgeeren van vetten of vetmengsels in eiwitoplossingen. Volgens de uitv. wordt de zuurgraad tusschen 1 en $4\frac{1}{2}$ gehouden. $3\frac{1}{2}$ blz.

Verleende Octrooien.

Klasse 1a, no. 3054, 15-2-19. A. FRANCE, te Luik. Werkwijze en inrichting voor het wasschen van delfstoffen door middel van stroomtoestellen (rheolaveurs).

Klasse 2a, no. 3114, 1-3-19. M. FULD, te 's-Gravenhage en B. J. HEISEN te Utrecht. Draagbare bakoven.

Klasse 2b, no. 3094, 25-2-19. G. R. BAKER, te Londen. Machine voor het behandelen van deeg.

Klasse 8b no. 3104, 2-3-19. J. TATTERSALL en Naamlooze Vennootschap TATTERSALL & HOLDSWORTH'S Globe Works & Stores, beiden te Enschede. Werkwijze voor het behandelen van kettinggarens in zoogenaamde „slas-hersizing" machines met droogkamer en daarbuiten opgestellten ventilator, daarin bestaande, dat alle luchttoevoerleidingen, onmiddellijk vóór of gelijktijdig met het stopzetten der machine, automatisch afgesloten en, zoodra de machine weer wordt aangezet, weer automatisch geopend worden.

Klasse 8b, no. 3147, 7-3-19. C. R. H. JACOB, te Nijmegen. Inrichting voor het bevochtigen en fixeren van garens, waarbij met gebruikmaking van eene op zichzelf bekende bevochtiginrichting — bestaande uit, in eene buisleiding geplaatste waterversproeiers, die in de leiding een luchtstrooming kunnen doen ontstaan en daarbij gelijktijdig de lucht bevochtigen en eenen waterafscheider voor het regelen van deze bevochtiging — natte lucht onder druk door eene, van meerdere aftakkingen voorziene voortzetting van deze buisleiding — kan worden ingevoerd, welke aftakkingen telkens boven en tusschen twee ramen, waarin of waaraan de spoelen zijn aangebracht, zijn geplaatst, en welke ramen in de bevochtigingskamer zoodanig verrijdbaar opgehangen zijn, dat zij in deze laatste gereden en voor het afnemen en opsteken van nieuwe spoelen, hieruit gereden kunnen worden.

Klasse 12e, no. 3120, 2-3-19. H. CH. LYONS, te New-York. Menginrichting voor melkvaten, gekenmerkt door een aantal door drijvende kleppen af te dekken, in eene mengkamer uitmondende en tot op verschillende hoogten reikende overvloeibuizen.

Klasse 21f, no. 3124, 4-3-19. Naamlooze Vennootschap Metaaldraadlampenfabriek Holland (Metal Lamp Manufacturing Co. Holland), te Utrecht. Electriche gloeilamp met glazen fitting.

Klasse 21g, no. 3048, 14-2-19. SIEMENS & HALSKE. Aktiengesellschaft, te Siemensstadt. Inrichting ten gebruike bij Röntgenbuizen met onderling onafhankelijke regeling van de aan de buis aangelegde spanning en van de stroomsterkte in de buis, bestaande uit een stroombron van hooge spanning, welker spanning bij verbruik van stroom sterk afneemt, in combinatie met een regelinrichting, die bij wijziging van de stroomsterkte in de buis gelijktijdig een zoodanige wijziging in de bekrachtiging of in de transformatieverhouding van de stroombron van hooge spanning bewerkstelligt, dat de spanning constant blijft.

Klasse 23d, no. 3053, 15-2-19. H. SCHLINCK & Cie. Aktiengesellschaft, te Hamburg. Werkwijze voor het regenereren van den hydrogeneeringskatalysator na volledige verwijdering der organische stof, daarin bestaande, dat men den katalysator behandelt met een hoeveelheid zuur, welke geringer is dan die noodig voor het volledig oplossen van het katalytisch werkzame metaal, het metaal, dat in oplossing is gegaan, weder neerslaat op het onopgelost gebleven deel en daarna het geheel op bekende wijze verder verwerkt.

Klasse 26a, no. 3046, 14-2-19. J. G. AARTS, te Dongen. Verbetering in de werkwijze voor de destillatie van bitumineuze stoffen in staande kamers, die over hare geheele lengte practisch dezelfde breedte-afmeting bezitten en continu of practisch continu werken, waarbij door steeds stijgende verhittingstemperatuur een gefractioneerde ontgassing en verkoling der continu naar beneden zakkende lading in tegenstroom plaats heeft door een uitwendige trapsgewijze van beneden naar boven toe in temperatuur afnemende verhitting met behulp van in tegenstroom met de lading zich bewegende verhittingsgassen, daarin bestaande, dat de maximum temperatuur van de verhitting onderaan het verhitte deel der kamer hooger is dan 1500° C. en de minimum verhittingstemperatuur boven aan de kamer lager is dan 500° C.

