

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 37 Burgemeester Wasstraat, Telefoon 1449

Redactie-Commissie: Dr. H. J. Prins, scheik. ing., Dr. L. Th. Reicher, Dr. A. van Rossem, scheik. ing., J. Rutten, scheik. ing.

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam, O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon N. 8695

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mej. Dr. A. Prins, De theorie van Ghosh over sterke electrolyten. — Dr. J. P. Wibaut, Over de binding van zwavel door koolstof en de beteekenis daarvan voor het zwavelgehalte van steenkolencokes. C. W. A. Lely, mijnijng., Directe invoering van substituenten in de benzolkern. — M. Deschiens, Lettre de Paris. — Boekaankondigingen. — Chemisch-economische en industrieele berichten. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Ontvangen brochures, enz. — Correspondentie, enz. — Verbetering. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als lid:

J. W. Quelle, Amsterdam, Hoogte Kadijk 163, scheikundige bij het Diamantbewerkeren Koperen Stelenfonds.

Candidaat-leden:

H. A. Boekenooen, chem. stud., Utrecht, Hugo de Grootstr. 7bis;
H. L. Bredée, chem. stud., Utrecht, Mauritsstraat 72;
J. A. van Melsen, chem. stud., Utrecht, Klaverstraat 79;
Mej. J. Snijling, chem. stud., Utrecht, Julianalaan 4;
J. Zeper, chem. stud., Utrecht, Oude Gracht 322bis;
allen voorgedragen door H. Snijder, chem. cand., Utrecht en H. van Veldhuizen, chem. stud., Nieuwersluis.

Adresveranderingen:

Dr. J. Temminck Groll, Amsterdam (Watergraafsmeer), Meerlaan 57, lector aan de Universiteit.
Jhr. Dr. F. C. van Heurn, scheik. ing., 's-Gravenhage, Goudsbloemlaan 67.
J. Rozeboom, ap., Arnhem, Raapopsche weg 30, mil. ap.
W. H. Koster van Grooss, scheik. ing., Maastricht, Turennestraat 37 A.
Dr. G. A. Stutterheim, Zwolle, Mauritsstraat 30, dir. Keuringsdienst van Waren.

Het Bestuur deelt mede, dat van vier fabrieken, die onbekend wenschen te blijven een gift is ontvangen, elk groot f 500.—, totaal dus f 2000.—.

In den laatsten tijd komt het herhaaldelijk voor, dat candidaats-buitengewone leden door buitengewone leden worden voorgedragen. Dit is in strijd met Art. 6, 3e al. der Statuten, luidend: „Om gewoon of buitengewoon lid te kunnen worden, moet men door twee gewone leden worden voorgedragen”.

De Secretaris is bereid in dergelijke gevallen als tweede gewoon lid den candidaat voor te dragen, indien door de kringbesturen geen bezwaar wordt gemaakt den candidaat te steunen.

Ir. B. WIGERSMA, secretaris, Haarlem.
Eindhovenstraat 33, telef. 3338.

541.13:541.8

DE THEORIE VAN GHOSH OVER STERKE ELECTROLYTEN

door
ADA PRINS.

De electrolytische dissociatietheorie van Arrhenius stelt ons nu reeds ruim dertig jaar in staat om het gedrag van waterige oplossingen van zuren, basen en zouten te verklaren. Arrhenius heeft zijn theorie opgebouwd hoofdzakelijk steunende op de volgende verschijnselen: 1°. de additieve eigenschappen der opgeloste stoffen, 2°. de geleidbaarheid der oplossingen voor den elektrischen stroom, 3°. de abnormale vriespuntsdaling, 4°. de regelmatigheid in het katalytisch effect der zuren.

Het hoofdprincipe van deze theorie is, dat de moleculen der zoogenaamde electrolyten in waterige oplossing voor een zeker percentage gesplitst zijn in ionen en dat er bij een bepaalde temperatuur en eene bepaalde verdunning evenwicht bestaat tusschen de ongesplitste moleculen en de ionen. Een sterk electrolyt is een, waarvan de ionisatiegraad groot is. Past men de massa-werkingswet van Guldberg en Waage toe op het ionisatie-evenwicht, dan verkrijgt men de verdunningswet van Ostwald, die voor een binair electrolyt luidt $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$, voor een ternair $\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)v^2} = K$; α = dissociatiegraad, v = volume, K = dissociatieconstante.

Tot de bezwaren tegen de theorie van Arrhenius behoort reeds lang het afwijkende gedrag der sterke electrolyten. Indien men de verdunningswet aan de experimenteele gegevens toetst, merkt men, dat de dissociatieconstante bij sterke electrolyten volstrekt geen constante is. K neemt toe, wanneer de concentratie der oplossing toeneemt, b.v.

1 grammolecuul KCl bij 18° opgelost,	
in 10.000 L. geeft	K 0.0154
„ 1.000 „	0.0485
„ 100 „	0.1542
„ 10 „	0.5405
„ 1 „	2.3500

De verdunningswet van Ostwald komt dus voor sterke electrolyten niet uit. Andere empirische formules geven met een of meer of minderen graad van nauwkeurigheid de variatie van de dissociatie van sterke electrolyten met de concentratie weer, o.a. de formules van Rudolphi $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{v}} = K$, van

van 't Hoff $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K \frac{1-\alpha}{\alpha}$, van Kohlrausch $\alpha = 1 - a \sqrt[3]{c}$ ($a = \text{constante}$, $c = \text{concentratie}$), van Partington en evenzoo van Kendall $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K + K' \left(\frac{\alpha}{v}\right)^n$, waarin K en K' constanten zijn en $n > 1$ is, van Bousfield $\frac{\alpha}{1-\alpha} = K \left(\frac{h-n}{\gamma}\right)^q$, waarin h het totaal aantal grammoleculen H_2O per grammolecuul stof beteekent, n het aantal, dat er mee is gecombineerd en q een constante voorstelt, die voor sterke electrolyten de waarde 0.5 heeft, terwijl γ een functie van de concentratie is en bij groote verdunning gelijk 1 wordt, en K de ionisatie-constante weergeeft.

Eene verklaring voor het abnormaal gedrag der sterke electrolyten geven deze formules evenwel niet. Er zijn echter ook verschillende hypothesen geopperd om de anomalie der sterke electrolyten te verklaren.

De hydratatie der ionen, de verandering der viscositeit van de oplossing met de concentratie worden o.a. als oorzaak van de afwijking van de massawerkingswet genoemd. Wat de ionisatie zelf aangaat, kan men de opgeworpen theoriën tot drie groepen brengen.

Volgens de eerste theorie zouden ook de sterke electrolyten gedeeltelijk geïoniseerd zijn, hetgeen o. a. door Arrhenius¹⁾, Lewis²⁾ en Goldschmidt³⁾ wordt aangenomen. Afwijkend hiervan heeft men de theorie, die indertijd door Sneathlage⁴⁾ is verdedigd, waarin wordt verondersteld, dat de sterke electrolyten niet geïoniseerd zijn, terwijl Sutherland⁵⁾, Bjerrum⁶⁾, Brönstedt⁷⁾, Milner⁸⁾, Hertz⁹⁾, Noyes¹⁰⁾ en Ghosh¹¹⁾ de totale ionisatie verdedigen.

Onder de verschillende theoriën neemt die van Ghosh een voorname plaats in, omdat zij het volledigst en op de meest elegante wijze is ontwikkeld, en omdat de waarden berekend met de uit deze theorie afgeleide formules, in vele gevallen goed overeenstemmen met de experimenteele gegevens.

De theorie van Ghosh steunt op eenige postulaten, die ons een meer of minder bevredigend beeld geven van hetgeen in de oplossing geschiedt.

De postulaten van Ghosh zijn:

I. Sterke electrolyten zijn volkomen geïoniseerd. Men moet hierbij echter niet denken aan eene ionisatie volgens Arrhenius. Zóó beschouwd is de totale ionisatie feitelijk maar een naam, daar Ghosh vrije en niet-vrije ionen aanneemt. Zooals uit het volgende zal blijken, is het verschil tusschen de niet-vrije ionen van Ghosh en hetgeen men gewoonlijk een molecuul noemt niet scherp, aangezien men immers een molecuul kan definiëren als een vereeniging van ionen binnen elkaars attractiesfeer.

II. De rangschikking der geladen deeltjes in de oplossing is volgens een bepaald ruimtetralie geheel in analogie met den bouw van een kristal.

- 1) Z. physik. Chem. 1 (1887); Z. physik. Chem. 100 (1922).
- 2) J. Am. Chem. Soc. 34 (1912); Z. physik. Chem. 70 (1909).
- 3) Z. physik. Chem. 81 (1912); Z. Elektrochem. 17 (1911).
- 4) Z. physik. Chem. 90 (1915).
- 5) Phil. Mag. 3 (1902), 12 (1906).
- 6) Z. anorg. Chem. 109 (1920); Z. Elektrochem. 24 (1918).
- 7) J. Am. Chem. Soc. 42 (1920); J. Chem. Soc. 119, 120 (1921).
- 8) Phil. Mag. [6] 35 (1918).
- 9) Ann. Physik. [4] 37 (1912).
- 10) J. Am. Chem. Soc. 42 (1920).
- 11) J. Chem. Soc. 113 (1918); Z. physik. Chem. 98 (1921).

III. Om tegengesteld geladen deeltjes uit elkaars attractiesfeer te brengen, moet een arbeid verricht worden, die gelijk is aan den electricchen arbeid, noodig om de ionen, die het doublet vormen, van hun vasten gemiddelden afstand in die bepaalde oplossing naar een oneindigen afstand te brengen.

IV. Alleen de aan elkaars attractiesfeer onttrokken ionen zijn vrij en geleiden den electricchen stroom.

Hiermee bedoelt Ghosh, dat alleen de ionen, die zoo'n snelheid hebben, dat zij in het tralie hun plaats kunnen verlaten, den electricchen stroom geleiden. Heeft dus een ion op een bepaalde plaats in het tralie een kleine snelheid, dan is het niet-vrij, heeft het een groote snelheid, dan is het vrij. Aangezien de afstand van de ionen in het tralie grooter wordt met toenemende verdunning, zal dan een grooter aantal aan elkaars attractiesfeer onttrokken worden en het aantal vrije ionen toenemen. De geleidbaarheid der oplossing is evenredig met het aantal vrije ionen. Daar nu bij oneindige verdunning alle ionen

vrij zijn, geeft $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ook het gedeelte vrije ionen aan bij de verdunning v .

Dit quotient $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ noemt Ghosh de activiteitscoëfficiënt.

V. De snelheden der vrije en niet-vrije deeltjes voldoen aan de wet van Maxwell.

Ghosh stelt nu, steunend op zijn postulaten, een formule op voor de variatie van μ_v met de verdunning. Hoe hij zijn grondformule afleidt, wordt in zijn verhandelingen nergens nauwkeurig vermeld.

Zijn redeneering komt ongeveer hierop neer: De electricche attractie tusschen de ionen komt overeen met de moleculaire krachten van een gas. Dank zij deze attractie, bestaat er in de oplossing een krachtveld. De arbeid, welke moet worden verricht wanneer de ionen van een grammolecuul bij eene bepaalde verdunning, uit elkaars attractiesfeer worden verwijderd, is gelijk A . Deze arbeid moet dus afkomstig zijn van de kinetische energie der ionen. Alleen die ionen kunnen hun plaats in het tralie verlaten, wier kinetische energie gelijk of grooter is dan de arbeid, welke moet worden verricht. Ghosh noemt kritische snelheid v_0 die snelheid, die juist aanleiding geeft tot deze kinetische energie ϵ_k , zoodat $\frac{1}{2} m v_0^2 = \epsilon_k$.

Volgens Ghosh is nu het gedeelte der ionen, wier snelheid gelijk of grooter dan v_0 is, $e^{-\frac{v_0^2}{v_1^2}}$, waarbij v_1 de meest waarschijnlijke snelheid der deeltjes voorstelt.

Aangezien voor de snelheidskromme geldt $v_1^2 = \frac{2KT}{m}$ ($K = \text{gasconstante van 1 mol.}$, $m = \text{massa}$, $T = \text{absolute temp.}$) wordt $e^{-\frac{v_0^2}{v_1^2}} = e^{-\frac{1/2 m v_0^2}{KT}}$. Het totaal aantal vrije deeltjes in een grammolekuul, wanneer 1 molekuul zich in n ionen splitst, is dus $nNe^{-\frac{v_0^2}{v_1^2}}$ ($N = \text{Avogadrogetal}$).

Uit de wet van Maxwell zou volgen voor het aantal deeltjes met een snelheid gelijk of grooter dan de kritische $v_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon_k}{m}}$

$$n_{\frac{1}{2}mv^2 > \epsilon_k} = \int_{v_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon_k}{m}}}^{\infty} \frac{2^{1/2} N m^{3/2}}{\pi^{1/2} (KT)^{3/2}} V^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2 / KT} dv.$$

Vergelijkt men deze waarde met die van Ghosh, dan zijn beide niet identiek.

Chapman en George¹⁾ hebben de formule van Ghosh dan ook gekritiseerd, uitgaande van de veronderstelling, dat Ghosh een foutieve berekening had gemaakt. Hun kritiek is m.i. niet steekhoudend, omdat men bij de beweging der ionen in het ruimtetralie te maken heeft met snelheden in eene bepaalde richting en onderworpen aan de elektrische aantrekkingskracht. De waarde $e^{-\frac{1}{2}mv^2 / KT}$ moet dus door een andere integratie verkregen zijn, maar Ghosh geeft nergens op door welke.

Met deze formule als basis maakt Ghosh zijn volgende berekeningen. Daarbij maakt hij gebruik van zijn tweede postulaat, dat de ionenplaatsing is als die van de atomen in een kristalstructuur. Voor een uni-univalent zout b.v. KCl neemt hij den kubusvorm aan. Aangezien elk K⁺ of Cl⁻-ion tot 8 cubi hoort en 8 ionen zich in één cel bevinden, komt er 1 ion, K⁺ of Cl⁻ per elementair kubus (zie fig. 1).

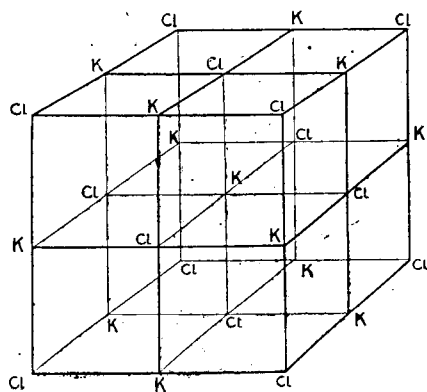


Fig. 1.

De beide saamhoorende ionen vormen een volkomen verzadigd electrisch doublet. Zij nu de lading van elk ion E, de afstand van 2 tegengesteld geladen ionen r en de dielectriciteitsconstante van het oplosmiddel D, dan is de arbeid om 2 ionen te scheiden $\frac{E^2}{Dr}$. In 1 grammolecuul KCl zijn N maal 2 ionen, dus de totale arbeid wordt $A = \frac{NE^2}{Dr}$.

Nu is het volume V van 2N eenheids-cubi $2Nr^3$ en $r = \sqrt[3]{\frac{V}{2N}}$, zoodat $A = \frac{NE^2}{Dr} = \frac{NE^2 \sqrt[3]{2N}}{D \sqrt[3]{V}}$

$$\text{of } \log_e \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = -\frac{NE^2 \sqrt[3]{2N}}{2RTD \sqrt[3]{V}}$$

Het totaal aantal vrije ionen in 1 grammolecuul is $nNe^{-\frac{1}{2}mv_0^2 / KT} = nNe^{-\frac{1}{2}nNm v_0^2 / nKT} = nNe^{-\frac{A}{nRT}}$.

Bij ∞ verdunning is A = 0, het aantal vrije ionen nN en daar de geleidbaarheid evenredig is met het

$$\text{aantal vrije ionen is } \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{nNe^{-\frac{A}{nRT}}}{nN} = e^{-\frac{A}{nRT}}$$

¹⁾ Phil. Mag. 41 (1921).

$$\text{Dus } A = nRT \log_e \frac{\mu_\infty}{\mu_v} \text{ en } \frac{NE^2 \sqrt[3]{2N}}{D \sqrt[3]{V}} = 2RT \log_e \frac{\mu_\infty}{\mu_v}$$

(voor KCl is n = 2).

Een molecuul van een ternair zout zoòals BaCl₂ bestaat uit 2 electrische doubletten Cl—Ba—Cl. Om het eerste Cl⁻ ion van Ba⁺ te verwijderen is een arbeid $\frac{E^2}{Dx}$ noodig, waarin x de afstand tusschen de beide ionen voorstelt. De verwijdering van het tweede Cl-ion is moeilijker, want dit wordt dan door twee tegengestelde ladingen aangetrokken. Daarvoor is $\frac{2E^2}{Dx}$ noodig. Totaal wordt dus voor de scheiding $\frac{3E^2}{Dx}$ vereischt.

De traliestructuur wordt weergegeven door fig. 2.

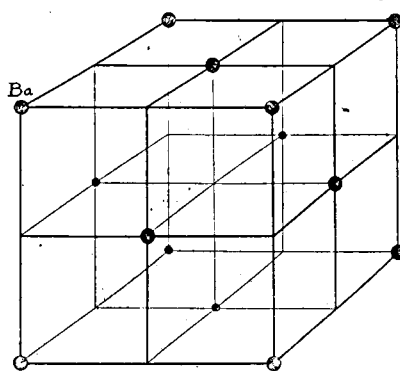


Fig. 2.

Elk Ba-ion behoort tot 8 cubi, terwijl in een kubus 4 Ba-ionen zijn, dus per kubus heeft men $\frac{1}{2}$ ion. Als r de zijde van den kubus is, dan is de afstand van 2 Ba-ionen $r\sqrt{2}$.

Het Cl-ion bevindt zich midden in den kubus. Is de afstand tusschen een Ba⁺ en een Cl⁻ ion gelijk x, dan is $x = \frac{1}{2}r\sqrt{3}$.

Verder is $2Nr^3 = V$. $r = \sqrt[3]{\frac{V}{2N}}$, zoodat $\frac{3E^2}{Dx} = \frac{3E^2}{\frac{1}{2}Dr\sqrt{3}}$. De geheele arbeid A om N Ba⁺-ionen van de Cl⁻-ionen te scheiden is dus

$$\frac{6NE^2}{Dr\sqrt{3}} = \frac{6NE^2 \sqrt[3]{2N}}{D \sqrt[3]{V} \sqrt{3}} = 3RT \log_e \frac{\mu_\infty}{\mu_v}$$

$$\text{of } \log_e \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = -\frac{6NE^2 \sqrt[3]{2N}}{3RTD \sqrt[3]{V} \sqrt{3}}$$

Op analoge wijze verkrijgt men voor een binair bivalent zout zoòals MgSO₄ uit de rhomboëdrische structuur

$$A = \frac{4NE^2 \sqrt[3]{8N}}{D \sqrt[3]{V}} = 2RT \log_e \frac{\mu_\infty}{\mu_v}$$

$$\log_e \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = -\frac{4NE^2 \sqrt[3]{8N}}{2RTD \sqrt[3]{V}}$$

Een belangrijk feit van deze vergelijkingen is, dat men de verhouding $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ voor elke verdunning en elke temperatuur voor een oplosmiddel met een be-

paalde dielectriciteitsconstante uit eenige universeele constanten, n.l. N, E en R kan berekenen.

In getallenwaarde krijgt men voor een uni-univalent zout, overgaande op gewone logarithmen, bij een temperatuur van 18°, dus T = 291, waarbij $D_{H_2O} = 81$.

$$\log \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = - \frac{0.434 (6.16 \times 10^{23}) (4.77 \times 10^{-10})^2 \beta^{12.12} \times 10^{23}}{2 (8.32 \times 10^7) 291 \times 81 \beta^{\frac{1}{v}}} = - \frac{0.1616}{\beta^{\frac{1}{v}}}$$

Analoge substitutie geeft voor een binair bivalent zout $\log \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = - \frac{1.026}{\beta^{\frac{1}{v}}}$ en voor een ternair zout

$$\log \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = - \frac{0.3730}{\beta^{\frac{1}{v}}}$$

Op deze berekening van Ghosh heeft Kendall ¹⁾ m.i. terecht kritiek geoefend, door er op te wijzen, dat in een traliecubus de verder liggende ionen ook krachten uitoefenen. Neemt men b.v. in KCl een centraal K⁺-ion, dan zijn daaromheen 6 Cl⁻-ionen op een afstand r (zie fig. 1). De arbeid om deze op ∞ afstand te brengen is $6 \frac{E^2}{Dr}$, doch er zijn ook 12 K⁺-ionen op een afstand $r\sqrt{3}$ en 8 Cl⁻ op een afstand $r\sqrt{3}$. Zoo voortgaande krijgt men voor den totalen arbeid

$$\frac{NE^2}{Dr} \{ 2.134 - 0.617 + 0.398 - 0.295 + 0.234 - 0.192 \text{ enz.} \} = 1.75 \frac{NE^2}{Dr}, \text{ zoodat de vergelijking van Ghosh en de daaruit afgeleide waarden met den factor 1.75 moeten worden vermenigvuldigd.}$$

Afgezien van deze correctie moeten de bovengenoemde vergelijkingen van Ghosh, indien zijne hypothese juist is, den toets met de experimenteele gegevens kunnen doorstaan.

Het volgende moet blijken:

I. De variatie van μ_v en α met de verdunning moet verlopen volgens de gegeven vergelijkingen.

II. $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ of α moet bij een bepaalde verdunning bij dezelfde temperatuur in hetzelfde oplosmiddel voor zouten van hetzelfde type dezelfde waarde hebben.

III. De invloed van de temperatuur op de ionisatie is af te leiden uit den invloed van T in de vergelijking en uit de variatie van D met T.

IV. De ionisatie van hetzelfde zout in verschillende oplosmiddelen bij dezelfde temperatuur heeft gelijke waarde, wanneer de verdunning zoodanig wordt gekozen, dat $D_1 \beta^{\frac{1}{v_1}} = D_2 \beta^{\frac{1}{v_2}}$. Dit is de door Walden experimenteel gevonden vergelijking. $\left\{ \right.$

Om μ_v bij verschillende verdunningen te berekenen, zet Ghosh, teneinde de onnauwkeurigheid in de waarde van μ_∞ te elimineren, zijn vergelijking om. Uit

$$\frac{NE^2 \beta^{\frac{1}{v_1}} 2N}{D \beta^{\frac{1}{v_1}} \cdot 2RT} = \log \frac{\mu_\infty}{\mu_{v_1}} \text{ en } \frac{NE^2 \beta^{\frac{1}{v_2}} 2N}{D \beta^{\frac{1}{v_2}} \cdot 2RT} = \log \frac{\mu_\infty}{\mu_{v_2}}$$

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 44 (1922).

$$\text{volgt } \frac{NE^2 \beta^{\frac{1}{v_1}} 2N}{2RTD} \left\{ \frac{1}{\beta^{\frac{1}{v_1}}} - \frac{1}{\beta^{\frac{1}{v_2}}} \right\} = \log \frac{\mu_{v_2}}{\mu_{v_1}}$$

Uit een waargenomen geleidbaarheid bij $v = 100$ wordt μ_{v_2} berekend. Deze waarden vergeleken met de experimenteel gevondene van Kohlrausch bij 18° en met de voor de viscositeitsverandering gecorrigeerde, vindt men in tabel I.

Tabel I.

		v in liters.			
		10	20	1000	5000
KCl	μ_v ber. Ghosh	111.7	115.7	127.7	129.2
	μ_v waarg. Kohlr.	112.0	115.9	127.6	129.1
	$\mu_v^{1/v}$ gecorr. K	111.8	115.6		
NaCl	μ_v ber. Ghosh	93.1	96.5	106.4	108.0
	μ_v waarg. Kohlr.	92.0	95.7	106.5	107.8
	$\mu_v^{1/v}$ gecorr. K	92.7	96.1		
KBr	μ_v ber. Ghosh	113.6	117.7	129.7	131.7
	μ_v waarg. Kohlr.	114.2	117.8	129.4	130.9
	$\mu_v^{1/v}$ gecorr. K	113.6	117.5		
NaNO ₃	μ_v ber. Ghosh	88.5	91.8	101.3	102.8
	μ_v waarg. Kohlr.	87.4	91.4	101.8	103.3
	$\mu_v^{1/v}$ gecorr. K	87.8	91.5		
BaCl ₂	μ_v ber. Ghosh	92.0	97.3	116.2	119.5
	μ_v waarg. Kohlr.	92.2	96.8	116.9	119.8
	$\mu_v^{1/v}$ gecorr. K	93.1	97.3		
CaCl ₂	μ_v ber. Ghosh	87.5	93.2	111.4	114.6
	μ_v waarg. Kohlr.	87.9	92.8	111.5	114.4
	$\mu_v^{1/v}$ gecorr. K	89.1	93.4		
MgSO ₄	μ_v ber. Ghosh	48.1	57.6	95.1	
	μ_v waarg. Kohlr.	50.1	57.0	100.2	
	$\mu_v^{1/v}$ gecorr. K	51.8	57.4		

Uit deze tabel ziet men duidelijk de bevredigende overeenkomst tusschen de berekende waarden van Ghosh en de gecorrigeerde waarden van Kohlrausch. Voor MgSO₄ is de overeenstemming slechter, terwijl tevens blijkt, dat voor de laatste drie zouten de gecorrigeerde experimenteele waarden meer afwijken van de berekende dan de ongecorrigeerde.

In tabel II vindt men waarden voor $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ of α voor drie groepen van zouten. Ter vergelijking zijn gegeven de α 's door Ghosh volgens zijn formule berekend met behulp van μ_∞ door hem uit andere waarnemingen geëxtrapoleerd met de α 's door Parington ¹⁾ berekend uit waarnemingen van Kohlrausch met μ_∞ van Kohlrausch en voor KCl tevens de α 's met μ_∞ van Ghosh ²⁾ berekend uit Kohlrausch's proeven ³⁾.

Deze tabel leert ons, dat de berekende α bij de drie groepen lager is dan de experimenteel bepaalde, met uitzondering van NaNO₃. Deze afwijking wordt grootendeels opgeheven, als men voor μ_∞ de door Ghosh uit waarnemingen van μ_v geëxtrapoleerde waarde gebruikt ter berekening van α uit geleidbaar-

^{1, 2)} The present position of the theory of ionisation, Trans. Faraday Soc. 1919.

³⁾ μ_∞ Kohlrausch berekend uit $\mu_\infty = \mu_v + K\sqrt{c}$.

μ_∞ Ghosh berekend uit $\log \mu_\infty = \log \frac{\mu_v \mu_v}{\mu_\infty} + K\beta^{\frac{1}{v}} c$.

Tabel II.

v in liters.	KCl		NaCl.	NaNO ₃ .	uit G's	$\frac{1}{2}$ ZnSO ₄	$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	uit G's	$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	$\frac{1}{2}$ MgCl ₂	uit G's
	μ_{∞} K.	μ_{∞} G.	$\alpha_{exp.}$	$\alpha_{exp.}$	formule $\alpha_{ber.}$	$\alpha_{exp.}$	$\alpha_{exp.}$	formule $\alpha_{ber.}$	$\alpha_{exp.}$	$\alpha_{exp.}$	formule $\alpha_{ber.}$
10	86.24	84.50	84.53	82.86	84.10	39.40	43.60	33.33	75.3	74.9	67.07
20	89.11	87.50	87.92	86.84	87.19	45.80	49.90	41.82	79.1	79.5	72.85
50	92.35	90.60	91.52	90.85	90.40	55.40	59.90	52.75	—	84.7	79.23
100	94.25	92.50	93.65	93.22	92.30	63.30	66.80	60.10	87.9	88.1	83.10
200	95.78	94.10	95.32	95.04	93.84	71.10	74.10	66.78	—	90.9	86.34
500	97.23	95.60	96.96	96.76	95.42	80.00	82.60	74.27	93.9	93.8	89.75
1000	98.03	96.40	97.81	97.68	96.34	85.50	87.60	78.96	95.5	95.4	91.77

heidsproeven van Kohlrausch in plaats van de μ_{∞} van Kohlrausch zelf. Door het voorbeeld van KCl wordt dit duidelijk.