Klasse 42l, no. 3014, 6-2-19. S. H. MEIUIZEN, te Veendam.

1. Droogtoestel voor het drogen van zetmeel en andere stoffen, voorzien van eene droogruimte met eenen daaromheen gelegen mantel, waarin vloeistof aan de kook gebracht wordt, bestaande uit twee in elkander geplaatste buizen, waarvan de binnenste, die de eigenlijke droogruimte vormt, verlengd is tot een schoorsteen, waarin het raamwerk, dat de te drogen stoffen bevat, kan worden neergelaten en waardoor de lucht tengevolge van den natuurlijke trek van een willekeurig te kiezen punt af wordt aangezogen, terwijl de tweede buis, waarin zich de kokende vloeistof bevindt, eveneens naar boven is verlengd en het bovengedeelte van de ringvormige ruimte tusschen beide buizen dient als koelruimte voor den vloeistofdamp, welke koelruimte aan de bovenzijde in verbinding kan staan met eene inrichting om eenen willekeurig te kiezen druk op de kokende vloeistof uit te oefenen.

2. Droogtoestel volgens conclusie 1, met dit kenmerk, dat een derde buis aangebracht is, die de tweede de vloeistof bevattende buis tot aan de koelruimte omgeeft, in welke tusschen beide buizen aanwezige ruimte de verbrandingsgassen van de onder de tweede buis geplaatste warmtebron door natuurlijke trek opstijgen.

Klasse 45f, no. 3069, 21-2-19. K. A. R. BOSSCHA te Malabar. Werkwijze tot het verhoogen der latexopbrengst van rubberboomen en dergelijke, daarin bestaande, dat men een aantal scherpe pennen of andere puntige voorwerpen in de nabijheid der tapsnede in den bast drijft en daarin laat zitten gedurende den tijd, dat de tapsnede voor het tappen van latex dienst doet of gedurende een gedeelte van dien tijd.

Klasse 48d, no. 3138, 6-3-19. Deutsch-Luxemburgische Bergwerks und Hütten-Aktiengesellschaft, te Bochum. Werkwijze en inrichting voor het onderwater ontsteken van steekvlammen.

Klasse 53c, no. 3077, 21-2-19. Fabriek van Chemische Producten, te Vondelingenplaat.

1. Werkwijze voor het behandelen van eieren, daarin bestaande, dat de eieren omhuld of gemerkt worden met een oplossing van acetyl-cellulose of een dergelijke vetzure cellulose-ester in een vluchtig organisch, bij voorkeur in water moeilijk of niet oplosbaar oplosmiddel, waaraan voor het merken een kleurstof is toegevoegd.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, voor het merken van eieren, waarbij aan het merkmiddel een weinig azijnzuur of dergelijk zuur is toegevoegd.

Klasse 53i, no. 3134, 5-3-19. K. ERSLEV, te Nijmegen. Bereiding van menscheijk voedsel uit perskoek, waarbij de vetresten en bitterstoffen met behulp van geschikte extractiemiddelen worden verwijderd, daardoor gekenmerkt, dat de perskoeken in continue bewerking achtereenvolgens fijn gemalen, gedroogd (of omgekeerd), met een vetextractiemiddel geëxtraheerd, wederom gemalen, en daarop in volkomen drogen toestand met alcohol van 100% geëxtraheerd worden.

Klasse 55d, no. 3127, 5-3-19. Firma ED. MANN & Co., te Ebertsheim.

1. Inrichting voor het zuiveren van afvalwater verkregen bij de fabricatie van papier, cellulose en dergelijke, gekenmerkt door twee achter elkaar geplaatste en aan de onderzijde met elkaar in verbinding staande bakken, van welke de bak, die door het afvalwater het eerst wordt doorstroomd, een groote lengteafmeting, een flauw hellenden voorwand en een naar den inlaat hellenden, eventueel als schuif verstelbaren achterwand heeft, terwijl de tweede bak, welke dient voor het afvoeren van het water, dat in den eersten bak van bijmengsels is ontdaan, zich naar boven toe trechtervormig verwijdt.