Ofschoon de experimenteele bepaalde α 's van zouten van één type elkaar wel naderen, hebben zij nooit dezelfde waarde, zooals de theorie van Ghosh eischt.

Indien wij ten derde den temperatuursinvloed op α bestudeeren, kunnen wij de variatie van D met T uit de formule van Drude berekenen. Voor 100° wordt de D van water 52.6, voor 18° is deze 81.

Bereken men nu met behulp van de formule $\log_e \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}} = - \frac{NE^2 \beta \cdot 2N}{2RTD \beta \sqrt{v}}$ bij 18° en bij 100° de

α en vergelijkt men de uitkomsten met de waargenomen waarden van Noyes en Coolidge, dan vindt men voor KCl

Tabel III.

T	α	v in liters	
		12.5	100
291°	ber. volgens Ghosh	85.4	93.0
	waarg. N. & C.	87.0	94.0
373°	ber. volgens Ghosh	82.6	90.9
	waarg. N. & C.	82.6	91.1

Gaan wij ten slotte den invloed van verschillende oplosmiddelen op de ionisatie na, d.w.z. den invloed van D, dan kunnen wij de berekende waarden van Ghosh toetsen aan de waarnemingen van Carrara en van Walden.

Tafel IV.
Oplosmiddel methylalcohol D₂₅₀ = 31.

Zout.	μ .	V in liters.		
		32	64	
NaJ	μ_v ber. G.	68.9	73.5	
	μ_v waarg.	68.8	73.1	
NaBr	μ_v ber. G.	67.3	71.8	
	μ_v waarg.	65.8	71.0	
KJ	μ_v ber. G.	V in liters.		714.0
		178.5	357.0	
		μ_v waarg.	22.8	
		22.0	26.2	30.7

Uit deze tabel blijkt, dat, uitgezonderd voor NaBr bij v = 32, de overeenstemming tusschen de berekende en waargenomen waarden bevredigend is.

Een anderen steun voor zijn theorie vindt Ghosh in de overeenkomst tusschen de experimenteel bepaalde waarden van i en de met behulp van de door hem opgestelde formule $i = n \left(1 - \frac{1}{3} \log_e \frac{1}{\alpha}\right)$ berekende. Om tot deze formule te komen, maakt hij gebruik van het viriaal theorema van Clausius¹⁾, 't geen geldt voor een gas en luidt: 2 kinetische energie + viriaal uitwendige krachten + viriaal inwendige krachten = 0.

Daar nu de viriaal der uitwendige krachten = - 3 PV is krijgt men

$$PV = \frac{2}{3} \text{ kinetische energie} + \frac{1}{3} \text{ inwendige viriaal.}$$

Ghosh breidt de toepassing van dit theorema uit tot de verdunde oplossing, waarin P dan de osmotische druk van de ionen voorstelt en V het moleculairvolume.

De inwendige viriaal bestaat uit twee termen, de eene afkomstig van de grootte der moleculen, de andere veroorzaakt door de krachten tusschen de moleculen. Het theorema toepassende op de verdunde oplossingen, verwaarloost Ghosh den eersten term en daar de tweede een negatieve waarde heeft en overeenkomt met A, den arbeid om de ionen van 1 grammolecuul te scheiden, ontstaat de vergelijking

$$PV = \frac{2}{3} \text{ kinet. energie} - \frac{1}{3} A.$$

$$\frac{2}{3} \text{ kinet. energie der } nN\text{-ionen is gelijk } nRT.$$

terwijl $A = + nRT \log_e \frac{1}{\alpha}$, zoodat deze vergelijking

$$\text{overgaat in } PV = nRT - \frac{1}{3} nRT \log_e \frac{1}{\alpha}.$$

$$i = \frac{PV}{RT} = n \left(1 - \frac{1}{3} \log_e \frac{1}{\alpha}\right).$$

Deze vergelijking komt overeen met de voor binaire electrolyten experimenteel gevondene van Noyes en Falk²⁾ $i = 2 - b \beta \bar{c}$ c = conc. b = constante.

Immers $i = n \left(1 - \frac{1}{3} \log_e \frac{1}{\alpha}\right)$ wordt voor een binairzout $i = 2 \left(1 - \frac{1}{3} \log_e \frac{1}{\alpha}\right) = 2 \left(1 - \frac{1}{3} K \beta \bar{c}\right)$

¹⁾ Phil. Mag. [4] 40 (1870).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 32 (1910).

$$= 2 - \frac{2}{3} K \frac{1}{c} = 2 - b \frac{1}{c}. \quad (K \text{ is constante} = \frac{NE^2 \beta 2N}{D}).$$

In tabel V zijn 4 waarden van i ter vergelijking gegeven. De eerste zijn de gemiddelde waarden van i , door Ghosh uit verschillende experimenten berekend, de tweede evenzoo door Noyes en Falk, terwijl 3 en 4 de i 's aangeven, berekend met de formule van Ghosh en met de oudere van Arrhenius.

Tabel V.
v in letters.

i.	2	5	10	20	50	100
Gexp.	1.805	1.849	1.880	1.900	1.935	1.940
N & F _{exp.} . . .	1.804	1.837	1.865	1.807	1.925	1.937
$n \left(1 - \frac{1}{3} \log_e \frac{1}{\alpha}\right)$	1.806	1.859	1.887	1.910	1.934	1.947
$1 + (n - 1) \alpha$.	1.748	1.808	1.844	1.875	1.906	1.924

waaruit men de conclusie mag trekken, dat de formule van Ghosh betere uitkomsten geeft dan die van Arrhenius.

In het voorgaande heb ik getracht een overzicht te geven van de theorie van Ghosh. Het is niet volledig, vooral niet wat de verschillende discussies betreft, die naar aanleiding van Ghosh's publicaties zijn ontstaan. Ofschoon de theorie zeer zeker nog voor verbetering vatbaar is, zal men uit deze uiteenzetting, hoop ik, de conclusie trekken, dat zij eene belangrijke bijdrage levert om de anomalie der sterke electrolyten te verklaren.

Leiden, Anorg. Chem. Lab. der Universiteit,
Maart 1923.

662.74 : 546.268 : 546.22
OVER DE BINDING VAN ZWAVEL DOOR
KOOLSTOF EN DE BETEKENIS DAARVAN
VOOR HET ZWAVELGEHALTE VAN
STEENKOLENCOKES¹⁾

door
J. P. WIBAUT.

Uit het door A. Stoffel en schrijver in 1919 gepubliceerde onderzoek²⁾ over de zwavelverbindingen der steenkolen en der cokes, is in hoofdzaak het volgende gebleken.

In de steenkool komt zwavel voor in den vorm van pyriet en in den vorm van organische verbindingen. De hoeveelheid als sulfaat gebonden zwavel is steeds zeer gering. De organisch gebonden zwavel vormt echter meestal een belangrijk deel van het

¹⁾ Voorloopige mededeeling, naar aanleiding van een voordracht gehouden op het 19de Ned. Natuur- en Geneesk. Congres te Maastricht.

²⁾ Rec. trav. chim. 38, 132 (1919).

totale zwavelgehalte der steenkool. De zwavel der cokes is hierin hoofdzakelijk aanwezig in den vorm van een zwavelkoolstofverbinding (of verbindingen), zeer bestendig tegen hooge temperatuur, doch waarvan overigens nog weinig bekend is. Deze aan koolstof gebonden zwavel resulteert uit twee reacties. Ten eerste ontleden tijdens de vercooking de zwavelhoudende organische stoffen der steenkolen; daarbij ontstaan vluchtige zwavelverbindingen, hoofdzakelijk zwavelwaterstof, doch een deel der zwavel blijft in den vorm eener bestendige zwavelkoolstofverbinding achter. De tweede reactie, die een rol speelt, is de volgende: Een deel der zwavel, die in de steenkool als pyriet aanwezig is, dus aan ijzer gebonden, vindt men in de cokes aan koolstof gebonden terug. Tijdens de vercooking verbindt de koolstof zich met zwavel, die bij de ontleding van pyriet vrij komt. Deze merkwaardige reactie is door A. Stoffel en schrijver dezes en bijna gelijktijdig door A. R. Powell¹⁾ in Pittsburgh ontdekt.

Ook F. Foerster en W. Geisler²⁾ hebben eenige tijd geleden een onderzoek over het gedrag der zwavelverbindingen bij de droge destillatie der steenkolen gepubliceerd. Hun proeven zijn met onze opvatting in overeenstemming, al interpreteeren de schrijvers zelf hun resultaten eenigszins anders, wat betreft de oorzaak der zwavelwaterstofvorming.

Daarop is door schrijver³⁾ dezes het gedrag van zuivere, amorfe koolstof en zwavel bij hooge temperaturen uitvoerig onderzocht.

Gewerkt werd met gereinigde suikerkool, die slechts enkele tienden procenten asch bevatte en slechts enkele tienden procenten waterstof; de rest was koolstof. Deze kool werd in zwaveldamp verhit op temperaturen tusschen 500 en 1000°. Zoo werd een zwavelhoudende kool verkregen, die ongeveer 2% zwavel bevatte. Deze zwavel was niet te verwijderen door oplosmiddelen. Ook bij langdurige verhitte op 1000° C. bij 1 m.M. kwikdruk werd geen zwavel afgesplitst. Er is hier dus een zwavelkoolstofcomplex ontstaan, dat bij 1000° nog zeer stabiel is.

Ook door oxydatiemiddelen wordt de zwavel uit deze producten slechts langzaam geoxydeerd. Gasvormige waterstof reageert echter bij 500–800° met deze stoffen, waarbij de zwavel langzaam doch volledig als zwavelwaterstof wordt afgesplitst. De zwavel in deze synthetische zwavelhoudende kolen gedraagt zich in deze reacties volkomen analoog aan de organisch gebonden zwavel in steenkolencokes. Powell heeft gevonden, dat zwavelhoudende cokes op dezelfde wijze met waterstof reageert.

Deze onderzoeker⁴⁾ verhitte 5 gr. steenkool in een waterstofstroom, waarbij de temperatuur langzaam tot 1000° C. werd opgevoerd; in vier uur tijds werd 24 Liter waterstof doorgevoerd. De verkregen cokes bevatte 0.86% zwavel; als de vercooking uitgevoerd werd zonder dat men waterstof doorleidde, bevatte de cokes 1.90% zwavel. Een andere steenkoolsoort werd één uur op 500° en daarna één uur op 1000° verhit, onder doorleiden van 12 Liter waterstof; het zwavelgehalte der verkregen cokes bedroeg 0.11% terwijl de cokes, die

¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 12, 1069 (1920).

²⁾ Z. angew. Chem. 35, 193 (1922).

³⁾ Rec. trav. chim. 41, 154 (1922).

⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 12, 1077 (1920).

onder dezelfde omstandigheden, doch zonder overleiden van waterstof verkregen was, 1.20% zwavel bevatte. Powell heeft aangetoond, dat het de aan koolstof gebonden zwavel der cokes is, die door de inwerking van waterstof in zwavelwaterstof wordt overgevoerd.

Hiermede zijn de proeven met de synthetische zwavelhoudende kolen in overeenstemming; blijkens mijn proeven wordt reeds bij 800° de zwavel geheel als zwavelwaterstof afgesplitst.

Powell heeft analoge resultaten verkregen als hij inplaats van waterstof, cokesovengas — met ongeveer 50% waterstof — gedurende de vercoeking doorleidde. Hij stelt voor deze reactie toe te passen om zwavelarme cokes te bereiden. Op het groote belang, dat de ijzerindustrie heeft bij cokes, die weinig zwavel bevat, behoeft hier niet te worden gewezen. Of deze reactie zich inderdaad in het groot laat verwezenlijken, moet worden afgewacht. De proeven van Powell en van mijzelf komen daarin overeen, dat men langdurig waterstof over de zwavelhoudende kool of over de cokes moet leiden om alle zwavel als zwavelwaterstof af te splitsen. In de proeven van Powell werd ongeveer 2.5 Liter waterstof per gram kool gebruikt. In een cokesoven zou men per ton kool hoogstens 300 M³. cokesovengas beschikbaar hebben; hier zou dus voor de verwijdering der zwavel circa 0.15 L. waterstof per gram kool beschikbaar zijn. Echter zijn de omstandigheden in een cokesoven in het geheel niet vergelijkbaar met die in laboratoriumproeven, zoodat slechts uit proefnemingen op groote schaal zal kunnen blijken of dit procédé technische waarde heeft.

Powell¹⁾ deelt mede, dat dergelijke proeven in een cokesoveninstallatie genomen zijn en aanmoedigende resultaten hebben opgeleverd. Hij geeft echter geen cijfers hieromtrent.

Afgezien van de mogelijkheid om de zwavel op deze wijze te verwijderen, blijkt wel uit de beschreven onderzoekingen, dat men uit zwavelhoudende steenkool door de gewone wijze van vercoeking niet een zwavelvrije cokes zal kunnen verkrijgen. Zelfs al beschikt men over steenkool, die zeer weinig minerale bestanddeelen bevat, dan zullen toch de organische zwavelverbindingen dezer kool, aanleiding geven tot het ontstaan eener zwavelhoudende cokes.

Mijn eerste proeven over de binding van zwavel door amorfe koolstof, waren erop ingericht de omstandigheden in een cokesoven of gasretort nabij te komen.

Bij de verdere studie van deze reactie scheen het mij gewenscht den invloed van de temperatuur en van den tijdsduur bij de inwerking van zwavel op koolstof nader te bestudeeren.

Ik heb daarom nieuwe proeven genomen, waarbij 5 gram amorfe koolstof (zorgvuldig gezuiverde suikerkool, aschgehalte 0.1—2%) met 5 gr. zwavel in een toegesmolten glazen buis gedurende 24 uur op verschillende temperaturen werd verhit. Verhit men op 600°, dan resulteeren producten, die na verwijdering der overtollige zwavel door extraheeren met toluol, nog 15—25% zwavel bevatten. Door langere behandeling met kokende zwavelkoolstof of toluol vermindert dit zwavelgehalte niet meer.

Uiterlijk zijn deze zwavelhoudende kolen niet te onderscheiden van de zuivere koolstof, waarvan men is uitgegaan.

Verhit men deze producten in een vacuum van 0.5—1 m.M. kwik, dan wordt van 800° af zwavelkoolstof (CS₂) afgesplitst. De kool bevond zich in een kwartskroesje, dat onderin in een vertikaal geplaatste porceleinen buis was gebracht. De buis werd in een weerstandsoven verhit en was verbonden met een ontvanger, die in vloeibare lucht werd gekoeld. Het apparaat werd met een olie-pomp luchtleidig gehouden. De vluchtige destillatieproducten condenseerden in den ontvanger. Bij één praeparaat werd reeds bij veel lager temperatuur (500°) een deel der zwavel als elementaire zwavel afgesplitst. Behalve CS₂, zwavel en soms een weinig H₂S werden geen vluchtige destillatieproducten gevonden. Steeds echter bevatte de kool, na de verhitting op 1000° in vacuo, nog 2—3% zwavel, die door verhitting op 1100° in vacuo niet te verwijderen is.

Een groote moeilijkheid is, dat de resultaten voorloopig niet reproduceerbaar zijn, wat de quantitative zijde betreft. In een reeks van proeven, waarbij het mengsel van zwavel en amorfe koolstof steeds 24 uur op ongeveer 600° C. werd verhit, doch waarin verschillende koolstofpraeparaten werden gebruikt, verkreeg ik producten met 14.5, 17.5, 18.2 en 25% zwavel. Het gehalte aan zwavel van het eindproduct varieert dus binnen wijde grenzen. De oorzaak hiervan is nog niet opgespoord.²⁾

Uit proeven, die met hetzelfde koolpraeparaat, doch bij verschillende temperaturen zijn genomen, is gebleken, dat meer zwavel gebonden wordt, naarmate de verhittingstemperatuur stijgt. In deze proefserie werd 5 gram koolstof met 10 gram zwavel in toegesmolten buizen verhit. Door 50 uur op 350° te verhitten werd een product verkregen, dat 1.9% zwavel bevatte, terwijl door verhitting op 450° gedurende 60 uur een product met 9.3% zwavel ontstond.

In mijn tweede mededeeling over het gedrag van amorfe koolstof en zwavel bij verhitting¹⁾ trok ik de conclusie, dat in de koolachtige stoffen, die uit zwavel en koolstof bij hooge temperatuur ontstaan, de zwavel door chemische krachten aan de koolstof gebonden is. Deze conclusie wordt door de hierboven beschreven proeven volkomen bevestigd. Kon er bij de vroeger beschreven producten, die ongeveer 2% zwavel bevatten, nog twijfel bestaan of het wel de koolstof was, waaraan de zwavel werd gebonden en of niet misschien het geringe aschgehalte van de kool hierbij een rol speelde, deze twijfel is thans uitgesloten, nu men uitgaande van koolstofpraeparaten met 0.1—0.2% asch, producten met 15—25% zwavel heeft verkregen. Dat althans een deel der zwavel hierin inderdaad door chemische krachten aan koolstof is gebonden, blijkt daaruit, dat door verhitting in een hoog vacuum op 800—1000° zwavelkoolstof (CS₂) wordt afgesplitst. Ook het feit, dat bij 600° veel meer zwavel wordt gebonden, dan bij 350°, is niet te rijmen met de veronderstelling, dat men hier met een absorptieverschijnsel te doen zou hebben.

Overigens wil ik iedere poging om deze resultaten

¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 13, 33 (1921).

²⁾ Rec. trav. chim. 41, 153 (1922).

theoretisch te interpreteren achterwege laten, tot er meer proeven verricht zijn. Later hoop ik ook terug te komen op het recente onderzoek van A. R. Powell¹⁾ over dit onderwerp.

Ik wil echter thans reeds mijn dank betuigen aan de *Commissie van het van 't Hoffonds*, die mij uit dit fonds een subsidie heeft toegekend met behulp waarvan de kosten bestreden zijn van de proeven, die in het laatste deel dezer voorloopige mededeeling zijn beschreven.

Bij deze proeven heeft mijn assistent, de heer G. L. C. la Bastide mij geholpen, waarvoor ik hem gaarne mijn dank betuig.

Ook aan de heeren J. Verburgt en A. Kemp, bedienden aan mijn laboratorium, komt een woord van dank toe, voor hun hulp bij dit werk.

Amsterdam, Organisch-chemisch Laboratorium der
Universiteit, April 1923.

547.2202 : 541.6

DIRECTE INVOERING VAN SUBSTITUENTEN IN DE BENZOLKERN.

Professor Holleman en zijne medewerkers hebben geconstateerd, dat de aard van een in de benzolkern aanwezige, substituent in hoofdzaak het karakter bepaalt van de soort van verbindingen, welke bij verdere substitutie ontstaan en men heeft daarbij twee hoofdgroepen te onderscheiden, nl. eene, waarbij voornamelijk *ortho*- en *para*-disubstituten²⁾ ontstaan en eene, waarbij juist bij voorkeur *meta*-verbindingen optreden.

Het is tot nu toe niet gelukt de verschillende substituenten naar deze eigenschap in te deelen, op grond van hun zoogenaamd positief of negatief³⁾ karakter en er een algemeen geldenden regel voor te vinden, die niet mank ging aan eenige frappante uitzonderingen.

Beschouwen wij nu echter de groep van *ortho*-*para*-richters bijv.: Cl, CH₃, OH, NH₂, CH₂Cl, C₂H₅, en ook die van *meta*-richters, bijv.: NO₂, CO₂H, SO₃H, CHO, CN, COCH₃, dan zien wij, dat de eersten alle daardoor gekenmerkt zijn, dat ze een H-atom missen om de meest verzadigde, meest indifferente of meest stabiele stof te vormen, nl. respectievelijk: HCl, CH₄, H₂O, NH₃, CH₃Cl, C₂H₆.

De vertegenwoordigers der 2e groep (*meta*-richters) missen daarentegen een OH-groep; hiermee vermeerderd geven zij: HNO₃, H₂CO₃, H₂SO₄, H.COOH, HCNO, CH₃COOH (allen zuren).

Nu mag men hier niet tegen inbrengen, dat NH₂ een OH-groep mist om NH₂OH te geven en aan den anderen kant niet, dat NO₂ weer alleen aan H-atom mist om HNO₂ te vormen, of SO₃H een H-atom van H₂SO₃, of CN het H-atom van HCN, want deze laatste drie lichamen nemen nog gaarne zuurstof op en men moet dus de neiging

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 45, 1 (1923).

²⁾ Slechts de eenvoudige gevallen worden hier beschouwd.

³⁾ Men denke hierbij vooral niet aan „electro”-positief of negatief.

om OH op te nemen zwaarder doen wegen, dan het gemis van H. Het hydroxylamine is een zeer onbestendige verbinding, die bovendien niet door oxydatie van NH₃ ontstaat.

Voor zoover het in mijn vermogen lag de diverse substituenten te controleeren, was er dus *geen* uitzondering op den regel, welke dus luidt:

„Wanneer een in de benzolkern aanwezige substituent een H-atom mist om de meest stabiele of de meest indifferente stof te vormen, dan is zij *ortho*- en *para*-richtend; mist de substituent echter een OH-groep, dan is zij *meta*-richtend”.

De door mij ter sprake gebrachte quaestie van de inwerking van HNO₂ op één- en tweewaardige phenolen (de laatste der *meta*-groep)¹⁾ wenschte Professor S. C. J. Olivier teruggebracht te zien tot „de fundamenteele vraag, waarom een in de benzolkern aanwezige OH-groep de substitutie op de *para*- en *ortho*-plaatsen versnelt”²⁾.

Deze fundamenteele vraag is thans op haar beurt weer teruggebracht tot bovengenoemden regel. Tevens vindt het, door hem gememoreerde, „*bekende uitzonderingsgeval, nl. de substitutie van monohalogenbenzol*”³⁾, in dezen regel een plaats.

Alvorens nu een nieuwe poging ter verklaring te doen zal ik afwachten, of men dezen regel in zijn algemeenheid erkent en verder of de voorstanders der Kekulé-structuur dan hun verklaring hierop kunnen gronden.

In ieder geval komt mijn vroeger gegeven verklaring der substitutieverschijnselen (afstooting van negatieve groepen), dank zij Oliviers critiek, te vervallen.

Worth-Rheden, 19 April 1923. C. W. A. LELY.

37 : 54(44)

LETTRÉ DE PARIS.

II. L'enseignement de la Chimie en France (suite).

C. La Chimie dans les Instituts et Ecoles de Chimie.

Les transformations que subissent les industries chimiques, les améliorations et les changements incessants qu'on doit y introduire pour lutter contre la concurrence mondiale toujours plus acharnée, et pour rechercher la diminution des prix de revient, sont des facteurs, qui, rançon du progrès, ne peuvent être résolus économiquement que par des industriels aidés de collaborateurs possédant de sérieuses connaissances scientifiques et économiques où nécessairement la chimie, la physique, la mécanique et aussi les qualités personnelles jouent un rôle considérable.

En vue de fournir à l'industrie, ces collaborateurs et ces chefs qu'elle réclame, il a été créé dans la plupart des Facultés des Sciences des Universités,

¹⁾ C. W. A. Lely, Is de benzoltheorie van Kekulé houdbaar, Chem. Weekblad 19, 597 (1922).

²⁾ S. C. J. Olivier, De benzolformule volgens Lely, Chem. Weekblad 20, 28 (1923).

³⁾ S. C. J. Olivier, Nogmaals de benzolformule volgens Lely, Chem. Weekblad 20, 144 (1923).

des Instituts et Ecoles de Chimie. Ces Instituts et Ecoles fonctionnant dans le sein même des Facultés des Sciences ont cependant une existence assez autonome; financièrement ils sont subventionnés par l'Etat, les Villes, les Départements, les Communes, les Sociétés Industrielles, les Chambres de commerce les industriels et tous les particuliers qui veulent bien s'intéresser au progrès des sciences et de leurs applications. Cette autonomie financière leur confère une certaine indépendance qui se manifeste souvent par des programmes très nettement orientés vers de spécialités industrielles régionales. Les élèves se recrutent soit au concours, quels que soient les titres universitaires déjà obtenus, soit dans certains cas parmi les bacheliers ès sciences. L'âge d'entrée est en moyenne de 18 ans. Le cycle des études est en général de trois ans, il est sanctionné par le diplôme d'Ingénieur-Chimiste pour ceux ayant subi avec succès et avec une moyenne suffisante les examens de sortie.

Les caractéristiques de l'enseignement peuvent se résumer en :

Développer chez l'étudiant la notion de discipline, de responsabilité et l'esprit de méthode scientifique.

Coordonner judicieusement tous les cours, conférences et travaux pratiques en vue de ces buts. Orienter intensivement les études de façon à permettre aux étudiants, à leur sortie de l'école, d'être les véritables collaborateurs de l'industriel; de pouvoir lire et suivre des recherches originales et d'en tirer toutes les applications possibles.

Les cours théoriques¹⁾ en ce qui concerne la Chimie sont, soit communs à ceux des licenciés ès sciences, soit particuliers suivant les Instituts. Dans le cas de cours particuliers, il semble que ceux-ci soient en général supérieurs aux cours de licence, principalement en ce qui concerne les applications, car ils donnent un aperçu général de l'industrie chimique actuelle, de ses méthodes et de ses tendances.

Ces cours sont ceux de chimie générale, chimie

¹⁾ Résumé du Programme des cours théoriques.

Chimie minérale. Etude de tous les métalloïdes et de leurs composés. Etude des propriétés et des préparations des métaux alcalins et alcalino-terreux. — Métaux magnésiens. — Série du fer et du chrome. — Terres rares. — Métaux précieux. — Cuivre, argent. — Mercure. — Or et platine. — Electro-métallurgie des métaux, etc.

Chimie organique. *Série acyclique.* — Généralités. — Hydrocarbures. — Alcools. — Aldéhydes. — Cétones. — Acides. — Amines. — Amides. — Nitriles. — Fonctions complexes. — Sucres. — Groupe urique, etc.

Série cyclique. — Généralités. — Groupe benzénique avec les principales fonctions qui s'y rattachent. — Cyclanes. — Composés terpéniques et différents corps employés en parfumerie.

Chimie générale, physique et électrochimie. Unités. — Thermométrie. — Barométrie. — Liquéfaction des gaz. — Principes de la thermodynamique. — Travail des gaz. — Loi de Joule. — Calorimétrie. — Travail des gaz. — Loi de Joule. — Calorimétrie. — Principes de la thermo-chimie. — Formule de Clapeyron. — Lois de l'équilibre chimique. — Affinité chimique, etc.

Lois générales de la chimie. — Densité de vapeur. — Dissociation. — Phases. — Alliages. — Cryoscopie. — Tonométrie. — Ebullioscopie. — Ionisation. — Pouvoir rotatoire etc.

Pression osmotique. — Lois générales applicables aux gaz et aux dissolutions. — Lois de l'équilibre. — Variation de l'équilibre avec la température et la pression. — Equilibres dans les solutions. — Vitesse de réaction de divers ordres. — Catalyse, etc.

Electrochimie. — Loi de Faraday. — Conductibilité spécifique et moléculaire. — Forces électromotrices. — Electrolyse. — Piles et accumulateurs. — Origine de l'énergie électrique. — Grande industrie électro-chimique.

Compléments de physique et de mécanique rationnelle.

minérale, (métaux, métalloïdes), chimie analytique (analyse qualitative, quantitative, microscopique, recherche des traces, spectroscopie, analyse industrielle, minérale et organique), chimie physique, électrochimie théorique et pratique, plus un très vaste programme de chimie industrielle.

Ils sont la base de l'enseignement théorique et sont faits en deux ans.

Des cours de mathématiques supérieures (calcul différentiel et intégral, géométrie analytique, mécanique), de technologie, de physique (générale, acoustique, optique, chaleur, électricité), et de dessin industriel font également partie du programme régulier des deux premières années des Instituts.

A côté de cet enseignement théorique et dès ces deux premières années, une place très importante est réservée aux travaux pratiques de chimie analytique, chimie organique, chimie physique et électrochimie, ainsi qu'à des essais de machines (thermiques, électriques, etc.), et à une série de travaux à l'atelier (verre, bois, métaux). On peut évaluer en moyenne la durée de ces travaux pratiques à 900 à 1000 heures par année scolaire.

Des interrogations fréquentes, des examens semestriels, un examen à la fin de chaque année avec moyenne de 12 sur 20 nécessaire pour passer dans l'année suivante, obligent les étudiants à un travail soutenu et favorisent la sélection d'une élite.