2. Inrichting volgens conclusie 1, waarbij voor den toevoer van het afvalwater in opwaartsche richting boven in den bezinkbak, doch onder diens vloeistofspiegel, een leiding, die zich geleidelijk tot op de geheele breedte van den bak verwijdt, is aangebracht.

Klasse 64b, no. 3128, 5-3-19. A. A. ROSENGREN, te Malmö. Machine voor het van sluitdoppen voorzien van flesschen en dergelijke.

Klasse 81c, no. 3029, 11-2-19. Manneßmannröhren-Werke, te Dusseldorp. Transportvat voor biergist, met dit kenmerk, dat het vat voorzien is van een komvormig deksel, waarin een door een veer belaste en naar buiten toe openende klep is aangebracht.

Klasse 82a, no. 3064, 18-2-19. Dr. phil. CONRAD CLAESSEN, te Berlijn. Inrichting voor het ophangen van soepel draad, band- of buisvormig materiaal op armen van een intermitteerend voortbewogen transportorgaan, eener drooginrichting, bestaande in een beweegbaar opgehangen trechter met een aandrijfinrichting, die den trechter t. o. v. de lengtes der armen een heen- en weerslingerende en tegelijkertijd, of afwisselend, een beweging in de richting van die as kan mededeelen.

Vraag en aanbod.

Tijdschriften, boeken, enz.

Ter overneming gevraagd:

Chem. Weekbl. 1916, afl. 1, 8 en 26; 1918, afl. 2, 3, 15 en 36.

Journ. Amer. Chem. Soc., een aantal der jongste jaargangen (bijv. 10).

Chem. Weekbl. 1918, afl. 12.

H. A. LORENTZ, Leerboek der natuurkunde, liefst laatste druk.

Chemische producten.

Aangeboden: Arabische gom, chroomaluin, chromaatgeel, chroomzuur.

Gevraagd: agar-agar, aniline (zwart en donkerbruin), Carnaubawas, cam-pêche-extract, molybdaenzure ammoniak, overchloorzuur, potasch (96-98%), zwavelkoolstof.

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

Ingekomen verhandeling.

P. AUG. DRIESSEN, iets over de inwerking van koperzouten op azokleurstoffen, welke op de vezel ontwikkeld worden.

Correspondentie.

K. te M. Het onderstaande is de door U gevraagde lijst van officieele publicaties van het „Department of Scientific and Industrial Research”. Zij kunnen verkregen worden door middel van den boekhandel of rechtstreeks van H. M. Stationery Office, Imperial House, Kingsway, London, W.C. 2, onder toezending van den prijs, vermeerderd met het porto.

Scheme for the Organisation and Development of Scientific and Industrial Research, 1915. Price 1/2 d. (By post 1 1/2 d.).

Report of the Committee of the Privy Council for Scientific and Industrial Research for the year 1915-1916. Price 3 d. (By post 6 d.).

Science and Industry - Industrial Research in the United States of America by Mr. A. P. M. FLEMING, M. I. E. E. 1916. Price 1/- (By Post 1 s. 6 d.).

Report of the Committee of the Privy Council for Scientific and Industrial Research for the year 1916-1917. Price 3 d. (By Post 6 d.).

Report of the Fuel Research Board on their scheme of Research and on the Establishment of a Fuel Research station. 1917. Price 2 d. (By Post 4 d.).

- Report on the Sources and Production of Iron and other Metalliferous Ores used in the Iron and Steel Industry, by Mr. G. C. LLOYD, Secretary, Iron and Steel Institute, 1918. Price 2/- (By Post 2 s. 6 d.).
- Monograph on the Constitution of Coal by MARIE C. STOPES, D.Sc., and R. V. WHEELER, D.Sc., 1918. Price 2/- (By Post 2 s. 4 d.).
- Report of the Committee of the Privy Council for Scientific and Industrial Research for the year 1917-1918. Price 4 d. (By Post 6 d.).
- First Report of the Mine Rescue Apparatus Research Committee. 1918, Price-1/9 d. (By Post 2 s.).

De volgende publicaties kunnen gratis worden verkregen bij den Secretary, Department of Scientific and Industrial Research, 15, Great George Street, Westminster, S. W. 1.

Paper No. 1. Report of the Proceedings on the occasions of the Deputation from the Board of Scientific Societies to the Honourable The Marquess of CREWE, K.G., Lord President of the Council, on Friday 1st December, 1916.

Research Association 1. The Government Scheme for Industrial Research.

Research Association 2. (Revised) Draft Memorandum and Articles of Association for Research Associations.

Research Association 3. Conditions attaching to grants made by the Committee of the Privy Council for Scientific and Industrial Research to Research Associations.