Dès la deuxième année, il est fait des cours spéciaux sur les applications de la Chimie, ainsi que des cours de minéralogie, de combustibles solides liquides et gazeux, de métallurgie, de métallographie, etc.

Certains Instituts ou Ecoles délivrent à la fin de ces deux années et après examen un certificat de Chimiste.

En troisième année en plus de l'enseignement approfondi de certains grands sujets chimiques, des cours spécialisés sont professés qui sont surtout ceux relatifs à l'art de l'ingénieur; ils comprennent la grande industrie chimique, son matériel et le matériel industriel en général, les produits réfractaires, les matières colorantes et la teinture, les industries agricoles, l'industrie des parfums, etc.

Il a semblé également qu'il était indispensable d'apprendre aux étudiants les grands principes d'économie politique et industrielle, et de leur montrer qu'une industrie ne peut se développer que si elle trouve des débouchés suffisants pour sa fabrication. Mais ces débouchés dépendent essentiellement des puissances de consommation et de production mondiales et aussi du rapport existant entre le prix de la marchandise au sortir de l'usine et son prix de vente possible sur le marché. Ces derniers éléments sont fonction du prix de revient et dans une certaine mesure des droits de douane et des droits attachés à la propriété industrielle, facteurs qui eux-mêmes comportent de nouveaux enseignements. Tel est le but des cours d'économie industrielle; d'organisation économique, administrative, financière et technique; de droit, de législation industrielle et ouvrière, de comptabilité, d'hygiène industrielle etc. Cet enseignement a une haute portée économique et morale, il peut en outre contribuer à donner des notions assez étendues du rôle de l'ingénieur et du chimiste, de l'efficiencia du chef et de la mise en commun, des efforts de tous ceux qui participent à un degré quelconque à la production.

En troisième année, les travaux pratiques sont augmentés d'essais industriels relatifs à la grande industrie chimique et à la technologie, de visites d'usines et souvent au cours du 2^e semestre d'un travail personnel de recherches, recommandé par le professeur et variant suivant les spécialités choisies par l'étudiant, ce dernier travail est presque toujours accompagné d'un projet d'installation d'usine ou de partie d'usine relatif à l'industrie étudiée, avec dessin et devis, estimation de prix de revient, etc.

Les trois années d'études sont sanctionnées, après passage d'examens écrits, pratiques et oraux avec moyenne imposée comprise de 12 à 15 sur 20, par l'octroi du diplôme d'Ingénieur Chimiste délivré par l'Université ou par le Sous-Secrétariat d'Etat de l'Enseignement Technique. Cet enseignement de valeur, toujours perfectible avec les nécessités scientifiques et industrielles, a doté la France d'un corps d'Ingénieurs Chimistes de haute capacité technique dont la preuve la plus évidente réside dans les postes qu'ils occupent dans la Science et dans l'Industrie, tant en France qu'à l'étranger.

Si le diplôme couronnant les études est obtenu en trois années, les exigences techniques de la vie industrielle et aussi le perfectionnement indispensable à tous ceux qui se destinent à la recherche scientifique, incitent beaucoup d'étudiants soucieux de leur avenir à faire une 4^e année et parfois même d'autres années de perfectionnement. Ces années supplémentaires comportent un travail personnel, libre qui peut être par exemple la préparation d'un travail de thèse de Doctorat d'Etat (licence ès-sciences physiques obligatoire) ou de Doctorat d'Université. Ce travail se fait en général dans des laboratoires spéciaux mis à la disposition des chercheurs et sous la direction du professeur spécialiste de la branche étudiée.

Nous avons fait entrer dans le cadre de ces Instituts, l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris, fondée en 1878 et formant des ingénieurs-physiciens et des ingénieurs chimistes; bien que cette école municipale soit indépendante de l'Université de Paris, car il nous a semblé que le programme des grands Instituts et Ecoles de Chimie se rapprochaient du sien, qui souvent leur a servi de modèle.

A côté de ces Instituts fonctionnent suivant les nécessités industrielles des régions, des instituts plus spécialisés qui sont en quelque sorte des centres de perfectionnement d'un ordre industriel spécial pour les Ingénieurs-Chimistes et des centres d'étude pour de futurs techniciens destinés à une branche particulière de l'industrie. Tels sont les Instituts de Brasserie, de Métallurgie et de l'Industrie de Mines (Nancy), Tannerie (Lyon), Savons et Corps gras (Marseille), Pétroles (Strasbourg), Carburants (Montpellier), Papeterie (Grenoble), etc. Ces Instituts délivrent un diplôme d'ingénieur spécialisé (brasseur, des industries métallurgiques et minières, etc.) après un examen subi à la fin de une à trois années d'études. Les cours que l'on y donne sont relatifs à l'industrie spéciale étudiée et les programmes comportent des exercices d'applications industrielles, des stages en usine, etc.

D. Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Cette école dont l'origine remonte à 1822, existe sous sa forme actuelle depuis 1866, c'est la doyenne des écoles de Chimie de France. Elle a été fondée par la Ville de Mulhouse et par la Société Industrielle de cette ville. Elle est indépendante de toute Université, elle est autonome et oriente son enseignement suivant les besoins qui lui semblent utiles, elle enseigne la Chimie organique et inorganique avec ses applications aux diverses industries et particulièrement l'étude de la Chimie de la cellulose, des fibres textiles, du goudron et de ses innombrables dérivés, de la teinture et de l'impression, de la mécanique industrielle.

Les anciens élèves sont aussi bien aptes aux industries des textiles qu'à toutes les autres applications de la Chimie.

Ces instituts et écoles, comme toutes les Universités Françaises sont très largement et très cordialement ouverts aux étudiants et aux chercheurs étrangers. (à suivre).

Paris.

MAURICE DESCHIENS.

BOEKAANKONDIGINGEN.

54(075)

M. Isabey, Chimie expérimentale (Bibliothèque d'enseignement polytechnique, publiée sous la direction de M. J. Galopin), Ecole de génie, Paris, 238 pag.

Dit boekje, uitgegeven door een vereeniging voor correspondentie-onderwijs, behandelt ongeveer de leerstof van een H.B.S. met 5-jarigen cursus, hier te lande. De inleiding (over atoom- en moleculairgewichten, etc.) zal wel niet door eerstbeginnenden worden begrepen. De anorganische chemie wordt, afgezien van enkele kleinigheden, goed behandeld. Hier en daar had het iets vollediger kunnen zijn. Van sommige stoffen (o. a. N_2O_3) had een meer praktische bereidingswijze kunnen worden vermeld. De (onjuiste) wetten van Berthollet had ik liever gemist. Het hoofdstuk over de (eerste beginselen) der organische scheikunde bevat nog al wat onjuistheden en is weinig systematisch. Aangezien er vele goede Nederlandsche boeken zijn, die dezelfde leerstof behandelen, komt deze uitgave voor gebruik hier te lande niet in aanmerking.

P. G. van de Vliet.

* * *

54(09), 12"

Die Alchemie des Geber, übersetzt und erklärt von Dr. Ernst Darmstädter. Berlin, Julius Springer, 1922, 202 pp.

Met deze vertaling bewijst Dr. Darmstädter zeker een grooten dienst aan hen, die voor de geschiedenis der chemie gevoelen; behalve met de vertaling ook door de uitvoerige aantekeningen en de lijst der verklaringen van alchemistische vak-woorden. Men kan enkel met vreugde deze uitgave begroeten, die de lang niet altijd heldere taal van den ouden alchemist in verstaanbaar Duitsch voor den belangstellende van dezen dag toegankelijk maakt.

Geber's werk stelt een datum in ons vak. Het vat het scheikundig kunnen van omstreeks 1300 samen. Die verdienste wordt niet weggenomen door de alchemistische overtuiging van den ouden werker en langen tijd bleef zijn boek de beste handleiding voor het laboratorium. Daarom dan ook zal het wel altijd een prikkelende vraag blijven, wie toch eigenlijk de schrijver was.

Men weet het niet, maar Dr. Darmstädter meent wel te kunnen bewijzen, wat die schrijver *niet* was, nl. *niet* een man, die zich als de oude vermaarde *Arabische* alchemist Dschâbir wou voordoen. Geber zou dat nooit bedoeld hebben en alleen door een eigenaardige „comedy of errors” onder die verdenking gekomen zijn.

Dr. Darmstädter geeft verscheidene zeer goede gronden voor zijn meening en over één daarvan moet hier nog iets gezegd worden. „Der lateinische Text, zegt hij (blz. 5), macht auch nicht den Eindruck einer Uebersetzung aus dem Arabischen, sondern den einer selbstständigen lateinischen Schrift des 12. bis 13. Jahrhunderts, u. s. w.”. Dat zegt hij en zoo was ook een halve eeuw geleden de meening van den orientalist G. Weil. Doch toen schrijver dezes voor zijn proefschrift (1884) Geber las in de uitgave van 1545, mocht hij van den Arabicus Prof. P. J. de Goeje een oordeel ontvangen, en dit luidde: „Ik heb de door u bedoelde vertaling van de Summa doorlopen en twijfel er geen oogenblik aan, dat de opgave in den titel „Ex Arabico in Latinum” juist is, enz.”

Er bestond dus nog een vraagstuk voor de Orientalisten, maar onlangs nam, op verzoek van Prof. Cohen, Prof. C. Snouck Hurgronje zich de zaak ter harte en hij bevond: 1e. dat de uitgave van 1545 zich als een *herdruk* van de uitgave van 1541 aanbiedt (wat indertijd door schrijver dezes over het hoofd was gezien); 2e. dat die herdruk inderdaad een getrouwe copie is van de uitgave van 1541; 3e. dat de uitgave van 1541 *geen aanleiding* geeft om den latijnschen tekst tot een vertaling uit het Arabisch te verklaren; 4e. en hij dus zich liever wil aansluiten bij de meening van G. Weil.

Het oordeel van zulk een gezaghebbend geleerde mag wel geacht worden de deur dicht te doen en een beslissenden steun te geven aan Darmstädter's besluit. Wij kunnen dus voortaan den levenden alchemist van omstreeks 1300 aanzien voor een man, die wel is waar Geber heette, doch geen oogenblik er aan dacht, om zich uit te geven voor den veel ouderen Dschâbir en die niets anders schijnen wou dan wat hij was. Ch. M. van Deventer.

* *

541(033)

Die Auskunft: Eine Sammlung lexikalisch geordneter Nachschlagebüchlein über alle Zweige von Wissenschaft, Kunst und Technik unter Mitarbeit erster Fachleute, herausgegeben von Dr. Franz Paehler, Oberschulrat, Coblenz. No. 20 Physikalische Chemie von Prof. Dr. Alfred Benrath, Heidelberg, Verlag von Willy Ehrig, 88 bladzijden.

Chemici en studenten, die zich vlug een denkbeeld willen vormen van de een of andere grootheid of theorie uit het gebied der physische chemie, kan dit boekje ter oriëntering wel worden aanbevolen. Als studieboek is het echter veel te beknopt. De alfabetische volgorde der behandelde onderwerpen maakt het opzoeken van bepaalde gegevens zeer gemakkelijk.

P. H. A. van Aken.

* *

543.8:544.8(022)

Behrens-Kley, Organische mikrochemische Analyse von P. D. C. Kley, zugleich zweite Auflage der „Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen” Heft 1, 3 und 4 von H. Behrens. Mit 197 Abbildungen im Text, 1922, Leipzig. Verlag von Leopold Voss, VIII en 455 blz. Gebrocheerd 8 gulden, gebonden 10 gulden.

De tusschen 1895 en 1897 verschenen deeltjes van Behrens organische mikrochemische Analyse hebben aan vele onderzoekers in binnen- en buitenland groote diensten bewezen. Als leer- en handboek vonden zij een plaats op de werktafel van ieder, die zich met mikrochemie bezig houdt en menig onderzoek kan getuigen van de uitkomsten met deze wijze van analyseeren te bereiken,

ook daar, waar de makroanalyse in den steek laat.

Behrens' opvolger te Delft heeft nu een nieuwe bewerking van dit voortreffelijke werk, met uitzondering van het deeltje over vezelstoffen, het licht doen zien en heeft daardoor velen aan zich verplicht. Met behoud van het vele goede, dat in de oorspronkelijke uitgave voorkwam, is daarbij gebruik gemaakt van een groote massa materiaal, dat sinds dien op dit gebied is tot stand gekomen. Nieuwe reacties zijn opgenomen, nieuwe scheidingsmethodes zijn vermeld.

Daarnaast vond thans ook de door den bewerker zelf aangegeven methode ter identificatie van alkaloiden door middel van de mikroskopische bepaling der brekingsindices een plaats, wordt de mikrosublimatie van Eder beschreven en wordt ook aan het werk van landgenooten als A. Grutterink e.a. de noodige aandacht geschonken. Vele nieuwe afbeeldingen verhoogden de bruikbaarheid van het boek, waarmede de wetenschap der mikrochemie alweder een grooten stap voorwaarts gebracht is.

L. van Itallie.

* *

543(076):61

Prof. Dr. A. Franke, Leitfaden für die chemischen Uebungen der Studierenden der Medizin, 2. Auflage, 62 S. Franz Deuticke, Leipzig und Wien.

Het eerste gedeelte van dit boekje is gewijd aan het anorganisch chem. deel van de medische propaedeuse. Na een bespreking van de eigenschappen en reacties van de voornaamste reagentia, wordt de gang van de kwalitatieve analyse (een gewone H₂S analyse) beschreven. Dan volgen nog eenige voorbeelden van kwantitatieve analyse, zoowel van gewichts- als van maatanalyse.

Het tweede, organische gedeelte bevat kwalitatieve analyse en een bespreking van de belangrijkste stoffen (eigenschappen en reacties).

Het derde deel is een beknopt urine-onderzoek.

Het is een heel goed bruikbaar boekje, de reacties zijn uitvoerig beschreven en worden door hun vergelijkingen verduidelijkt. Alleen het aantal reacties en analyses is wat groot, gezien de beperkte tijd voor de medische propaedeuse en het feit, dat er ook nog iets anders bestudeerd moet worden dan chemie.

A. Coppens.

* *

548.8:532.1(021)

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt 3, Physikalisch-chemische Methoden, Teil A, Heft 2, Methoden zur Darstellung und Untersuchung flüssiger Kristalle, Otto Lehmann, Urban und Schwarzenberg, Berlin, 1922, 352 pag.

Aan degenen, die de geschriften van Lehmann kennen, brengt dit boek niets nieuws. Zoowel wat de bereiding als wat het onderzoek der vloeierende kristallen aangaat, behandelt de auteur hoofdzakelijk zijn eigen werk. Aan andere theoriën en experimenten, die tot verruiming van ons inzicht hebben bijgedragen, is slechts weinig aandacht gewijd, zoodat het boek geen helder kritisch overzicht geeft van het vraagstuk der vloeierende kristallen. Dank zij echter het groote aandeel, dat Lehmann in de bestudeering van dit onderwerp heeft gehad, zijn de beschreven experimenten zeer belangrijk. De door Lehmann zelf geconstrueerde kristallisatie- en oliebadmicroscop, benevens projectie- en photographieproeven worden uitvoerig behandeld. Uit het aanzienlijke feitenmateriaal, verkregen door het optisch onderzoek in gepolariseerd licht, en door bestudeering van het samenvloeien van vloeierende kristallen, blijkt duidelijk, hoe belangwekkend het gedrag dezer stoffen is. Dat Lehmann zelf de hoogste verwachtingen van deze studie koestert, leert ons deze slotzin: „Nach der dualistischen Theorie besteht eine scharfe Grenze zwischen Physik und Physiologie; das Studium der flüssigen Kristalle wäre geeignet, dazu bei-

zutragen, diese Grenze und die Funktionen der Seele klar zu erkennen.

Ada Prins.

* *

549.88 : 553.28(022)

A. Martin, Le pétrole, son origine, sa composition, sa recherche, adapté de l'ouvrage Popular Oil Geology de V. Ziegler, Professeur à l'École des Mines du Colorado; Paris, Librairie Félix Alcan, 1922, 163 blz., 31 afb., prijs 6 fr.

Het oorspronkelijke werk van Ziegler is besproken in Chem. Weekbl. 1921, blz. 24. In hoofdzaak kan ik hier naar verwijzen. Deze vertaling wil in Frankrijk belangstelling opwekken voor het aardoliebedrijf, ten einde mogelijke bronnen in dit land of zijn koloniën door Franschen te doen exploiteeren. In een inleiding van den vertaler wordt dit uiteengezet en spijtig opgemerkt, hoeveel Frankrijk in dit opzicht bij andere landen ten achter komt. Het nadeel van het oorspronkelijke boekje, dat het alleen Amerikaansche geologie enz. besprak, doet zich bij de vertaling natuurlijk nog meer gelden.

G. van der Lee.

* *

553.28(021)

M. Daloni, La géologie du pétrole et la recherche des gisements pétrolières en Algérie. Alger, Ancienne Maison Bastide-Jourdan, Jules Carbonel, 1922, 324 pp.

Dit boek geeft een duidelijk en uitgebreid overzicht van het voorkomen van petroleum in de kolonie Algiers. In het eerste gedeelte behandelt de schrijver de stof regionaal, beginnend in het Oosten en eindigend met het belangrijke voorkomen van Tiiwanet en den Dahra in de provincie Oran. Daarna volgt een bespreking van de verschillende zekere en dubieuze oliehoudende horizonten en van de tektoniek, beide met veel verwijzingen naar het voorkomen in andere landen, speciaal Roemenië en Galicië.

Hoewel op geologisch gebied in Algiers al veel gepresteerd blijkt te zijn, heeft het onderzoek naar petroleum en bitumina tot nu toe nog niet systematisch plaats gehad, maar is te veel beïnvloed door toevallige waarnemingen aan de oppervlakte. De schrijver erkent dit zelf in zijn Conclusion. Daar, het, gezien de grootte van het land en zijn dunbevolkte en onherbergzame gedeelten, wel lang zal duren voor tot een nauwkeurige geologische opneming van het geheele land zal kunnen worden overgegaan, zal dit boek voorloopig wel zijn waarde behouden en onmisbaar blijven, niet alleen voor hem, die zich van de petroleum van Algiers op de hoogte wil stellen, maar ook voor den geoloog, die zich met het voorkomen en ontstaan van petroleum in alle landen bezig houdt.

Zooals de titel doet verwachten, handelt het boek alleen over de geologie van de petroleum. Over de chemische samenstelling en de productie kan men er weinig, over de raffinage, transport en uitvoer niets in vinden.

N. H. van Doorninck.

* *

612 0151(021)

Chemie der Enzyme, von Hans Euler, Professor der Chemie an der Universität Stockholm. Zweite, nach schwedischen Vorlesungen vollständig umgearbeitete Auflage. II Teil Spezielle Chemie der Enzyme. 1. Abschnitt: Die hydrolysierenden Enzyme der Ester, Kohlenhydrate und Glukoside; mit 44 Textfiguren. Verlag von J. F. Bergmann, München und Wiesbaden, 1922, 314 p.p., Auslandspreis 21 schweiz. Franken.

In 1910 verscheen Euler's Allgemeine Chemie der Enzyme als een boek met den bescheiden omvang van 238 blz. De enorme vlucht, welke de kennis der enzymen

in de daarop volgende tien jaren genomen heeft, leidde er toe, dat Euler zijn overzicht der enzymologie niet langer in één deel kon comprimeeren. Derhalve ging hij er toe over de tweede uitgave van zijn boek te splitsen: het eerste deel (verschenen in 1920, 306 blz.) werd beperkt tot de belangrijkste algemeene gezichtspunten, terwijl een tweede deel de meer speciale onderzoekingen zou behandelen. Hiervan verscheen thans de eerste helft, die alleen al weer 314 blz. omvat. De tweede helft heet spoedig te volgen, terwijl nog een derde deel „Ueber enzymchemische Vorgänge im Organismus“ wordt aangekondigd.

Een aanbeveling voor dit standaardwerk mag volkomen overbodig worden geacht. Zelf één van de leiders van het enzymologisch onderzoek, geeft Euler toch blijk ook volop aandacht te hebben geschonken aan het werk van andere onderzoekers op dit gebied.

Voorals als wegwijzer naar de nog veel te weinig bekende, hier voor het eerst samenvattend besproken, onderzoekingen respectievelijk van Bourquelot en van Willstätter en medewerkers over de koolhydraat- en glucoside-splitsende enzymen, zal dit boek ongetwijfeld nog zeer veel nut stichten.

Slechts wil referent nog opmerken, dat het hem voorkomt, dat de Nederlandsche bijdragen tot de kennis der enzymen wel wat al te zeer zijn veronachtzaamd. Zoo wordt, zeer ten onrechte, geen melding gemaakt van de belangrijke waarnemingen van ter Meulen over de snelheden der glucosidensplitsingen in tegenwoordigheid van verschillende suikers, die toch zeker van fundamenteel belang mogen worden geacht. Bij de behandeling der amylase mist men de waarnemingen van Went en Funke over het kwantitatief verloop der diastaseproductie bij Aspergillus niger en zoo zouden nog wel enkele opmerkingen meer kunnen worden gemaakt. Wat niet weg neemt, dat geen organicus of bioloog straffeloos aan dit boek zal kunnen voorbij gaan.

A. J. Kluyver.

* *

615.32 + 58.119(021)

Traité de matière médicale et de chimie végétale, par le Dr. L. Reutter, privat-docent à l'Université de Genève. Paris, J. B. Baillièrre et fils, 19 rue Hautefeuille—1923. Blz. 850 in twee kolommen bedrukt, met 293 afbeeldingen. Het werk verschijnt in acht afleveringen, elk groot + 112 blz., tegen een prijs van 12 frs. + 10% verzendingskosten de aflevering. Prijs van het geheele boek na het verschijnen frs. 100.

Eindelijk verschijnt er weder eens een volumineus werk in de Fransche taal over de pharmacognosie, de overoude wetenschap der geneeskrachtige natuurproducten. De voor ons liggende afleveringen geven een indruk van den opzet van het werk, dat echter, helaas, wel wat sterk den geest van Tschirch ademt. Dit is heel jammer, omdat het Handbuch der Pharmacognosie van laatstgenoemde het duidelijkste bewijs levert, dat een zóó breede opvatting der pharmacognosie op de lachspieren doet werken, maar bovendien, wat veel erger is, aantoot, dat zoo'n werk niet door één persoon te leveren is, omdat niemand een zoo uitgebreide kennis kan omvatten. Nu geef ik direct toe, dat het werk van Reutter gelukkig veel bescheidener is, maar ik ben ervan overtuigd, dat het aan degelijkheid en nauwkeurigheid had gewonnen, wanneer de schrijver zich één of twee medewerkers had verzekerd. Toch roep ik het boek een hartelijk welkom toe, omdat het zich zoo mooi aansluit bij de Nederlandsche opvattingen aangaande de pharmacognosie. Het is dan ook als studieboek bij ons onderwijs te gebruiken, te meer, omdat wij de onnauwkeurigheden en onjuistheden, die hier en daar zijn ingeslopen, noodzakelijk moesten insluipen, kunnen verbeteren.

Eerst een zeer uitvoerige inleiding, waarin de schrijver ons wil doordringen van de enorme draagwijdte der

pharmacognosie, welke hij, in trouwe navolging van zijn Duitschen collega te Bern, in ten minste zeven onderwetenschappen verdeelt (pharmacoergasie, pharmacoemporie, pharmacodiaskosmie, pharmacobotanie, pharmacozoologie, pharmacochemie en pharmacogeographie).

Later blijkt, dat zelfs dit zevental nog onvoldoende is, want ook aan de pharmacohistorie, de pharmacoethnographie, de pharmacoethymologie en aan de pharmacologie wijdt de schrijver in het voorbijgaan eenige aandacht.

Het komt mij voor, dat de pharmacognost zich hier op zeer glibberig terrein gaat begeven en ik zou al die collega's zoo gaarne en hartgrondig willen toeroepen: „schoenmaker, houd je bij je leest!” Wil men werkelijk hier degelijk werk leveren, dan is samenwerking met een vertegenwoordiger der historisch-letterkundige richting toch een absolute vereischte, anders wordt het niets dan dilettantisme, dat ook zoo duidelijk spreekt bij sommige onzer amateur-historici!

Aan deze inleiding sluit zich een hoofdstuk over het microscopisch onderzoek van drogerijen aan, dat in algemeene trekken den gang schetst en de voornaamste reagentia noemt; het zuurloogpreparaat, dat dikwijls zulke groote voordeelen biedt, mis ik.

Het nu volgend hoofdstuk getiteld: „Résumé des caractères microscopiques des différentes familles officinales”, had even goed achterwege kunnen blijven; aan een zóo oppervlakkig overzicht heeft men niets.

Het is vooral de phytochemie, die door den auteur met zorg en met groote voorliefde is behandeld, vandaar, dat hij begint met „Méthodes analytiques de chimie végétale”, waarin men de achtereenvolgende bewerkingen, welke de plantaardige grondstof heeft te ondergaan, vindt weergegeven; tevens de voornaamste plantengestoffen, naar haar oplosbaarheid in de verschillende extractiemiddelen gerangschikt, vindt vermeldt, zoo bij petroleumaether: de vluchtige oliën en vetten; bij aether: de anthocyanen (zéér stiefmoederlijk), niet de anthoxanthinen, tevens chlorophyl, dat echter, indien vet aanwezig is, reeds door petroleumaether wordt opgelost. Bij water: gommen, slijmen, koolhydraten, eiwitten (alweer stiefmoederlijk), enz. Daarna volgt de eigenlijke inhoud, n.l. *Drogues végétales*.

Dit bijzonder gedeelte bespreek ik, wanneer meerdere afleveringen zijn verschenen, het laat zich dan beter beoordeelen, dan thans mogelijk is. W. C. de Graaff.

* *

63.71 : 54(021)

Opstellen over moderne zuivelchemie, door Dr. W. van Dam, 2e druk, 1922, 218 blz. Verkrijgbaar à f 2.50 bij het Secretariaat van den Alg. Ned. Zuivelbond te 's-Gravenhage.

De eerste druk van dit boekje verscheen in 1916. In den nieuwen druk zijn sommige hoofdstukken uitgebreid, terwijl 3 nieuwe opstellen zijn opgenomen, namelijk: over den invloed van den zuurheidsgraad op de melkzuurgisting, over het karnproces, over de roomvorming.

Er bestaan chemici, die de kunst verstaan eenvoudige zaken zeer ingewikkeld te maken, andere daarentegen weten uiterst gecompliceerde onderwerpen eenvoudig en klaar te behandelen. Tot deze laatste categorie behoort de schrijver van dit boekje. De opstellen zijn min of meer populair bedoeld en het is verwonderlijk om te zien, hoe de schrijver er in slaagt deze zeer moeilijke materie zóó te behandelen, dat het geheel ook voor leeken bevattelijk wordt. Toch is dit nog niet de hoofdverdienste van het boekje. De reden, waarom wij deze opstellen gaarne in veler handen zouden zien (en de matige prijs maakt dit mogelijk) is deze, dat vele der hier beschreven onderzoekingen in menig opzicht voorbeeldig kunnen worden genoemd. De experimenteele hulpmiddelen zijn bijna steeds zeer eenvoudig; uit betrekkelijk weinige geschikt gekozen proeven, die zeer voorzichtig en kritisch worden beoordeeld, worden logische en vergaande con-

clusies getrokken en aldus worden de aanvankelijk zoo duister uitzieende problemen op verrassend eenvoudige wijze nader tot de oplossing gebracht. Een en ander te lezen is zeer leerzaam. En al is het bijna vanzelf sprekend, dat van menig onderwerp geldt, dat nog slechts de eerste schrede gezet is op den weg, die tot de volkomen oplossing leiden moet, toch laat geen enkel opstel na een belangrijke vermeerdering van inzicht te geven op dit gebied, dat aan den onderzoeker den eisch stelt, dat hij gelijkelijk thuis zij op het terrein der organische, fysieke en colloïd-chemie.

Indien wij dan ook een opmerking moesten maken, dan zou het slechts deze zijn, dat de lezers van den toekomstigen 3^{en} druk het zonder twijfel zeer zullen op prijs stellen, indien aan het slot van ieder opstel een korte samenvatting van den inhoud wordt gegeven, zooals gelukkig meer en meer gebruikelijk wordt.