Research Association 4. The method of subscription to Research Associations.

Bulletin No. 1. Memorandum on the Preservation of Timber in Coal Mines, 1917.

Bulletin No. 2. Memorandum on Cutting Lubricants and Cooling Liquids, and on Skin Diseases produced by Lubricants. 1918.

R. te A. OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch z. Ausf. phys.-chem. Messungen 1918 is een onveranderde herdruk van de editie van 1910.

L. te V. Het adres van de „Helvetica chimica acta” is: Basel, 51 Spitalstrasse.

V. te S. De Boekerij van het Departement van Koloniën, ingang aan de zijde van het Binnenhof, is voor het publiek geopend alle werkdagen van 10 tot 12 uur v.m. en van 2 tot 4 uur n.m., met uitzondering van den Zaterdag, waarop zij te 12 ure gesloten wordt. Boekwerken en tijdschriften kunnen in de Leeszaal worden geraadpleegd. Uitleening aan particulieren vindt niet plaats.

De Economische Bibliotheek, verbonden aan de Afdeeling Handel en de Directie van den Landbouw (Bezuidenhoutsche weg 30, 's-Gravenhage), is voor het publiek geopend alle werkdagen van 10 v.m. tot 4 uur n.m., met uitzondering van den Zaterdag, waarop zij te 12 ure wordt gesloten.

Volgens artikel 7 van het Reglement voor de Economische Bibliotheek kunnen aan particulieren boeken, voor zoover ze niet voor den dienst van het Departement benodigd zijn, worden uitgeleend voor ten hoogste twee weken.

D. te L. De op blz. 10 van den loopenden jaargang bedoelde boekjes van Dr. G. BAKKER zijn: „Théorie de la couche capillaire des corps purs” (1911) en „La couche capillaire en général” (1912), Nos. 32 en 33 van de „série physico-mathématique” van „Scientia” (exposé et développement des questions scientifiques à l'ordre du jour), Librairie GAUTHIER-VILLARS, Quai des Grands-Augustins, 55, Paris (6e).

K. te R. Zie: Dr. J. R. KATZ, Onderzoekingen naar het oudbakken worden van brood en de middelen om dit te voorkomen; deel I: Het versch houden van brood. Uitgegeven voor rekening van het Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel ('s-Gravenhage, Gebrs. J. en H. VAN LANGENHUYSEN, 1917, f 0.60).

De publicaties, vermeld onder „Ontvangen boeken, brochures, enz.”, worden gaarne aan belangstellenden afgestaan.

Wie kan het adres van den uitgever CH. BÉRANGER (Parijs) mededeelen?

Extracorrectiekosten zijn voor rekening van den schrijver.

Men vestigt onze aandacht op „Economische verslagen van Nederl. diplomat. en consul. ambtenaren” XII, No. 12 (Bijlage bij „Handelsberichten” van 27 Febr. 1919), waarin de vooruitgang van de chemische industrie in Italië is beschreven en waarin ook voor onze chemische industrie mogelijke aanwijzingen voorkomen.

Ter bespreking zijn ontvangen:

- A. CHAPLET, Les industries chimiques modernes; Paris, z. j., 415 blz.
 W. BRONIEWSKI, Introduction à l'étude des alliages; Paris, 1918, 230 blz., 211 fig.
 L'Ecole du Travail (revue mensuelle illustrée), dir.: C. CAILLARD, I, No. 1; Paris, 1919.

Nieuwe boeken.¹⁾

- P. B. HAWK, Practical Physiological Chemistry.
 E. A. RUDDIMAN, Pharmacy, Theoretical and Practical, including Arithmetic of Pharmacy.
 J. H. HILDEBRAND, Principles of Chemistry.
 LASSAR-COHN, Die Chemie im täglichen Leben (9. Aufl.).
 A. SPILKER, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle (2. Aufl.).
 W. C. MC. C. LEWIS, A System of Physical Chemistry (2 ed.).
 WO. OSTWALD, A Handbook of Colloid-Chemistry.
 J. A. CROWTHER, Molecular Physics.
 E. HENDRICK, Everyman's Chemistry.
 The Year Book of the Scientific and Learned Societies of Great Britain and Ireland, 1918.

Verbetering.

Op blz. 529 noot 3 te lezen als volgt: Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 63, I, 1134 (1919).

¹⁾ Opgaven van naam en adres der uitgevers of inzending van besprekingen van deze boeken (mits nieuwe edities) worden gaarne verwacht. (Deze recensies worden gehonoreerd).