W. Adriani.

* *

661.54(021)

Dr. Ing. Bruno Waeser, Die Luftstickstoffindustrie mit besonderer Berücksichtigung der Gewinnung von Ammoniak und Salpetersäure Verlag von Otto Spamer, Leipzig, 1922, 586 blz.

Dit werk maakt een deel uit van eene onder leiding van Prof. Dr. Ferd. Fischer en Prof. Dr. A. Binz uitgegeven serie: „Chemische Technologie in Einzeldarstellungen”, welke ook in Nederland zeer bekend is. Op het gebied der stikstofbindingsindustrie zijn in de laatste jaren reeds tal van werken verschenen. Op blz. 551 van dit boek vindt men er een overzicht van; het is dan ook eene moeilijke onderneming, om thans weer een omvangrijk werk op dit gebied te publiceeren. Behalve eene inleiding en enkele meer voornamelijk literaire gegevens, is het boek in twee hoofdafdeelingen gesplitst. In de eerste wordt het geschiedkundig overzicht gegeven van de ontwikkeling der stikstofbindingsprocédés in de verschillende landen. Dit overzicht munt uit door groote volledigheid. Ook Holland en Nederl.-Indië worden er in besproken. Veel aandacht wordt aan de oeconomische kwesties besteed.

In het tweede gedeelte worden de verschillende processen der synthetische ammoniakbereiding en de oudere en nieuwere bereidingsmethoden van het salpeterzuur behandeld. De verdienste van het werk ligt vooral in zijne volledigheid. Overal vindt men de bronnen vermeld. Ondanks de geweldige, reeds bestaande literatuur over dit onderwerp, kan het werk van Waeser dan ook worden aanbevolen, in 't bijzonder voor hen, die op dit gebied nauwkeurig omtrent den stand van een of ander proces, zoowel technisch als commercieel, wenschen ingelicht te worden.

H. I. Waterman.

* *

667.4(022)

L. Desmarest et S. Lehner, Manuel pratique de la fabrication des encres, 3^{ieme} éd., Gauthier-Villars et Cie., Paris, 372 pag. Prix 12 frs.

De geheele inktfabricage is hier door de schrijvers grondig en volledig behandeld.

Na een kort historisch overzicht gaan ze over tot een bespreking van de grondstoffen en de bereiding van de verschillende inkten. Achtereenvolgens worden behandeld: schrijfinkten, copieerinkten, poederinkten, vulpenhouderinkten, inktpotlooden, teekeninkten, geheiminkten, gekleurde inkten enz. Het 2e gedeelte is geheel gewijd aan de fabricage van drukinkt.

Het boek is vlot leesbaar, wat van de meeste technische boeken niet gezegd kan worden. De recepten zijn uitvoerig en duidelijk. Jammer is het, dat analysemethoden voor de verschillende inktsoorten en normen, waaraan goede inkten moeten voldoen, ontbreken.

Desniettemin staande is het een uitstekend boek, waarvan

de lezing aan alle inktfabrikanten warm kan worden aanbevolen.

A. Coppens.

* * *

667.6(022)

H. Wolf und W. Schlick, Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie; Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart, 1923, 177 blz. + schrijfkalendar.

Een soort „Chemikerkalender” voor de verf- en lakindustrie. Alles wat voor deze industrie noodig is, wordt hier beknopt in handigen vorm samen gevat, terwijl voor dieper gaande onderzoekingen verwezen wordt naar de handboeken van Seeligmann-Zieke en Zerr-Rubencamp.

Het boekje behandelt: I. Grondstoffen, onderzoekingsmethoden; II. Lakken en vernissen, recepten; III. Olie en lakleurstoffen; IV. Practisch onderzoek van de lakken; V. Eenige tabellen, handelsgebruiken enz. Een los ingeschoven, dus elk jaar te vernieuwen, agenda voltooit dit makkelijke zakboekje.

A. Coppens.

CHEMISCH-ECONOMISCHE EN INDUSTRIEELLE BERICHTEN.

De industrie van fluorverbindingen.

Fluorwaterstofzuur en er van afgeleide verbindingen worden thans in toenemende mate in de techniek gebruikt voor zeer uiteenlopende doeleinden, zoodat een korte bespreking van de industrie van deze stoffen niet ongewenscht lijkt. (Zie ook „The Chemical Trade Journal”, 9 Febr.).

De bereiding van fluorwaterstofzuur uit vloeispaat en sterk zwavelzuur geschiedde oorspronkelijk in looden pannen, die op een zandbad verhit werden; later werden gietijzeren pannen met looden helm gebruikt, terwijl tegenwoordig meestal gietijzeren retorten toepassing vinden. Het ontwijkende gas wordt ongeveer op dezelfde wijze opgevangen als zoutzuur. Bij de bereiding van fluorwaterstof moet men evenwel scherp op de zuiverheid van de vloeispaat letten, daar deze geen silicium, zwavel of carbonaat mag bevatten. Si gaat n.l. over in kiezelfluorwaterstof, dat lood zeer snel aantast; zwavel veroorzaakt vorming van loodsulfide, terwijl carbonaat onnoodig veel zwavelzuur verbruikt. Voor dit laatste neemt men gewoonlijk 95% -ig zuur.

Oorspronkelijk werd slechts een slappe oplossing (30 à 40% HF) van fluorwaterstofzuur in den handel gebracht; gaandeweg is men er evenwel in geslaagd de concentratie tot 60 à 70% op te voeren. De hooge prijs en de bezwaren die vele spoorweg-directies tegen het transport hadden, hebben het gebruik op grootere schaal lang in den weg gestaan. Thans is het zuur betrekkelijk goedkoop beschikbaar, terwijl b.v. de spoorweg-directies in Engeland het vervoer in stalen vaten hebben toegestaan, hetgeen heel wat minder aan vracht kost dan looden flesschen. Bij het omgaan met het zuur is steeds voorzichtigheid geboden; de arbeiders moeten gummihandschoenen aan hebben.

Behalve voor het welbekende etsen van glas wordt fluorwaterstofzuur ook gebruikt bij het polijsten van glas; deze laatste toepassing is van jongeren datum en is waarschijnlijk het eerst in Duitsland gevonden. De chemische omzettingen, die bij deze bewerking in het spel zijn, heeft men nog niet geheel kunnen ophelderen; bovendien passen verschillende fabrikanten niet dezelfde methode toe, naar gelang van de te bewerken glassoorten. Gewoonlijk wordt het glas, nadat het gesneden is, gedoopt in een mengsel van fluorwaterstof en zwavelzuur, waardoor de ruwe rand oplost en een glad oppervlak achterlaat.

Voor het schoonmaken van allerlei, op andere wijze moeilijk te reinigen voorwerpen, is HF een zeer geschikt middel, b.v. voor fabrieksruiten, berookte muren enz. Een verdunde oplossing (een halve liter 60% -zuur op 3³/₄ L. water) wordt op glas gewreven met een gewone doek; daarna wordt met veel water weggespoeld. (Natuurlijk moeten de handen der werklieden daarbij beschermd zijn en het best werkt men met houten emmers). Het zuur lost het bovenste laagje glas op en dit wordt later met het vuil weggewassen. Gietstukken, vooral van machine-deelen, worden veelal van zand en slakken bevrijd met fluorwaterstofzuur. Vele Amerikaansche automobielfabrieken passen

deze methode geregeld voor fijnere motoronderdeelen toe. Ook grafiet wordt wel op deze wijze van zand bevrijd.

De meeste andere fluorverbindingen, die in de techniek toepassing vinden, worden bereid uit fluorwaterstof. Zoo wordt kunstmatige kryolieth veel gemaakt uit de gassen, die in superfosfaatfabrieken ontwijken, terwijl daar tevens kiezelfluorwaterstof ontstaat; kiezelfluornatrium en kunstmatige kryolieth vinden toepassing in de email- en melkglasindustrie. (Ook in fluorwaterstofzuurfabrieken wordt kunstmatig kryolieth bereid; een van de nieuwste processen hebben wij indertijd vermeld. Het bestond uit de inwerking van fluorwaterstofdampen op een oplossing van natrium-aluminaat, die door een injecteur in kringloop werd gehouden; er precipiteerde dan een kristalmeel van kryolieth. Ref.).

Zeer veel fluorverbindingen worden als antisepticum gebruikt. Zoo dient ammonium-bifluoride (NH₄F.HF.), evenals vrij fluorwaterstof bij de gistbereiding voor het weren van boter- en azijnzuurbacteriën, daar de giscellen zich vrij snel kunnen aanpassen. Aluminium-bifluoride wordt tevens als desinfectiemiddel gebruikt in brouwerijen en destilleerderijen, voornamelijk in buisleidingen en kuipen.

Antimoon-natriumfluoride (SbF₃.NaF) is in de laatste jaren in toenemende mate in gebruik genomen inplaats van braakwijnsteen als bijt middel in de ververij, daar het goedkooper is dan braakwijnsteen en in water oplosbaar is. Oorspronkelijk kwam het uit Duitsland als „antimoonzout”; in Engeland wordt het ook gefabriceerd en verkocht onder den naam „fluoremetic”. Chroomfluoride (Cr₂F₆.8H₂O) wordt gebruikt als bijtmiddel voor wol, voor het zwart verven met blauwhout; inplaats van chromacetaat vindt het ook wel in de katoendrukkerij toepassing. Verschillende fluoriden (o.a. van ammonium en kalium) worden gebruikt bij het maken van matglas. Natriumfluoride is van alle het belangrijkste; vooral dient het voor het impregneeren van hout, dikwijls gemengd met sublimaat. Ook wordt het (als desinfectiemiddel) in z.g. koude lijm d.i. caseïne lijm gebruikt. Voor het zuiveren van water schijnt fluornatrium eenige voordeelen boven natriumfosfaat te bezitten. Lood is zeer goed oplosbaar in kiezelfluorwaterstofzuur en kan daaruit door electrolyse gemakkelijk worden neergeslagen. In den oorlog heeft men daarvan gebruik gemaakt om speciale kwaliteiten lood te maken (het lood werd in dien vorm door raffinage uit ertsen in Britsch Columbië gewonnen). In Frankrijk wordt een mengsel van zink- en magnesium-silicofluoride gebruikt onder den naam „fluat” voor het impregneeren van steen en het harden van cement.

Volgens een patent van Edwards van de Rubber Growers' Ass. wordt kiezelfluornatrium aanbevolen voor het coaguleeren van latex.

* * *

Nieuwe bereidingswijzen voor natriumthiosulfaat.

Deze stof wordt in vrij groote hoeveelheden gebruikt, voornamelijk in de fotografie. Gewoonlijk bereidt men ze uit zwavelcalciumresten van de Leblanc-sodafabrieken, die echter meer en meer verdwijnen, zoodat men niet zeker is, dat er in de toekomst voldoende hoeveelheden zwavelcalcium verkrijgbaar zullen zijn.

Uitgaande van het bekende experiment uit de elementaire scheikunde-leerboeken, volgens welk thiosulfaat te maken is door een oplossing van natriumsulfiet met zwavel te verwarmen, trachten Hargreaves en Dunningham deze reactie op groote schaal toe te passen. (In de Manchester Sectie van de „Soc. of Chem. Industry” hield Dunningham op 2 Febr. er een lezing over). Na een onderzoek over de oplosbaarheidskrommen van de diverse verbindingen, kwamen zij tot de conclusie, dat een oplossing met 54.5% thiosulfaat bij afkoeling kristallen van een zuiver pentahydraat oplevert. De reactie duurt echter ± 35 uur om volledig te verlopen; de onderzoekers trachten nu de snelheid te verhoogen door beide zouten in overmaat te nemen d.w.z. heet water in een reactievat door een mengsel van vast sulfiet en zwavel te laten druppelen. Na passeeren van een filterpers komt de oplossing, die juist 54.5% thio bevat met een temperatuur van 80° in de kristalliseerbakken.

Een tweede procédé gaat uit van soda en zwavel in water gemengd, waardoorheen zwaveldioxyde gevoerd wordt. Om schuimvorming door CO₂-ontwikkeling zooveel mogelijk tegen te gaan, leiden zij de gassen met de vloeistof van boven naar beneden door een toren met tusschenschotten. De reactie verloopt snel en onder aan den toren bevindt zich een, door Hargreaves uitgevonden „schuimdooder”, bestaande uit een aantal onregelmatig geperforeerde evenwijdige platen die op een as zitten en snel ronddraaien. Het schuim wordt daar stuk geslagen en de vloeistof passeert filterpersen, eventueel van schuimdooders voorzien. Volgens Dunningham verkrijgt men 99.9% zuivere thio tegen

niet te hoogen prijs. Reeds meerdere jaren worden deze procédés toegepast, het laatste na den wapenstilstand, toen er geen natriumsulfiet verkrijgbaar was, bij de „Electro Bleach and Byproducts Cy”.

* * *

De Fransche productie van wijnsteen en wijnsteenzuur.

Volgens „Commerce Reports” van 15 Jan. wordt de jaarlijksche productie van wijnsteen in Zuid-Frankrijk en Noord-Afrika op 10.000 ton geechat. De dikte der laag wijnsteenkristallen aan de wanden der wijnvaten neemt jaarlijks met ongeveer 1 mm. toe. Na twee tot drie jaar gewoonlijk worden de kristallen, die 75% kaliumbitartraat bevatten van de wanden afgeschraapt. De wijnboeren pogen dan in de jaren van lage wijnprijzen hun inkomen door den verkoop van wijnsteen te verhoogen en dan kunnen tot 12.000 ton aangeboden worden; in goede jaren daalt echter het aanbod vaak tot 8000 ton. Hoe hooger het alcoholgehalte, des te minder wijnsteen zet zich af, zoodat de gewone roode wijnen met 9° alcohol (dit slaat op s.g., niet op alcoholgehalte) meer wijnsteen geven dan de meer alcohol bevattende wijnen van 12°—20°.

De Fransche wijnoogst was in 1922 zeer overvloedig, waardoor de prijzen van 110—120 frs. in Nov. 1921 zijn gedaald tot 50 frs. per H.L. voor 9° gewonen wijn.

Van het aanbod van 10.000 ton wijnsteen gaan 4000 ton naar twee groote firma's te New-York (en 1200 ton naar andere koopers), 2000 ton naar Engeland, 800 ton naar Duitschland en 2000 ton verbruikt Frankrijk zelf. Vele groote Amerikaanse bakpoederfabrieken vervangen den wijnsteen in hun product door aluin, terwijl andere in de Ver. Staten en in Engeland de wijnsteen door wijnsteenzuur vervangen.

Jaarlijks worden in Zuid-Frankrijk en Algiers nog 15.000 ton wijngist („lit de vin” of droesem) verkregen, die zich op den bodem der vaten verzamelt en 18—20% wijnsteen bevat. Behalve de 3000 ton, die tot nog toe in Frankrijk werden verwerkt, worden nu nog 4000 ton door een fabriek te Montpellier van een Amerikaanse firma verwerkt. Ruim 2000 ton gaan naar Duitschland, de rest wordt weggeworpen.

De volgende statistiek geeft den invoer van kaliumbitartraat en wijnsteenzuur gedurende de eerste tien maanden der drie laatste jaren weer:

	Januari tot October.		
	1920	1921	1922
	tonnen	tonnen	tonnen
Kaliumbitartraat . . .	8441	4641	7073
naar Ver. Staten . . .	2414	640	1197
„ Engeland . . .	4673	1655	3168
„ Duitschland . . .	1354	2346	278
„ Italië . . .			482
„ Nederland . . .			621
„ andere landen . . .			1277
Wijnsteenzuur . . .	633	343	422

Voor Engeland en Amerika geeft deze statistiek de verhouding verkeerd weer, daar zeer veel over Engeland (Liverpool) naar de Ver. Staten gaat.

PERSONALIA, ENZ.

Prof. Dr. A. F. Holleman is door de Société chimique de France in haar vergadering van 13 April benoemd tot membre d'honneur.

* * *

Prof. Dr. H. R. Kruyt zal in den loop dezer maand eenige lezingen houden aan de Universiteiten van Londen, Edinburg en Aberdeen.

* * *

Bij de herdenking in Frankrijk (25—28 Mei) van den honderd-jarigen geboortedag van Louis Pasteur zal de Universiteit te Leiden worden vertegenwoordigd door den rector magnificus, Prof. Dr. L. van Itallie en door Prof. Dr. D. A. de Jong.

* * *

In de buitengewone vergadering der Philosophische Faculteit der Leidsche Studenten met medewerking van de leerstoel voor paedagogiek, op 3 Mei 1923 in de leeskamer Bosscha te Leiden, heeft Prof. Dr. Georg Kerschensteiner, München, gesproken over: „Wesen und Wert des naturwissenschaftlichen Unterrichts”.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het kandidaats-examen wis- en natuurkunde F de Heer J. B. van der Lek.

* * *

Aan den keuringsdienst van waren te Rotterdam worden, wegens uitbreiding sollicitanten opgeroepen voor de betrekking van scheikundige-bacterioloog (salaris f 4100—f 6300). Schriftelijke sollicitaties vóór 6 Mei in te dienen bij den Directeur Dr. J. D. Jansen.

* * *

De vierde jaarlijksche sessie van de Internationale Universiteit zal, dit jaar, van 27 Augustus tot 8 September, in het Palais Mondial te Brussel worden gehouden. Deze sessie zal hoofdzakelijk gewijd zijn aan de studie van de intellectueele, oeconomische en politieke aspecten van het internationaal herstel. De Volkenbond, het Internationaal Arbeidsbureau en de Unie van Vereenigingen voor den Volkenbond verleen hun medewerking en zegden hun steun toe. Bij de Internationale Universiteit zijn reeds 18 nationale universiteiten, 23 internationale vereenigingen en 347 professoren uit 23 landen aangesloten.

(N. R. Ct.)

* * *

Bibliographie en referaatwezen.

De commissie voor de intellectueele samenwerking van den Volkenbond heeft een subcommissie voor bibliographie ingesteld, welke in haar jongstleden vergadering van 17 Maart te Brussel verschillende wenschen en besluiten heeft geformuleerd. Alvorens tot een definitieve formulering harer conclusies over te gaan, heeft de commissie zich tot verschillende nationale organisaties gewend, om het oordeel van deze te vernemen. Voor Nederland heeft zij zich gericht tot het Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur (gevestigd te 's Gravenhage, Carel van Bylandtlaan 30), welke instelling op haar beurt het oordeel van belanghebbenden en belangstellenden zou willen vernemen over de volgende punten, die betrekking hebben op het referaatwezen:

1e. Referaten van wetenschappelijke publicaties dienen, met het oog op latere centralisatie in referaten-tijdschriften, te worden vervaardigd in elk land door nationale organisaties, welke een onderdeel uitmaken van internationale vereenigingen of instellingen voor iedere bijzondere groep van wetenschappen.

2e. Elk land dient de referaten te verschaffen in een der talen, welke in het internationale verkeer gebruikelijk zijn, zulks zonder te prejudicieeren op eventueele referaten, welke in de nationale taal verschijnen.

3e. Alle referaten, welke op eenzelfde wetenschap betrekking hebben, dienen zooveel mogelijk te worden samengebracht in éénzelfde publicatie voor éénzelfde land of groep van landen, waarbij in het oog dient te worden gehouden, dat het wenschelijk is op den duur tot een centraal internationaal referaten-orgaan voor elken tak van wetenschap te geraken.

4e. Behalve deze publicaties dienen de referaten op kaarten gedrukt of zoodanig gedrukt te worden, dat zij op kaarten kunnen worden geplakt, ten einde de centralisatie, het raadplegen en de uitwisseling te vergemakkelijken.

5e. Ten einde het referaatwezen te vergemakkelijken, is een internationaal accoord wenschelijk, volgens hetwelk de schrijver der artikelen, de redacteuren en uitgevers der tijdschriften zich bereid verklaren de artikelen door een korte samenvatting te laten voorafgaan (synopsis) en door een kort overzicht van de verkregen uitkomsten te laten volgen (conclusie), zooals reeds door verscheidene tijdschriften in toepassing is gebracht (hier te lande door het „Recueil des travaux chimiques des Pays Bas” en door „Physica”).

6e. Een verzoek dient te worden gericht tot de leiders van belangrijke wetenschappelijke publicaties, om hun uitgaven zooveel mogelijk in afzonderlijk gebonden speciale deelen te doen verschijnen, ten einde een zoo practisch en zoo groot mogelijke verspreiding van de publicaties voor elk speciaal onderdeel van wetenschap te verkrijgen. De bibliographische sub-commissie van de Volkenbonds-commissie voor de intellectueele samenwerking is van oordeel, dat, om de genoemde beginselen te verwezenlijken, conferenties noodzakelijk zijn van de betrokken organisaties, in het bijzonder van vertegenwoordigers der wetenschappelijke tijdschriften, die referaten publicceeren.

De sub-commissie stelt voor, reeds thans maatregelen te treffen voor het beleggen van twee van dergelijke conferenties: een op het gebied der natuurkunde en der physische chemie en een andere op het gebied der klassieke philologie.

INGEKOMEN VERHANDELINGEN.

Voor het Chem. Weekblad:

Voor het Rec. trav. chim.:

- J. J. B. Deuss, Note sur le tannin du thé.
P. J. Montagne, Ueber die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Ketone (Achte Mitteilung).

Voor het Chem. Weekbl.:

- H. Brereton Baker, Water as a Catalyst.
R. T. A. Mees, Bijdrage tot een theorie der waschwerking van zeep.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- C. P. van Hoek, Het beitsen, politoeren, wassen en vernissen, derde druk; Ahrend, Amsterdam, 1922, 55 blz.
M. Weiss, Neuere Harnuntersuchungsmethoden und ihre klinische Bedeutung; Springer, Berlin, 1922, 37 blz.
N. F. Belaiew, Crystallisation of Metals; University Press, London, 1923, 143 blz.
G. N. Lewis and M. Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances; Mac Graw-Hill, London, 1923, 653 blz.
J. Rippel, Grundlinien der Chemie für Oberrealschulen, I, II; Deuticke, Wien, 1922, 492 blz.
J. Rippel, Anorganische Chemie für Realgymnasien, 2. Aufl.; Wien, 1922, 209 blz.
J. Watson, Cements and Artificial Stones; Heffer, Cambridge, 1922, 131 blz.
O. Nolte, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse; Borntraeger, Berlin, 1922, 41 blz.
F. Urban, Das Buch des Konditors; 2. Aufl.; Hartleben, Wien, 1922, 285 blz.
R. A. Hadfield, The Work and Position of the Metallurgical Chemist; Griffin, London, 1921, 97 blz.
H. S. Carslaw, Introduction to the Mathematical Theory of the Conduction of Heat in Solids, Second Edition; Macmillan, London, 1921, 268 blz.
G. H. Gulliver, Metallic Alloys, Fourth Edition; Griffin, London, 1921, 439 blz.
D. de Loos, Handleiding bij de practische oefeningen in de scheikunde, elfde druk; van Doesburgh, Leiden, 1923, 61 blz.
P. J. Haler and A. H. Stuart, A Second Course in Engineering Science; Clive, London, 1922, 250 blz.
W. R. Needham, Pattern-Making; Blackie, London, 1921, 111 blz.
C. Ellis, Synthetic Resins and Their Plastics; Chemical Catalog Company, New-York, 1923, 514 blz.
Official Directory of Members of the Association of British Chemical Manufacturers. 1923.

ONTVANGEN BROCHURES, ENZ.

(beschikbaar voor belangstellenden).

Van Dillen, Uitkomsten van de enquête over sheetbereiding; Coblenz, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Bournonite and Pyzargyrite; Neville, Preparation and Properties of Pure Iron Alloys; Rawdon, Structure of Martensitic Carbon Steels; Rosa, Theory, Construction and Use of the Photometric Integrating Sphere; French, Effect of Temperature on the Tensile Properties of Low-Carbon Steel; Jaarverslag v. h. kaasconrolestation Noord-Holland, 1922; Jaarverslag v. h. boterconrolestation Noord-Holland, 1922.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

D. te D. De onderwijsbevoegdheid der scheikundige ingenieurs is geregeld bij art. 129 der Hooger-Onderwijswet. Krachtens dat artikel zijn alle ingenieurs bevoegd middelbaar onderwijs te geven in de technische wetenschappen, waarin zij ter verkrijging van hun diploma examen hebben afgelegd. De interpretatie van dat artikel heeft wel eens moeilijkheden gegeven. Zijn alleen die vakken bedoeld, waarin examen is afgelegd bij het ingenieurs-examen of ook bij het propaedeutisch en candidaatsexamen? Het ingenieursexamen omvat alleen scheikunde en scheikundige technologie.

In den regel wordt echter een scheikundig ingenieur ook bevoegd geacht voor natuurkunde; bovendien ook wel voor: wiskunde, mechanica en rechtlijnig teekenen.

Ervaringen in deze van scheik. ingenieurs zullen wij gaarne hier vermelden.

B. te D. Het Amerikaansche tijdschrift „Chemical Age” is in het bezit van Prof. Ernst Cohen en Prof. Hondius Boldingh, het Engelsche van denzelfden naam in dat van den hoofdredacteur.

Hun, die bereid mochten zijn, een overzicht te schrijven over de nieuwste uitkomsten op het gebied van eenig onderdeel der chemie, wordt verzocht over onderwerp, omvang en honorarium in overleg te treden met den hoofdredacteur.

Geheel persklaar ontvangen handschriften worden dadelijk naar de drukkerij gezonden en worden zoo spoedig mogelijk geplaatst. De andere, vooral die welke veel redactiewerk eischen, blijven liggen, totdat tijd wordt gevonden om hen persklaar te maken.

Vacatures. Men wordt dringend verzocht advertenties en andere mededeelingen in zake vacatures op chemisch en verwant gebied uit te knippen en aan den hoofdredacteur te zenden ter opneming in de rubriek Personalialia, enz.

Inzenders van verhandelingen, boekbesprekingen, enz. wordt verzocht, op de handschriften steeds hun naam en volledig adres te plaatsen. Ook boekbesprekingen dienen voluit ondertekend te zijn.

VERBETERING.

Op blz. 19 toe te voegen aan de bespreking van „K. A. Hofman, Lehrb. d. anorgan. Chem.": Friedr. Vieweg & Sohn A. G., Braunschweig.

Den recensenten wordt dringend verzocht in hun besprekingen steeds naam en adres van den uitgever te vermelden.

VRAAG EN AANBOD.

De opneming in deze rubriek geschiedt gratis. Bij elk antwoord dient echter porto voor doorzending aan aanbieder of aanvrager te worden ingesloten. Correspondentie over elk tijdschrift, boek, enz. op een afzonderlijk stukje papier te plaatsen en te richten tot den hoofdredacteur.

Ter overneming gevraagd:

P. Duhem, Etudes sur Léonard de Vinci, ceux qu'il a lus et ceux qui l'ont lu, 3 séries.

J. Am. Chem. Soc. 1915, 1916, 1917 en 1918.

J. H. van 't Hoff, La chimie dans l'espace, Rotterdam, Bazendijk, 1875.

Gedenkboek aangeboden aan H. Kamerlingh Onnes, 1904.

Ter overneming aangeboden:

De Ingenieur 1886—1916 geb., 1917 in afl., register tot 1905. Kolloidchem. Beihefte, deel 16, in 2 afl.

Chem. Weekbl. 1—18, geb., 19 in afl.

Chem.-Ztg. 1921 en 1922 in afl.

Ostwald, Grundlinien der anorg. Chem. 1919, 4. Aufl., geb.

Treadwell, Lehrb. der anal. Chem. II: Quant. Anal., 1919, geb.

Behrens-Kley, Mikrochem. Analyse, 3. Aufl., I, m. Tabellen.

Jaeger, Elementen en atomen, eens en thans.

H. & W. Biltz, Uebungsbeispiele der unorg. Experimentalchemie 1907, geb.

Kolloid-Zeitschr. 9, 10 en 11, geb.

Chem. Ztg. 1920 (Nos. 109 en 110 ontbr.), met reg. en de 12 nummers Naturw. Umschau; 1921, Nos. 1—39, met 3 nummers Umschau.

Chem. Weekblad 1918, 1919 en 1922 in afl., met reg.

Chem. Jaarb. 1920, 3 deelen.

Polytechn. Weekblad 1920, met reg.

Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, I en II, 7. Aufl., 1922.

Leitz-microscoop (oud-model), oculair 1 en 3, obj. 3 en 7, met kist.